

NITRIFICACIÓN EN REACTORES BIOPELÍCULA DE MEMBRANA TUBULAR PERMEABLE A GASES

Judith Molina, Antonio Yáñez, Alfredo Jácome y Joaquín Suárez

Grupo de Ingeniería del Agua y del Medio Ambiente
Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, Universidade da Coruña
Campus de Elviña, s/n, 15071 Coruña
ajacome@udc.es

Resumo: En este trabajo un reactor biopelícula de membrana tubular micro-porosa de polipropileno aireada ha sido desarrollado para la nitrificación de un agua residual sintética. El reactor ha sido explotado en régimen transitorio y sin presurizar las membranas. El proceso es viable sin presurizar las membranas debido a la auto-aireación de la biopelícula. Sin embargo, sino se renueva la atmósfera interna de las membranas, cuando se ha desarrollado la biopelícula, la nitrificación solo es parcial produciéndose una acumulación de nitrito. Los resultados muestran que la capacidad de aireación de las membranas limpias está condicionada por el espesor de la capa líquida de difusión adyacente a las membranas. Cuando la velocidad del fluido es nula, el coeficiente de transferencia de oxígeno, KL, tiene un valor medio de 0,27 m/d; siendo la correspondiente transferencia máxima de oxígeno de 2,39 g/m²/d y la nitrificación inherente de 0,53 g N/m²/d. La producción de fangos fue nula. Finalmente, el desarrollo de la biopelícula no produjo un incremento significativo en la transferencia de oxígeno a través de las membranas.

INTRODUCCIÓN

Los reactores biopelícula de membrana aireada permeable a gases ("MABR", siglas en inglés de Membrane Aerated Biofilm Reactor) han demostrado ser un proceso viable para la eliminación simultánea de materia orgánica y nitrógeno de las aguas residuales. Las configuraciones de las membranas utilizadas comprenden: membranas planas, membranas de fibra hueca y membranas tubulares. Las membranas pueden ser micro-porosas (de politetrafluoretileno, polipropileno, polivinilideno, etc.) y no porosas (generalmente de silicona).

En los MABR la adherencia de las bacterias a la superficie de la membrana provoca la formación de una biopelícula. El oxígeno pasa a través de la pared de la membrana y es utilizado por las bacterias para oxidar los contaminantes que, a su vez, penetran la biopelícula desde el seno del agua residual. El oxígeno no utilizado por la biopelícula difunde hacia el seno líquido.

En una biopelícula desarrollada sobre membrana permeable a gases pueden desarrollarse los ambientes requeridos, aerobio y anóxico, para la eliminación simultánea de materia orgánica y nitrógeno. Dependiendo de las fuentes dispo-

nibles de oxígeno se puede tener dos tipos de biopelícula en una membrana aireada: una con flujo uni-direccional de oxígeno a través de la membrana, en estos casos el agua es anóxica o se desoxigena (Timberlake *et al.*, 1988; Eguía, 1991; Vidart *et al.*, 1993; Hibiya *et al.*, 2003), y otra con flujo bi-direccional de oxígeno, a través de la membrana y desde el seno líquido (Jácome *et al.*, 2006).

En estudios precedentes con reactores biopelícula de membrana aireada en los que se realizó nitrificación/desnitrificación, la nitrificación fue perturbada por la demanda de oxígeno para la oxidación orgánica (Jácome, 1999). En general, por ser de más rápido crecimiento, las bacterias heterotrofas consumieron preferentemente el oxígeno disponible. Así, la nitrificación quedó a expensas de las "sobras" de oxígeno que dejaba la oxidación heterotrofa. Además, como consecuencia de la elevada carga orgánica aplicada para arrancar los reactores, las bacterias heterotrofas colonizaron preferentemente la membrana, con lo cual, además de por oxígeno, las nitrificantes tuvieron que competir por un espacio sobre la superficie de la membrana, en clara desventaja por ser de lento crecimiento. A esto hay que añadir que la producción de biomasa nitrifi-

ficante es reducida, sobre todo si se emplea aire como fuente de oxígeno. Por ejemplo, Terada *et al.* (2006) desarrollaron una biopelícula nitrificante con aire a presión (23 kPa) en un reactor de membrana micro-porosa y obtuvieron como densidad superficial de 2.83-5.39 g biomasa/m², mientras que una biopelícula mixta en procesos como biodiscos puede alcanzar 40-50 g/m².

Un fenómeno observado por varios autores es que la transferencia de oxígeno a través de membranas permeables a gases puede mejorar con el desarrollo de una biopelícula, ya sea mixta de nitrificación-desnitrificación (Osa *et al.*, 1997; Jácome *et al.*, 2006; Hu *et al.*, 2008) o nitrificante exclusivamente (Suzuki *et al.*, 1993; Brindle *et al.*, 1998; Shanahan *et al.*, 2006). Los autores mencionados coinciden en señalar que la mejora de la transferencia de oxígeno a través de una membrana debido al desarrollo de una biopelícula es un fenómeno irregular afectado por la hidráulica del proceso y las características de la biopelícula como su espesor o concentración, señalando que cuando la acumulación de biopelícula llega a ser excesiva se produciría una pérdida de eficiencia en la transferencia de oxígeno. Según Walter *et al.* (2005) en biopelículas de nitrificación - desnitrificación el espesor de la capa nitrificante puede llegar a 400-600 μm .

En este trabajo, que forma parte de una investigación más amplia, el objetivo fue el desarrollo y evaluación del funcionamiento de una biopelícula nitrificante terciaria en un reactor de membrana tubular aireada, para lo cual se estimuló su desarrollo exclusivo utilizando un sustrato sintético basado en amonio y procurando que toda la biopelícula fuese aerobia mediante flujo uni-direccional o bi-direccional de oxígeno. Una siguiente fase de la investigación consistirá en aportar materia orgánica para el desarrollo superpuesto de una capa de bacterias heterótrofas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Reactor biopelícula de membrana aireada sumergida

El tanque (Figura 1) se construyó en chapa de aluminio de 3 mm, planta de 44,5 × 44,5 cm, altura total de 102,6 cm, con fondo tronco-piramidal invertido con una base menor de 30 cm y un tirante de 12,6 cm. El volumen útil de agua en el reactor con las membranas limpias fue de 136,15 litros. Descontando el volumen del fondo tronco-piramidal (12,32 litros), no relleno de membranas, resulta un volumen útil de agua de 123,83 litros.



Figura 1. Tanque del reactor (izda.) y módulo de membranas tubulares antes del montaje (dcha.)

El módulo soporte (Figura 1) consiste de 294 membranas tubulares Accurel®, cuyas características se describen en la Tabla 1. El módulo se compone de 19 filas de membranas tubulares, distribuidas alternativamente en 10 filas de 15 membranas y 9 de 16 membranas. La longitud de cada membrana tubular es de 39 cm. La superficie de membrana disponible es de 30.978,49 cm². La estructura del módulo es de tubo de PVC de 20 mm. El calado de diseño de la parte prismática del tanque es de 69 cm. La superficie específica de membrana teniendo en cuenta el volumen útil resulta de 25 m²/m³.

Material	Polipropileno
Tamaño nominal del poro	0,2 μm
Tamaño máximo del poro	≤ 0,65 μm
Punto de burbuja	≥ 1,07 bar
Espesor medio	1550 μm
Diámetro interno medio	5500 μm

Tabla 1. Principales características de la membrana tubular Accurel®PP modelo V8/2

Siembra del reactor

El procedimiento de arranque del reactor de membrana aireada consistió en llenar el tanque con agua potable de clorada, para después añadir 16g de NH₄Cl, 60g de HCO₃Na y 20 litros de cultivo de nitrificantes. Después de mezclar, la concentración inicial de amonio fue de 38 mg N/L.

El reactor se inoculó con un cultivo de nitrificantes para conseguir un recubrimiento inicial (colonización) de las membranas tubulares con una biopelícula de estas bacterias. Otros investigadores (Suzuki *et al.*, 1993, 2000; Terada *et al.*, 2003) observaron que colonizar las membranas con bacterias nitrificantes facilita posteriormente la oxidación conjunta de materia orgánica y amonio, ya que se limita el desplazamiento de las nitrificantes por las bacterias heterótrofas. Las nitrificantes tienen menor velocidad específica de crecimiento que las heterótrofas, por lo que se encuentran en desventaja para colonizar las membranas, a menos que, se reduzca o elimine el suministro de materia orgánica.

La cepa de nitrificantes utilizada para la siembra del reactor se desarrolló durante varios meses en forma de un cultivo batch en suspensión. Diariamente, de lunes a viernes, se alimentaba el cultivo de nitrificantes con una dosis de cloruro de amonio (NH₄Cl) como fuente de nitrógeno, acompañado de una dosis de bicarbonato de sodio (HCO₃Na) como fuente de carbono inorgánico. El tiempo de retención celular medio empleado para este cultivo batch fue

de 10 días.

Explotación y control del reactor

El reactor de membrana se explotó en régimen transitorio o por cargas (*batch*). La primera fase de la experimentación duró 44 días. Durante esta fase el reactor nunca fue vaciado. Los primeros 10-12 días se dedicaron al desarrollo de la biopelícula. Cuando el amonio y la alcalinidad eran consumidos por la biocenosis se reponía estos sustratos en el reactor. Hasta el día 36 de esta fase no se empleó aire artificial para renovar la atmósfera interior de las membranas, el llamado "lumen". En esta fase se trabajó con una carga de amonio máxima de aproximadamente 40 mg/L.

En una segunda fase experimental, que duró 45 días, el reactor se explotó mediante el sistema de llenado - vaciado. En esta fase se ensayaron 3 cargas de amonio: 30, 60, y 90 mg N/L, aproximadamente. Las cargas de 30 y 60 mg N/L se ensayaron por triplicado y con flujo bi-direccional de oxígeno, desde el seno líquido y a través de las membranas. La carga de 90 mg N/L se ensayó por duplicado con flujo uni-direccional de oxígeno, solo a través de las membranas. En cada experimento se llenaba el reactor con agua potable de clorada y desoxigenada con las dosis prefijadas de cloruro de amonio, alcalinidad y otros micro-nutrientes. La desoxigenación del agua era parcial (flujo bi-direccional de oxígeno) o total (flujo uni-direccional de oxígeno). Esta segunda fase experimental se realizó con permanente aireación artificial de las membranas, utilizando un difusor cerámico, del tipo utilizado en peceras, que suministró un caudal de aire de 8 L/min. El volumen total a renovar (sumatoria de los volúmenes interiores de las membranas tubulares y de los tubos de PVC) era de 7,4 litros. Así, en menos de 1 minuto la atmósfera interior quedaba completamente renovada y la presión parcial de oxígeno se mantenía estable en 0,2 atmósferas.

El control del reactor se realizó mediante el análisis de una muestra diaria. Antes de la toma de muestra se homogeneizaba el contenido del tanque efectuando recirculación interna durante 30 minutos con una bomba peristáltica. Para medir amonio y nitrato se emplearon los métodos de cubeta-test Dr. Lange (LCK 302, LCK 303, LCK 339). La alcalinidad, conductividad, pH, turbidez y nitrito se analizaron con métodos normalizados (APHA-AWWA-WPCF, 1992). El oxígeno disuelto se midió con electrodo luminiscente (Modelo LDO, Hach, USA).

Determinación de la carga superficial eliminada de amonio

La carga superficial eliminada de amonio, CNE , se estimó mediante:

$$CNE = \frac{V(S_i - S_{i-1})}{t A_M} \quad (1)$$

donde CNE es la carga eliminada superficial de amonio ($\text{g N/m}^2/\text{d}$), S_i la concentración actual de amonio (mg N/L), S_{i-1} la concentración anterior de amonio (mg N/L), V el volumen útil del reactor (m^3), t el tiempo transcurrido entre las mediciones de S_i y S_{i-1} (día) y A_M el área superficial de membrana tubular (m^2).

Determinación del flujo de oxígeno a través de la membrana limpia

En membranas micro-porosas, si la presión del aire se mantiene por debajo del punto de burbuja, el transporte de oxígeno tiene lugar por difusión a través del sistema poroso de la membrana. Ya que las membranas son hidrófobas sus poros se llenan de aire. El oxígeno se transporta a través de la membrana por difusión gas-gas, la cual es 4 órdenes de magnitud más rápida que la difusión en fase líquida. La resistencia a la transferencia de materia debido a la membrana se considera pequeña comparada con la de la capa líquida de difusión adyacente a la membrana (Côté *et al.*, 1989; Casey *et al.*, 1999). Así, la transferencia de oxígeno puede representarse mediante:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{\xi A_M}{V} K_L (C_S - C) \quad (2)$$

donde C es la concentración de OD en el seno del agua (M L^{-3}), C_S la concentración de OD a saturación en equilibrio con la presión parcial de oxígeno (M L^{-3}), A_M el área geométrica de contacto entre las membranas y el agua (L^2), V el volumen de agua (L^3), t el tiempo (T), K_L el coeficiente de transferencia de oxígeno (L T^{-1}) y ξ la fracción de huecos en la superficie de la membrana (adimensional).

El área efectiva de transferencia corresponde a los poros superficiales de las membranas que es donde está inmovilizada la interfase gas-líquido. En el caso de las membranas "Accurel" la porosidad varía de 70 a 75 por ciento. La integración de la ec.(2) produce:

$$\ln(C_S - C_{(t)}) = \ln(C_S - C_{(0)}) - \frac{\xi A_M}{V} K_L t \quad (3)$$

donde, $C_{(0)}$ y $C_{(t)}$ son las concentraciones de oxígeno disuelto en el seno del agua que corres-

ponden a los instantes $t = 0$ y $t = t$, respectivamente. La capacidad de oxigenación de las membranas queda determinada por el valor del coeficiente de transferencia.

Para la determinación de la capacidad de aireación del módulo de membranas tubulares se construyó un pequeño modelo a escala de laboratorio con una configuración similar al prototipo experimental (Figura 2). El volumen útil del modelo reducido fue de 18,42 litros, la superficie de membrana fue de 2.720,68 cm^2 y se adoptó $\xi = 0,75$. La superficie específica de membrana del módulo reducido resultó de $15 \text{ m}^2/\text{m}^3$. El procedimiento usado para medir K_L consistió en la aireación en régimen transitorio de agua potable previamente desoxigenada con sulfito de sodio.

Se realizaron 3 tipologías de ensayos de aireación: 1) aireación pasiva, es decir sin airear artificialmente, con el fluido en movimiento mediante recirculación interna (3 ensayos); 2) con aireación artificial y con recirculación interna del fluido (5 ensayos), y 3) con aireación artificial y sin recirculación interna del fluido (velocidad nula) (5 ensayos). Todos los ensayos se realizaron con los extremos de las membranas tubulares abiertos y expuestos a la atmósfera. De modo que, la aireación artificial, en su caso, solo sirvió para mantener renovada la atmósfera al interior de las membranas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Determinación del coeficiente de transferencia de oxígeno a través de las membranas limpias

Los resultados de los repetidos ensayos de aireación presentaron baja dispersión. Esto permite calcular un coeficiente K_L promedio para cada caso (Tabla 2).

En la Tabla 2, $J_{O_2, \max}$ es el flujo máximo de oxígeno a través de las membranas, $r_{N, \max}$ sería la correspondiente tasa máxima de nitrificación alcanzable suponiendo un consumo de oxígeno de 4.5 mg por mg de N-amoniaco.

La transferencia de oxígeno más baja se da cuando la velocidad del agua es nula. La velocidad del fluido determina el espesor de la capa líquida estática adyacente a la membrana, que es donde se produce la mayor resistencia a la transferencia de materia. En un flujo difusivo K_L y el espesor de la capa líquida adyacente a la membrana, L , se relacionan mediante:

$$K_L = \frac{D_{O_2}}{L} \quad (4)$$



Figura 2. Imagen del reactor de membrana tubular a escala de laboratorio utilizado en los ensayos de aireación

Tipo de ensayo	Velocidad fluido (cm/min)	Temp. media (°C)	$K_L a$ (día ⁻¹)	K_L (m/día)	$J_{O_2, \max}$ (g O ₂ /m ² /d)	$r_{N, \max}$ (g N/m ² /d)
Membrana pasiva	3,48	20,5	6,77±0,58	0,61±0,05	5,78	1,28
Membrana aireada	5,88	20,1	8,21±0,43	0,75±0,04	6,70	1,49
Membrana aireada	0,00	20,6	3,02±0,72	0,27±0,07	2,39	0,53

Tabla 2. Resultados de los ensayos de aireación

donde, D_{O_2} es la difusividad de oxígeno en agua que a 20 °C es igual a 2×10^{-4} m²/d. El valor de L depende de la energía de mezcla. Con aireación pasiva y una velocidad de fluido de 3,48 cm/min el valor de K_L resultó de 0,61 m/d, siendo el correspondiente valor de L de 328 μm (según la ec.(4)). Osa *et al.* (1997) también midieron la transferencia pasiva de oxígeno a través de membranas tubulares de polipropileno Accurel® de similares características en un reactor mezclado con agitador magnético con una superficie específica de 4 m²/m³ (1/4 de la superficie específica de membrana en nuestros ensayos de aireación) obteniendo un valor de $K_L = 2.24$ m/d, con lo que el correspondiente valor de L fue de 88 μm. Así, en un reactor de membrana aireada es más importante reducir al

mínimo el espesor de L para optimizar la transferencia de materia que incrementar la superficie específica de membrana.

No obstante, es necesaria la evaluación de la transferencia de oxígeno con el seno líquido no agitado, porque una vez desarrollada una biopelícula sobre la membrana se vuelve a tener una capa estática de agua, pero intersticial al interior de la biopelícula.

Por otra parte, con las membranas limpias y a presión atmosférica da lo mismo airear artificialmente o no, porque la concentración en equilibrio de oxígeno disuelto sólo dependerá de la temperatura. Sin embargo, es factible que con el desarrollo de una biopelícula activa la atmósfera interna de las membranas se enrarezca, y que la presión parcial de oxígeno se reduzca. En ese

caso, la renovación de la atmósfera interior mediante aireación sería una variable de explotación para mantener los rendimientos de un reactor biopelícula de membrana aireada o aireable.

Colonización de las membranas

La carga de arranque de aproximadamente 40 mg N-NH₄/L corresponde a la de un agua residual doméstica de concentración tendiendo a fuerte (Metcalf & Eddy, 1995). La siembra del reactor con el cultivo de bacterias nitrificantes produjo una rápida colonización de las membranas tubulares. Después de 24 horas se observó una coloración marrón ligera en la superficie de las membranas. Esta coloración fue más intensa en la parte superior (lomo) de las membranas, quizá debido a un efecto de decantación del cultivo en suspensión utilizado. Con el tiempo la parte inferior (panza) de las membranas también adquirió una tenue coloración marrón (Figura 3).

Al cabo de 10-12 días se observó que la biopelícula recubría homogéneamente las membranas. Este periodo de colonización es similar al observado por otros autores que también han trabajado con reactores biopelícula de membrana micro-porosa aireada para nitrificación (Brindle *et al.*, 1998). Sin embargo, Terada *et al.* (2003) sembraron un reactor biopelícula de membrana micro-porosa aireada con un cultivo

de nitrificantes; y la biopelícula se desarrolló en un plazo de 3 semanas dosificando una carga de 3.000 mg N-NH₄/L, que es superior en 2 órdenes de magnitud a la empleada en nuestro trabajo. Así, la velocidad de desarrollo de una biopelícula nitrificante es una variable que dependerá de varios factores y no únicamente de la carga inicial de amonio.

La colonización inicial condiciona el desarrollo de la biopelícula sobre el soporte. La Motta (1976) demostró que arrancar los reactores biopelícula con una carga orgánica elevada favorece una colonización homogénea de la biopelícula evitando que crezca en forma de parches.

Puesta en marcha del reactor en estado transitorio

La puesta en marcha del reactor se prolongó durante 44 días (Figura 4). Durante este periodo la reposición de amonio y alcalinidad en el sistema se realizó sin vaciado del reactor. Por lo tanto, la parte del amonio que se oxidaba se acumulaba en forma de nitrito y nitrato. Otra parte del amonio se utilizó en la síntesis de nuevo material celular (biopelícula) aunque el consumo de amonio para este último fin es bajo, pues las bacterias nitrificantes tienen escasa producción celular.



Figura 3. Imagen de las membranas tubulares micro-porosas recubiertas de biopelícula nitrificante

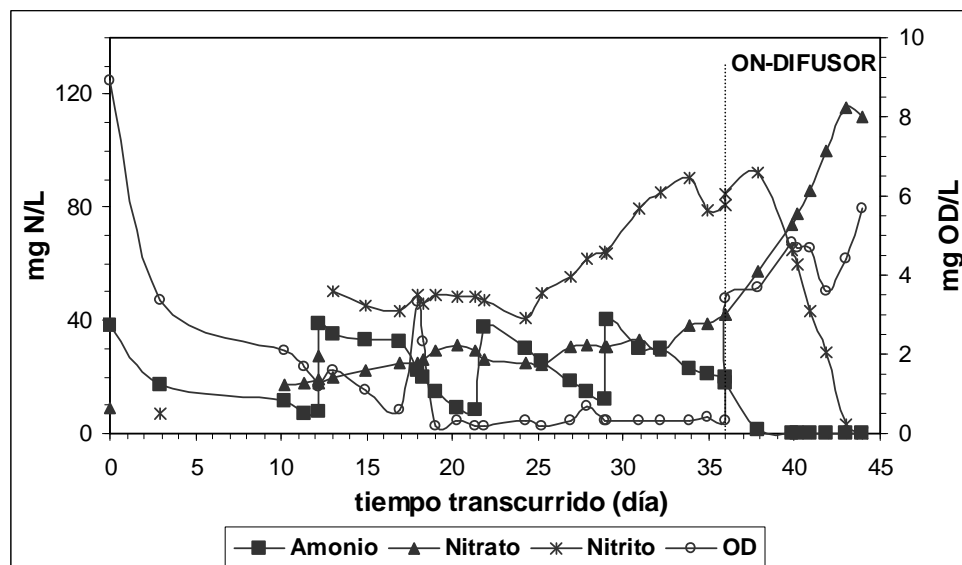


Figura 4. Evolución de los sustratos en el seno líquido durante la fase de arranque del reactor biopelícula. A los 36 días se puso a funcionar en continuo el difusor de aire

La aireación natural pasiva no fue suficiente para conseguir la oxidación completa del amonio a nitrato, sino que se produjo una oxidación parcial a nitrito. En el sistema se acumuló nitrito, llegando a alcanzar una concentración máxima de 90 mg/L (primer pico de nitrito, día 34, Figura 4). El día 36 se pone a funcionar en continuo el difusor de aire. Tras la renovación de la atmósfera interior de las membranas el sistema responde produciendo una inmediata y rápida oxidación hacia nitrato tanto del amonio remanente como del nitrito acumulado. También, se produjo un inmediato aumento de la concentración de OD en el seno líquido. Cuando los niveles de amonio y nitrito llegan a ser muy bajos, día 41, la demanda de oxígeno para nitrificación cae drásticamente y la aireación sirve solo para el aumento del nivel de OD en el seno líquido.

La demanda inicial de oxígeno, hasta el día 17, fue satisfecha tanto por el OD del seno líquido como por la transferencia de oxígeno a través de las membranas tubulares. Ese día 17, después de la toma de muestra, se puso momentáneamente en marcha el difusor de aire, razón por la cual se observa un incremento brusco en la concentración de OD, lo que demuestra que la biopelícula no presentaba todavía una resistencia significativa a la transferencia de oxígeno, por lo que el oxígeno no utilizado se disolvió en el seno líquido. Cuando se vuelve a apagar el difusor (día 18) se produce una recaída del nivel de OD en el seno líquido debido a la demanda para nitrificación. Desde el día 19 hasta el día 36, el nivel de OD en el seno líquido osciló entre 0,2

mg/L (un solo valor) y 0,7 mg/L (un solo valor), siendo 0,3 mg/L el valor que se repite con mayor frecuencia. Por lo tanto, durante este período la nitrificación, aunque parcial a nitrito, se debió a la auto-aireación de la biopelícula a través de la membrana. Este fenómeno de auto-aireación ya ha sido observado en biopelículas de nitrificación - desnitrificación desarrolladas sobre membranas micro-porosas aireables (Osa *et al.*, 1997; Jácome *et al.*, 2006).

Hasta el día 36 se produce una permanente acumulación de nitrito en el sistema que debe atribuirse a la baja disponibilidad de oxígeno tanto desde el lado del agua como desde las membranas micro-porosas por un enrarecimiento de su atmósfera interna. Según Bae *et al.* (2001) la acumulación de nitrito depende sensiblemente del pH, la temperatura y el nivel de OD del medio. Se han observado elevadas concentraciones de nitrito a pH 8-9, o a temperaturas de 30 °C, o con niveles de OD en torno a 1.5 mg/L. Las investigaciones sobre los efectos inhibitorios de los propios sustratos de la nitrificación, amonio y nitrito, han concluido que la inhibición se debe al amoníaco libre no ionizado (NH_3) y al ácido nitroso no ionizado (HNO_2) (Anthonisen *et al.*, 1976). Anthonisen *et al.* señalaron que la inhibición por nitrito se inicia a concentraciones de ácido nitroso no ionizado de 0.22 mg/L. A 20 °C, esta concentración se alcanzaría en una solución que contenga 200 mg/l de N-NO_2^- a pH 7, pero a pH 6 solo sería necesario 20 mg/L de N-NO_2^- . De igual forma, a pH 9 un nivel inhibitorio de 10 mg/L de NH_3 se pre-

sentaría en una solución que contenga 30 mg/L de nitrógeno amoniacal, pero a pH 7 se necesitaría aproximadamente 2.000 mg/L de nitrógeno amoniacal para formar dicha cantidad. Ya que en esta fase experimental de nuestro estudio la temperatura del agua osciló entre 14 y 18 °C, y el pH entre 6,86 y 7,76; la acumulación de nitrito observada solo pudo deberse a la baja disponibilidad de oxígeno tanto desde el "lumen" viciado como desde el seno líquido.

La prolongada acumulación de nitrito evidencia la viabilidad de estos reactores biopelícula de membrana aireable para la eliminación biológica de nitrógeno por la vía rápida (en inglés *shortcut biological nitrogen removal*, SBNR), pudiendo formar parte de procesos híbridos (biopelícula + biomasa en suspensión) que buscan nitrificar el amonio hasta nitrito y desnitrificar nitrito a nitrógeno gas. Chun *et al.* (2005) observaron que para conseguir una elevada acumulación de nitrito en estos procesos híbridos se requiere una concentración de OD menor o igual que 1.5

mg/L conjuntamente con una concentración de amoníaco libre de 10 a 20 mg/L. En nuestro trabajo se confirma la primera hipótesis de Chun *et al.*, es decir, que un bajo nivel de OD produce acumulación de nitrito, pero sin embargo no hizo falta los niveles de amoníaco libre señalados, puesto que la máxima concentración estimada de amoníaco libre fue de 1,15 mg/L.

Reactor en régimen transitorio con flujo bi-direccional de oxígeno hacia la biopelícula

En la Tabla 3 se presentan los resultados de los ensayos en régimen transitorio con flujo bi-direccional de oxígeno, es decir sin desoxigenar completamente el agua de llenado del reactor. Los ensayos (excepto el número 4) arrancan con un nivel de OD en el seno líquido entre 3 y 5,7 mg/L. La temperatura media del agua fue de 23,1 ± 2,4 °C. La repetición de los ensayos da resultados reproducibles, sin que se observen desviaciones significativas.

	pH	OD (mg/L)	Turbidez (UFT)	Cond. (μS/cm)	TAC(*) (mg/L)	N-NH ₄ (mg/L)	N-NO ₃ (mg/L)	N-NO ₂ (mg/L)	NT(**) (mg/L)
Ensayo 1	7,41	3,0	0,35	1929	262	28	0,7	0,93	28,9
	6,99	1,2	0,69	1874	176	14,9	9,0	4,83	28,7
	7,22	1,3	1,27	1899	140	9,79	13,9	5,66	29,4
	6,97	3,0	0,80	1874	112	2,22	21,1	3,2	26,5
Ensayo 2	7,56	4,1	0,66	2579	432	56,7	0,6	3,14	59,8
	7,36	1,6	0,68	2426	280	33,0	8,0	19,0	60,0
	6,93	1,8	0,70	2401	140	12,8	20,6	24,58	58,0
	6,75	2,2	0,75	2395	78	5,04	37,0	20,74	62,8
	6,62	3,0	0,76	2364	36	0,62	49,0	8,06	57,7
	6,41	4,7	0,18	2377	28	0,82	56,0	0,11	56,9
Ensayo 3	7,57	4,0	0,92	1599	420	62,2	4,6	1,05	67,8
	7,13	1,7	0,49	1464	228	28,4	24,7	13,71	66,8
	7,04	2,6	0,78	1366	104	9,97	48,4	8,56	66,9
	6,63	2,3	0,93	1348	60	5,09	55,8	4,03	64,9
	6,45	2,6	0,90	1335	34	1,15	62,3	0,13	63,6
Ensayo 4	7,77	1,9	1,12	1733	422	62,2	6,8	0,52	69,5
	7,27	2,7	0,97	1617	272	38,6	23,4	6,04	68,0
	6,98	2,4	1,11	1562	188	27,4	38,1	4,79	70,2
	6,76	2,6	0,95	1531	120	15,3	50,6	1,59	67,5
	6,55	3,7	1,15	1488	74	9,04	57,5	0,20	66,7
Ensayo 5	7,65	5,7	0,79	956	228	32,4	2,4	0,08	34,9
	7,16	2,3	0,91	916	168	21,9	10,4	1,30	33,6
	6,80	2,7	1,37	865	100	10,5	21,3	1,08	32,9
	6,27	3,0	0,77	824	48	3,63	30,2	0,3	34,1
	6,15	3,3	0,67	819	24	0,4	33,1	0,15	33,7
Ensayo 6	7,15	3,7	1,13	994	226	27,9	2,0	0,18	30,1
	6,84	2,8	1,50	929	156	19,3	12,5	1,13	32,9
	6,36	2,2	1,18	845	72	6,29	23,3	1,31	30,9
	6,14	2,0	1,43	838	28	0,25	31,5	0,99	32,7

* Alcalinidad expresada en CaCO₃

** $N_T = N - NH_4 + N - NO_3 + N - NO_2$

Tabla 3. Nitrificación en estado transitorio con flujo bi-direccional de oxígeno

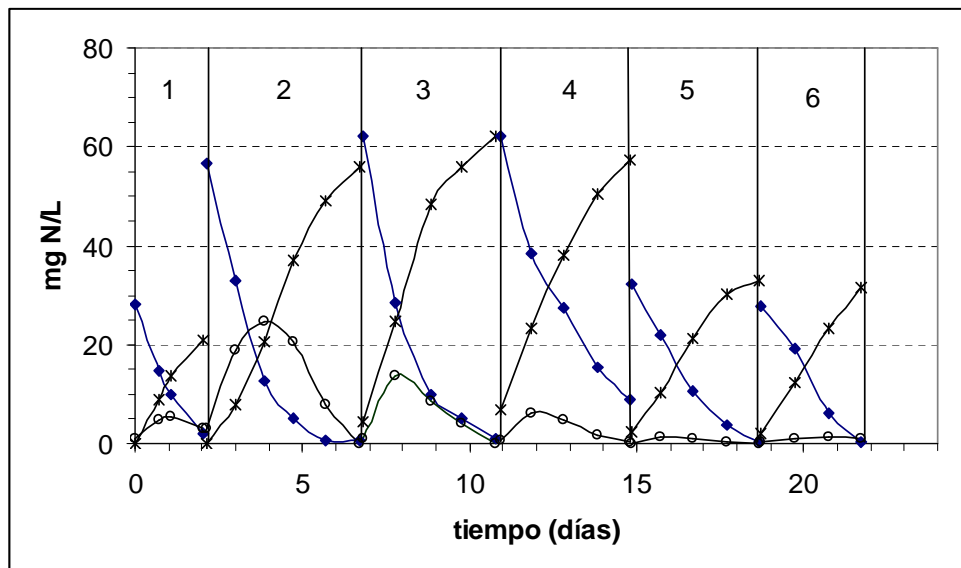


Figura 5. Evolución de amonio (◆), nitrato (★) y nitrito (○) durante los 6 ensayos batch con flujo bi-direccional de oxígeno

En todos estos ensayos (excepto el número 4) el OD en el seno líquido tiende inicialmente a disminuir. Esto obedece a que la demanda nitrogenada de oxígeno depende de la concentración existente de amonio, la cual es máxima al inicio de cada ensayo batch. Una vez que la demanda de oxígeno declina, porque el amonio se ha oxidado a nitrato y/o nitrito, la transferencia de oxígeno a través de la biomembrana (membrana + biopelícula) produce un incremento del OD en el seno líquido. En el ensayo 4, la concentración inicial de OD en el seno líquido resultó baja (1,9 mg/L) lo cual sería la razón de que tuviera un comportamiento diferente, ya que el nivel de OD en la propia biopelícula habría sido mayor que 1,9 mg/L.

En la Figura 5, se presenta la evolución de las formas de nitrógeno durante los 6 ensayos. Los primeros ensayos muestran una tendencia a la acumulación de nitrito. Esta acumulación va disminuyendo a medida que la biopelícula tiene más edad. Esto indicaría una paulatina adaptación de la biopelícula nitrificante al sustrato y a las condiciones experimentales.

Aunque en estos ensayos el flujo de oxígeno fue bi-direccional, ya que se disponía de OD tanto en la interfase membrana-biopelícula como en la interfaz biopelícula-seno líquido, si se aplica el modelo propuesto por Williamson y McCarty (1976), se determina que el OD fue el sustrato limitante del flujo difusivo desde el seno líquido hacia la biopelícula. Williamson y Mc-

Carty demostraron que el aceptor de electrones (el oxígeno en procesos de nitrificación) será el limitante del flujo difusivo si se cumple que:

$$S_{ba} < \frac{D_{fd}v_aMW_a}{D_{fa}v_dMW_d} S_{bd} \quad (5)$$

donde S_{ba} , S_{bd} es la concentración seno del agua del receptor y dador de e^- , respectivamente, v_a , v_d los coeficientes estequiométricos de la reacción de interés, MW_a , MW_d los pesos moleculares del aceptor y dador de electrones, respectivamente, D_{fa} , D_{fd} la difusividad en biopelícula del aceptor y dador de e^- , respectivamente.

Siendo la demanda estequiométrica de oxígeno para nitrificación completa de 2 moles O_2 /mol $N-NH_4$, los pesos moleculares de oxígeno y nitrógeno 32 y 14, respectivamente, y suponiendo una ratio D_{fd}/D_{fa} en biopelícula de 0,6 (igual que en agua); se obtiene, según el modelo propuesto, que la concentración de OD tendría que ser 2,7 veces la de nitrógeno amoniacal para evitar limitación del flujo difusivo de oxígeno hacia la biopelícula desde el seno líquido. Prácticamente, en todos los ensayos 1 a 6 el nivel de OD en el seno del líquido limitó el flujo difusivo de oxígeno hacia la biopelícula, solo al final de los ensayos 2, 5 y 6, cuando la concentración de amonio era muy baja ($< 0,8$ mg N/L), el OD dejó de ser el limitante del flujo difusivo (Figura 6).

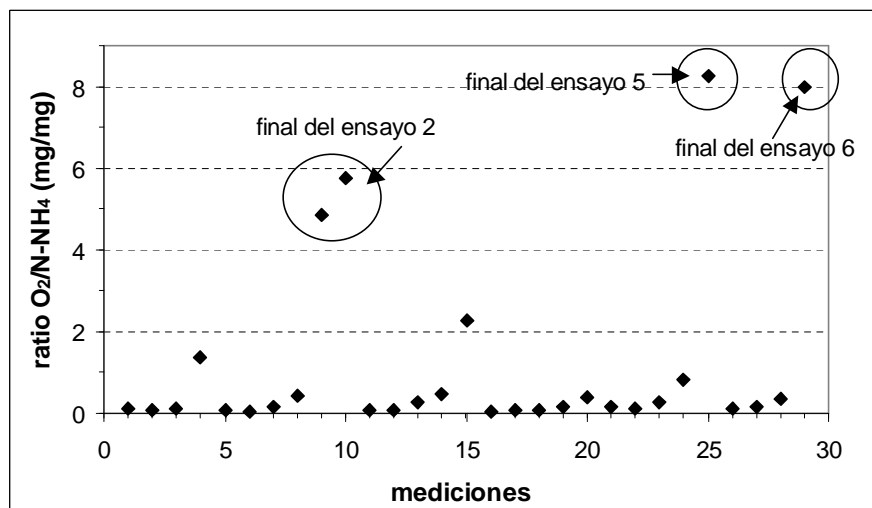


Figura 6. Ratio de concentración en el seno del agua $O_2/N-NH_4$, durante los ensayos con cargas iniciales de 30 y 60 mg/L (ensayos 1-6)

	pH	OD (mg/L)	Turbidez (UFT)	Cond. ($\mu S/cm$)	TAC(*) (mg/L)	N-NH ₄ (mg/L)	N-NO ₃ (mg/L)	N-NO ₂ (mg/L)	NT(**) (mg/L)
Ensayo 7	7,63	1,0	1,72	2220	588	83,0	3,2	1,09	87,3
	7,43	0,4	1,98	2129	468	61,5	15,2	9,91	86,6
	7,38	0,7	2,51	2098	420	54,0	21,7	9,11	84,8
	7,22	0,1	1,23	2037	352	45,5	31,8	9,11	86,4
	7,09	0,3	0,00	2001	280	37,5	41,8	7,07	86,4
	6,85	0,3	1,10	1976	262	32,9	47,3	6,70	86,9
	6,80	0,3	1,62	1934	190	21,7	58,4	5,09	85,1
	6,63	0,5	0,88	1903	150	15,7	65,0	3,47	84,2
	6,53	0,4	1,43	1879	108	9,9	72,7	2,08	84,7
	6,35	0,4	1,13	1848	72	4,42	78,9	0,92	84,2
	6,27	0,3	1,48	1848	54	1,94	79,8	0,59	82,3
Ensayo 8	7,69	0,2	1,18	2336	630	96,3	2,5	0,22	99,0
	7,44	0,6	1,09	2275	580	90,4	8,7	2,48	101,5
	7,35	0,6	1,16	2239	512	77,5	17,2	3,50	98,2
	7,27	0,4	1,31	2196	464	61,5	25,0	3,93	90,4
	7,20	0,5	2,08	2159	404	55,5	32,1	3,7	91,3
	7,11	0,4	0,63	2129	342	46,7	41,3	3,39	91,4
	7,07	0,3	1,36	2080	280	39,2	48,9	3,02	91,1
	7,01	0,3	1,29	2044	236	29,8	56,8	2,41	89,0
	6,78	0,2	1,36	2001	182	21,0	65,8	2,03	88,8
	6,72	0,1	1,27	1958	130	14,7	71,9	1,52	88,1
	6,54	0,1	2,97	1922	96	8,66	77,0	1,26	86,9
	6,39	0,1	0,84	1891	68	4,11	80,2	0,92	85,2
	6,29	0,8	0,43	1867	44	1,25	84,0	0,39	85,6

* Alcalinidad expresada en $CaCO_3$

** $N_T = N - NH_4 + N - NO_3 + N - NO_2$

Tabla 4. Nitrificación en estado transitorio con flujo uni-direccional de oxígeno

Reactor en régimen transitorio con flujo de oxígeno uni-direccional hacia la biopelícula

La carga de 90 mg/L fue ensayada por duplicado. Se procuró la desoxigenación completa del agua de llenado del reactor. Los resultados de estos ensayos, 7 y 8, se presentan en la Tabla 4. Durante esta fase experimental la temperatura

media del agua fue de $25,3 \pm 1,8$ °C. El OD promedio en el seno líquido fue de $0,4 \pm 0,2$ mg/L. El ensayo 7 empezó con un nivel "alto" de OD (1 mg/L) lo que produjo que durante el primer día de este ensayo el flujo de oxígeno fuera todavía bi-direccional. No obstante, la caída de la concentración de OD fue rápida debido a la alta carga de amonio inicial (83 mg N/L). A partir

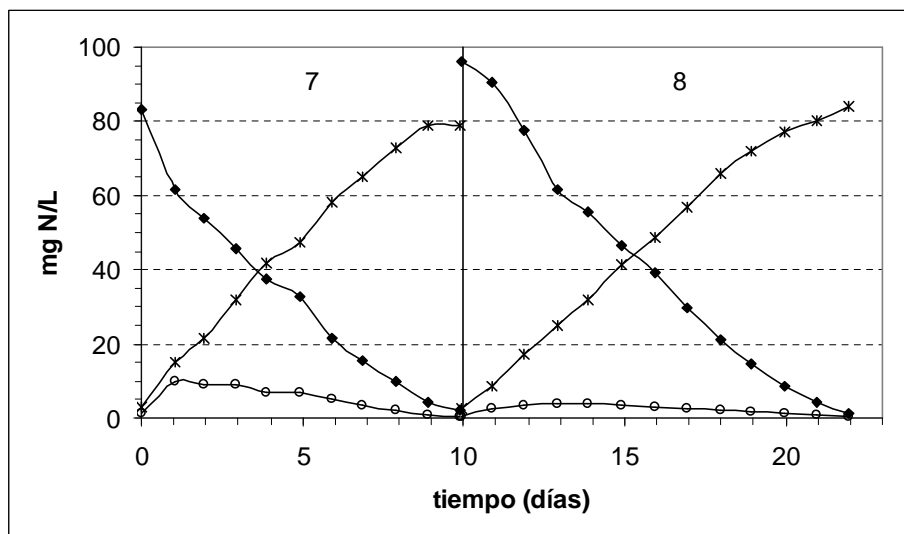


Figura 7. Evolución de amonio (◆), nitrato (×) y nitrito (○) durante los ensayos batch con flujo uni-direccional de oxígeno

de ahí, el seno líquido es prácticamente anóxico durante el resto de este ensayo.

En la Figura 7 se presenta la evolución del nitrógeno durante la nitrificación con flujo uni-direccional de oxígeno a través de las membranas tubulares micro-porosas. Se observa que la oxidación de amonio es completa hasta nitrato. La acumulación de nitrito se produce durante el primer día de funcionamiento en cada uno de los dos ensayos, después la tendencia es a oxidarse a nitrato. La baja concentración de OD en el seno del líquido no inhibe la oxidación de nitrito, se deduce por tanto que la aireación exclusivamente a través de la biomembrana produce la oxidación completa del amonio. Como la aireación se realizó a presión atmosférica, es decir, se trató de una ventilación, se deduce que mantener una atmósfera no viciada al interior de las membranas es suficiente para que la biomembrana, por auto-aireación pasiva sin presurización, logre la nitrificación completa del nitrógeno amoniacal. Esto confirma lo que se observó durante la fase de arranque, que cuando entró en funcionamiento el difusor, la biopelícula inmediatamente produjo oxidación a nitrato del nitrito que se había acumulado debido al enraquecimiento de la atmósfera.

Hay otra diferencia destacable con el periodo inicial de arranque del reactor. Durante el arranque se acumuló nitrito debido a la falta de aireación artificial. Sin embargo, cuando se puso en marcha la aireación el nitrito se oxidó a nitrato, y a partir de ahí la aireación elevó inmediata y drásticamente el nivel de OD en el seno líquido. Mientras que en estos ensayos, una vez realizada

la nitrificación completa, la aireación artificial no eleva significativamente el nivel de OD en el seno líquido. Esto sería indicativo de un incremento del espesor y/o concentración de la biopelícula nitrificante lo cual implicaría un aumento en la resistencia al transporte. Esto estaría en la línea de lo que señalaban otros autores ya citados, que la mejora en la transferencia de oxígeno debido a la biopelícula dependería entre otros factores de las características de la propia biopelícula (Suzuki *et al.*, 1993; Osa *et al.*, 1997; Brindle *et al.*, 1998; Walter *et al.*, 2005; Shanahan *et al.*, 2006; Hu *et al.*, 2008). Finalmente, la ventilación fue continua, de modo que podría estudiarse la viabilidad de realizar una aireación intermitente con el objetivo de reducir el consumo energético.

Pérdidas de nitrógeno

La estequiometría de la nitrificación establece que por cada gramo de nitrógeno amoniacal oxidado se consumirán 7,14 g de alcalinidad (como CaCO_3). Otra vía de consumo de amonio es la asimilación microbiana, proceso que consume muy poca alcalinidad. Además, parte del amonio puede volatizarse al pasar a amoníaco libre, este fenómeno no consume alcalinidad. En procesos aerobios se han reportado pérdidas de nitrógeno del 5% al 60%. En los ensayos vaciado - llenado de este trabajo la ratio de consumo alcalinidad / amonio tuvo un rango de 5,8 a 7,2 (peso/peso) (Figura 8). Esto demuestra que la mayor parte de la eliminación del amonio se realizó por nitrificación, pero también que

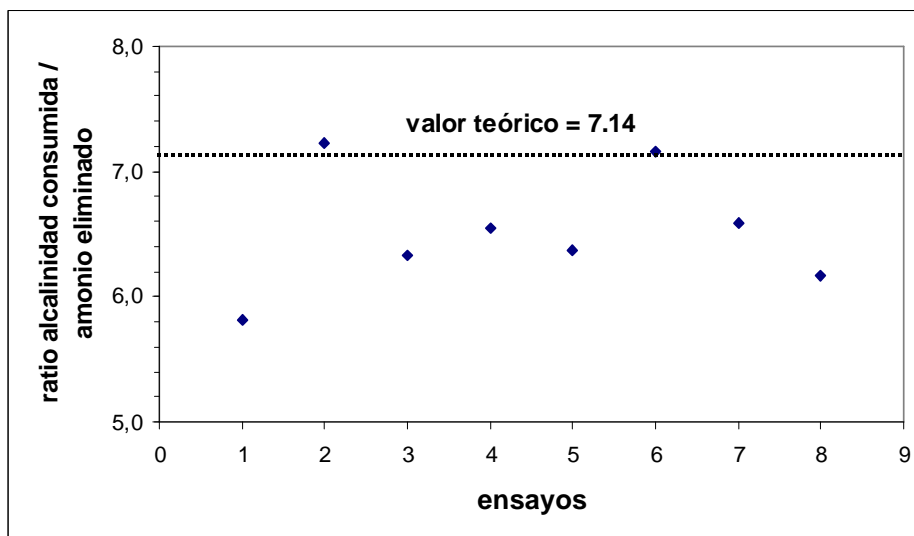


Figura 8. Ratio de alcalinidad consumida/amonio eliminado (mg/mg) por experimento

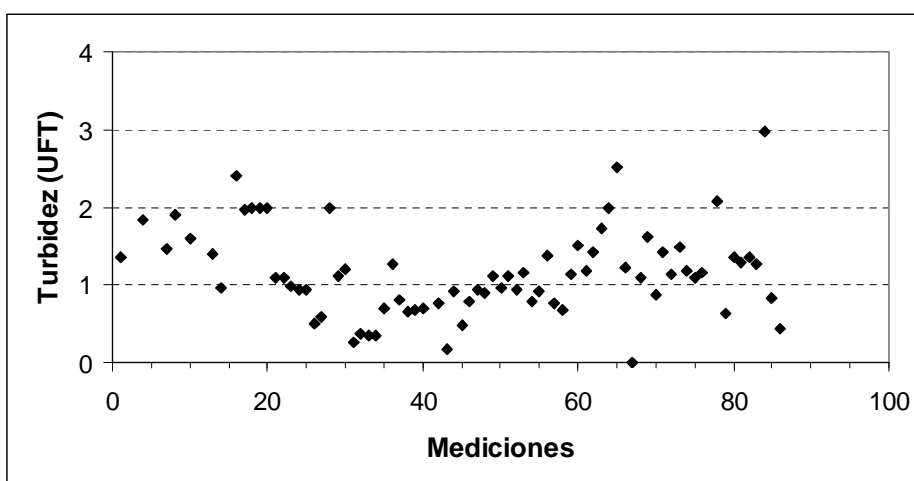


Figura 9. Evolución de la turbidez a lo largo de la experimentación

algo de amonio se elimina por asimilación bacteriana, y en algún caso por volatilización de amoníaco. Basada en la sumatoria de las formas de nitrógeno medidas, la recuperación de materia fue del 86% al 109% (media = $95 \pm 6\%$). El nitrógeno orgánico no fue medido.

Producción de fangos

En la Figura 9 se presenta la evolución de la turbidez a lo largo de toda la experimentación, incluida la fase de arranque. La turbidez va asociada a los sólidos en suspensión y sirve para controlar indirectamente la producción de fangos. El valor medio de turbidez fue de $1,16 \pm 0,56$ UFT, que refleja la escasa o nula producción

de fangos del reactor biopelícula nitrificante de membrana aireada. Hay que destacar que la velocidad del fluido era nula, exceptuando el periodo de media hora diaria de mezcla mediante recirculación interna previo a la toma de muestra. Así, la biopelícula no estuvo sometida a esfuerzos cortantes hidrodinámicos, por lo que el desprendimiento erosivo fue prácticamente nulo, y tampoco se produjo desprendimiento masivo de biopelícula. Brindle *et al.* (1998) observaron una escasa producción de fangos en un reactor biopelícula nitrificante de membrana aireada (fibras huecas micro-porosas de polietileno). Estos autores señalan que las biopelículas nitrificantes se destacan por ser más compactas y

fuertemente adheridas al soporte que su contraparte heterotrofa. Pero también se ha observado escasa producción de fangos en reactores de membrana aireada (fibras huecas microporosas de polipropileno) con biopelículas mixtas de nitrificación/desnitrificación, a pesar de grandes espesores de biopelícula, llegando a postularse que podría ser innecesario clarificar el efluente (Jácome, 1999). Sin embargo, Hsieh *et al.* (2002) observaron que las biopelículas nitrificantes "puras" poseen mala o débil adherencia a membranas no porosas de silicona, lo cual provocó su desprendimiento masivo en un determinado momento. Así, el material de fabricación de las membranas también podría ser un factor determinante para el grado de adherencia de las biopelículas y la inherente producción de fangos.

Cinética de la nitrificación

En las Figuras 10 y 11 se presenta la correlación entre la concentración de amonio y la carga superficial eliminada de amonio para los casos de aireación uni y bi-direccional, respectivamente. En estas figuras se incluye con línea de trazo grueso la tasa máxima de nitrificación alcanzable según los resultados de los ensayos de aireación con velocidad nula del fluido ($0,53 \text{ g N/m}^2/\text{d}$, Tabla 2). La concentración de amonio representa el promedio entre S_i y S_{i-1} . En régimen transitorio, a diferencia de lo que sucede en un sistema estacionario de flujo continuo, la concentración estable sólo se consigue al final del ensayo cuando el proceso se detiene.

La Figura 10 comprende los resultados de los experimentos 1 a 6 realizados con cargas inici-

ales de amonio de 30 y/o 60 mg N/L. El nivel de OD en el seno líquido tuvo un valor medio de $2,8 \pm 1,0 \text{ mg/L}$. Para la nitrificación en reactores convencionales se recomienda un nivel mínimo de 2 a 3 mg/L de OD (Benfield y Randall, 1980). La velocidad de eliminación superficial de amonio presenta una dependencia de la concentración de amonio tipo Monod, con un valor máximo en torno a $1 \text{ g N/m}^2/\text{d}$. Sobre la base de las concentraciones de amonio inicial y final de cada uno de los 6 ensayos batch de esta fase, la velocidad media de eliminación de amonio fue de $0,52 \text{ g N/m}^2/\text{d}$.

En la Figura 11 se representa los resultados de los ensayos 7 y 8 realizados con una carga inicial de amonio de 90 mg N/L. La concentración promedio de OD en el seno líquido fue de $0,4 \pm 0,2 \text{ mg/L}$, por lo tanto, el flujo de oxígeno a través de las membranas fue consumido por la biopelícula, sin que se produzca aireación del seno líquido. El gradiente de concentración necesario para el transporte de oxígeno a través de las membranas lo produjo el consumo por la reacción de nitrificación.

La Figura 11 muestra que la velocidad de eliminación de amonio en una biopelícula autoaireada a presión atmosférica depende de la concentración de amonio, que puede ser representada con una curva tipo Monod o de semi-saturación. La velocidad máxima de eliminación superficial de amonio tiende a un valor de $0,6 \text{ g N/m}^2/\text{d}$, muy próximo al valor de $0,53 \text{ g N/m}^2/\text{d}$ deducido a partir de los ensayos de aireación física (línea de trazo grueso). La velocidad

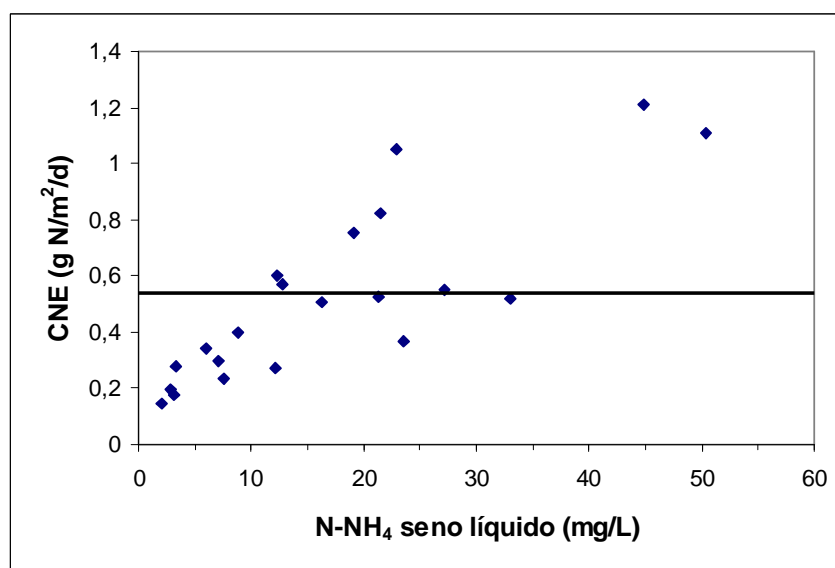


Figura 10. Cinética de nitrificación en la biopelícula aireada bi-direccionalmente, desde el seno del líquido y a través de la membrana micro-porosa tubular

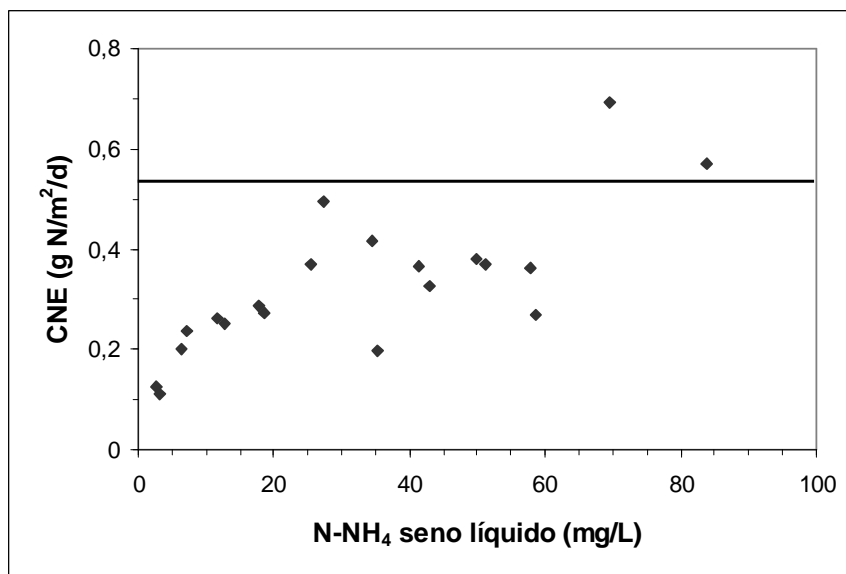


Figura 11. Cinética de nitrificación en la biopelícula auto-aireada a través de la membrana microporosa soporte

máxima de nitrificación observada es menor que en el caso de aireación bi-direccional de la biopelícula, síntoma de que la disponibilidad de oxígeno es una condicionante de la cinética observada. Asimismo, la velocidad media de eliminación de amonio fue de $0,36 \text{ g N/m}^2\text{v/d}$, menor que la observada en el caso de flujo bi-direccional de oxígeno ($0,52 \text{ g N/m}^2\text{/d}$). En todo caso, las tasas medias de nitrificación observadas son bajas si se comparan con las que se pueden conseguir con procesos de biopelícula convencional. Por ejemplo, los biodiscos de nitrificación terciaria pueden alcanzar tasas de $1,5 \text{ g N/m}^2\text{/d}$.

CONCLUSIONES

En este trabajo se ha estudiado la aplicación de un reactor biopelícula de membrana microporosa aireada para nitrificación mediante ensayos batch. Los resultados se resumen en lo siguiente. La colonización de una membrana micro-porosa permeable a gases sin aireación artificial por una biopelícula nitrificante es viable, y en este caso tomó entre 10-12 días. Sin embargo, la biopelícula que se formó básicamente realizó una nitrificación parcial de amonio a nitrito. Las bacterias oxidantes de nitrito se inhibieron por déficit de oxígeno. Cuando el interior de la membrana empezó a ser aireado artificialmente a presión atmosférica, la biopelícula produjo la nitrificación completa a nitrato.

La velocidad de nitrificación depende del suministro de oxígeno. Cuando la biopelícula es bi-direccionalmente aireada, desde el seno líquido y a través de las membranas, la velocidad de nitrifi-

ficación es más elevada que cuando la aireación se realiza solo a través de las membranas.

La tasa de aireación física de las membranas a presión atmosférica depende de la velocidad del fluido. Cuando la velocidad del fluido es nula la tasa de aireación se reduce drásticamente porque la resistencia al transporte de materia en la capa líquida estática adyacente a la membrana se torna máxima. Por lo tanto, será necesario reducir el espesor de esa capa líquida mediante la velocidad del fluido, para facilitar el transporte de materia de todos los sustratos desde el seno líquido hacia la biopelícula.

La biopelícula nitrificante no presentó desprendimientos masivos de biopelícula. Como tampoco se produjo desprendimiento erosivo, al ser nula la velocidad del fluido, la producción de fangos resultó nula. Así, la clarificación del efluente de un reactor biopelícula de membrana aireada para nitrificación podría ser innecesaria.

El desarrollo de la biopelícula no mejoró significativamente la transferencia de oxígeno. Para reducir la resistencia a la transferencia de amonio desde el seno líquido sería necesario incrementar el esfuerzo cortante sobre la biopelícula mediante el aumento de la velocidad del fluido. Si aumenta el flujo de amonio hacia la biopelícula es de esperar un consiguiente aumento del flujo de oxígeno para nitrificación debido a la transferencia mejorada por vía biológica.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación ha recibido financiación de la Xunta de Galicia a través del Plan

Gallego de Innovación y Desarrollo Tecnológico. Tecnologías Ambientales (Ref. PGI-DIT04PXIA11801PR y PGIDIT02TAM05E). Se reconoce las facilidades dadas por EMALCSA para instalar la planta piloto en las instalaciones de la EDAR de Bens.

LISTA DE SÍMBOLOS

A_M : área geométrica de contacto entre las membranas y el agua (m^2)
 C : conc. de OD en el seno del agua (mg/L)
 C_s : conc. de OD a saturación en equilibrio con la presión parcial de oxígeno (mg/L)
 CNE : carga eliminada superficial de amonio ($g\ N/m^2/d$)
 D_{fa}, D_{fd} : difusividad en biopelícula del aceptor y dador de e^- , respectivamente (m^2/d)
 D_{O_2} : difusividad de oxígeno en agua (m^2/d)
 K_L : coeficiente de transferencia de oxígeno (m/d)
 L : espesor de la capa líquida adyacente a la membrana (m)
 MW_a, MW_d : pesos moleculares del aceptor y dador de electrones, respectivamente (g/mol)
 S_i : concentración actual de amonio (mg N/L)
 S_{i-1} : concentración anterior de amonio (mg N/L)
 S_{ba}, S_{bd} : conc. seno del agua del receptor y dador de e^- , respectivamente (mg/L)
 t : tiempo (día)
 V : volumen útil del reactor (m^3)
 ξ : fracción de huecos en la superficie de la membrana (adimensional)
 v_a, v_d : coeficientes estequiométricos del aceptor y dador de electrones en la reacción de interés, respectivamente

REFERENCIAS

- Anthonisen, A.C., Loehr, R.C., Prakasam, T.B.S. y Srinath, E.G., (1976). Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *Journal of WPCF*, 48(5), 835–852.
- APHA-AWWA-WPCF, (1992). *Métodos normalizados para el análisis de las aguas*. Edición española por Díaz de Santos, Madrid.
- Bae, W., Baek, S., Chung, J. y Lee, Y., (2001). Optimal operational factors for nitrite accumulation in batch reactors. *Biodegradation*, 12(5), 359–366.
- Benfield, L.D. y Randall, C.W., (1980). *Biological process design for wastewater treatment*. Prentice-Hall, New York.
- Brindle, K., Stephenson, T. y Semmens, M., (1998). Nitrification and oxygen utilisation in a membrane aeration bioreactor. *J. Membrane Science*, 144, 197–209.
- Casey, E., Glennon, B. y Hamer, G., (1999). Oxygen mass transfer characteristics in a membrane-aerated biofilm reactor. *Biotech. Bioeng.*, 62(2), 183–192.
- Côté, P., Bersillon, J-L. y Huyard, A., (1989). Bubble-free aeration using membranes: mass transfer analysis. *J. of Membrane Science*, 47, 91–106.
- Chun, J., Shim, H., Lee, YW. y Bae, W., (2005). Comparison of influence of free ammonia and dissolved oxygen on nitrite accumulation between suspended and attached cells. *Environ Technol.*, 26(1), 21–33.
- Eguía E., (1991). *Desarrollo de la biopelícula en medio soporte permeable*. Tesis Doctoral, Universidad de Cantabria, Santander.
- Hibiya, K., Terada, A., Tsuneda, S. y Hirata, A., (2003). Simultaneous nitrification and denitrification by controlling vertical and horizontal microenvironment in a membrane-aerated biofilm reactor. *Journal of Biotechnology*, 100, 23–32.
- Hsieh, Y-L., Tseng, S-K. y Chang, Y-J., (2002). Nitrification using polyvinyl alcohol-immobilized nitrifying biofilm on an O₂-enriching membrane. *Biotechnology Letters*, 24, 315–319.
- Hu, S., Yang, F., Sun, C., Zhang, J. y Wang, T., (2008). Simultaneous removal of COD and nitrogen using a novel carbon-membrane aerated biofilm reactor. *J. Environmental Sciences*, 20, 142–182.
- Jácome A., (1999). *Modelización y cinética de oxidación de materia orgánica y nitrificación simultáneas en biopelículas autoaeradas*. Tesis doctoral, Universidad de Cantabria, Santander.
- Jácome, A., Molina, J., Suárez, J. y Tejero, I., (2006). Simultaneous removal of organic matter and nitrogen compounds in auto-aerated biofilms. *J. Env. Eng., ASCE*, 132(10), 1.255–1.263.
- LaMotta, E.J., (1976). Kinetics of growth and substrate uptake in a biological film system. *Appl. Envir. Microb.*, 31(2), 286–293.
- Metcalf & Eddy, (1995). *Ingeniería de aguas residuales*. Editorial: McGraw-Hill,

- España, ISBN: 978-84-481-1550-0, 461 pp.
- Osa, J.J., Eguía, E., Vidart, T., Jácome, A., Lorda, I., Amieva, J.J. y Tejero, I., (1997). Wastewater treatment with biofilm membrane reactors. *Int. Conf. on Advanced Wastewater Treatment Processes*, University of Leeds, UK, September 1-11.
- Shanahan, J.W. y Semmens, M.J., (2006). Influence of a nitrifying biofilm on local oxygen fluxes across a micro-porous flat sheet membrane. *J. Membrane Science*, 277, 65-74.
- Suzuki, Y., Miyahara, S. y Takeishi, K., (1993). Oxygen supply method using gas permeable film for wastewater treatment. *Wat. Sci. Tech.*, 28(7), 243-250.
- Suzuki, Y., Hatano, N. y Ikeda, H., (2000). Performance of nitrogen removal and biofilm structure of porous gas permeable membrane reactor. *Wat. Sci. Tech.*, 41(4-5), 211-217.
- Terada, A., Hibiya, K., Nagai, J., Tsuneda, S. y Hirata, A., (2003). Nitrogen removal characteristics and biofilm analysis of a membrane-aerated biofilm reactor application to high-strength nitrogenous wastewater treatment. *J. Bioscience and Bioengineering*, 95(2), 170-178.
- Terada, A., Yamamoto, T., Igarashi, R., Tsuneda, S. y Hirata, A., (2006). Feasibility of a membrane-aerated biofilm reactor to achieve controllable nitrification. *Biochemical Engineering Journal*, 28, 123-130.
- Timberlake, D.L., Strand, S.E. y Williamson, K.J., (1988). Combined aerobic heterotrophic oxidation, nitrification and denitrification in a permeable support biofilm. *Wat. Res.*, 22(12), 1.513-1.517.
- Vidart T., Eguía E., Jácome A. y Tejero I., (1993). Biofilm process with a support permeable to gases using air. *Second Int. Spec. Conference on Biofilm Reactors*, París, 821-826.
- Walter, B., Haase, C. y Rábiger, N., (2005). Combined nitrification/denitrification in a membrane reactor. *Wat. Res.*, 39, 2781-2788.
- Williamson, K. y McCarty, P.L., (1976). A model of substrate utilization by bacterial films. *Journal WPCF*, 48(1), 9-24.