Biotecnologías para la eliminación de emisiones de óxido nitroso

Osvaldo David Frutos González

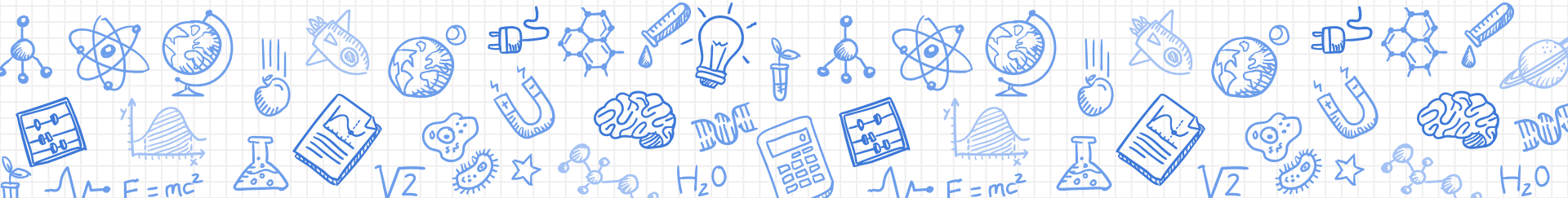
20 AÑOS CONACYT

PROCIENCIA
PROGRAMA PARAGUAYO PARA EL DESARROLLO DE LA CIENCIA Y TECNOLOGÍA

Universidad Nacional de Asunción
Facultad de Ciencias Agrarias

Environmental Technology Group
University of Valladolid
diq tma

INTRODUCCIÓN



Por qué las emisiones de N_2O?

- Es el 3er GEI más importante.
- El N_2O ha sido identificado como el gas destructor de la capa de O_3 más importante de este siglo 21.

$$N_2O + h\upsilon \rightarrow N_2 + O(1_D)$$

$$N_2O + O(1_D) \rightarrow 2NO$$

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$$

$$O + NO_2 \rightarrow NO + O_2$$

FCA-UNA

Introducción

- La agricultura, el sector industrial y el de tratamiento de residuos sólidos y líquidos son las tres principales fuentes de emisión antropogénica de N_2O.

Fertilización de cultivos

Producción de HNO_3 y $C_6H_{10}O_4$ ≈ 400 kt de N_2O

PTAR=10 % emisones antropogénicas de N_2O

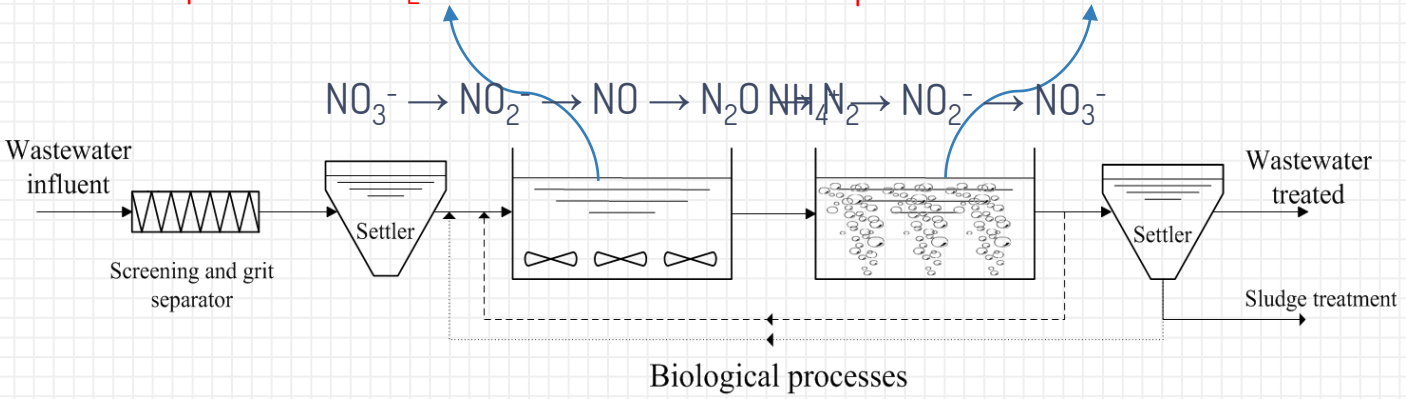
Environmental Technology Group
University of Valladolid

Emisiones de N_2O de PTARs

Concentración de N_2O puede variar de 3 to 600 ppm_v

N_2O producido en la desnitrificación en presencia de O_2

N_2O producido en el proceso de nitrificación desnitrificante mediado por AOB o por descomposición de la hidroxilamina



- Escasa tecnología físico-química ha sido implementado.
- A pesas de los beneficios económicos y ambientales, 0 biotecnología fue evaluada para la eliminación del N_2O.

Emisiones de N_2O en plantas de producción de HNO_3

HNO_3 es producido mediante la oxidación secuencial de NH_3

$$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O \longrightarrow 2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2 \longrightarrow 3NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + NO$$

Baja temperatura y alta presión

Productos principales= **N_2O and N_2**

✗ Tecnologías físico-químicas como NSCR, SCR and descomposición catalítica directa es utilizada en la actualidad como procesos de tratamiento de fin de tubo.

✗ Sin embargo, estas tecnologías requieren un alto consumo energético, la utilización de agentes reductores (hidrocarburos, NH3), combustible y catalizadores costosos.

FCA-UNA
Environmental Technology Group
University of Valladolid

FCA-UNA

Se podría considerar a las biotecnologías como una alternativa para el control de estas emisiones N_2O?

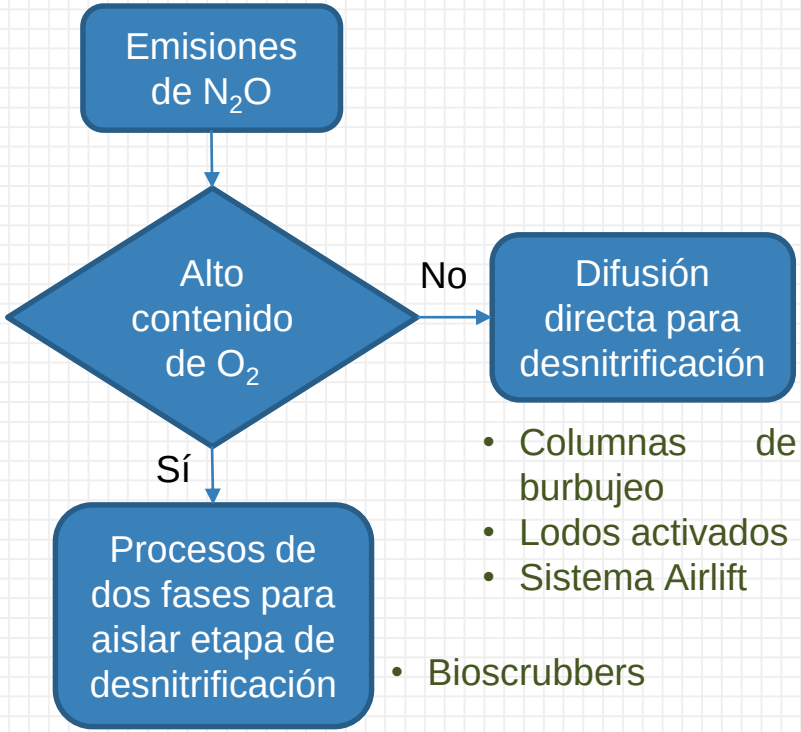
✗ Las tecnologías biológicas han sido satisfactoriamente evaluadas por mas de 4 décadas para el control de emisiones industriales como H_2S, NH_3, olores, NO y VOCs tanto a escala de laboratorio o en plantas pilotos y reales.

- ✓ **Alta robustez**
- ✓ **Eficiencia económica**
- ✓ **Bajo impactos ambientales**
- ✓ **Productos finales inocuos**

Introducción

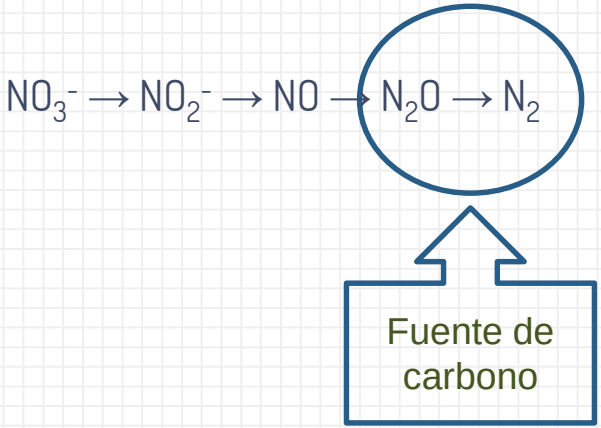
Environmental Technology Group
University of Valladolid

Desarrollo de concepto de biotecnologías

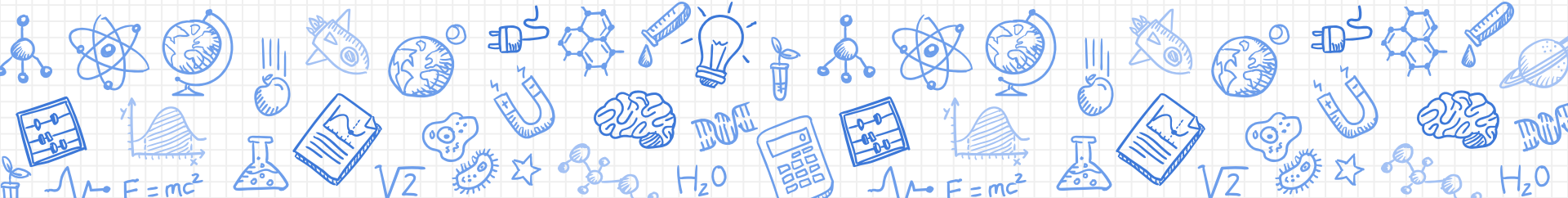


- Columnas de burbujeo
- Lodos activados
- Sistema Airlift
- Bioscrubbers

Desnitrificación



OBJETIVOS



FCA-UNA

Objetivos

Configuración de biorreactores para el tratamiento de emisiones de N_2O de PTARs.

1. Boscrubber c/ metanol como fuente de C/E.
2. Eliminación simultanea de N_2O y depuración de AR.

Configuración de biorreactores para el tratamiento de emisiones de N_2O de plantas de produción de HNO_3.

3. Sistemas de columna de burbujeo y reactor airlift acoplado a producción de compuestos de valor agregado.
4. Efecto de diferentes fuentes de C/E sobre la eliminación de N_2O y la co-producción de compuestos de valor agregado.

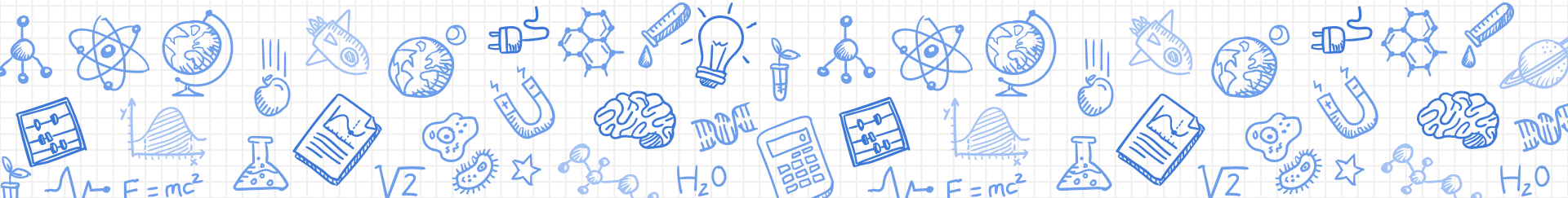
Environmental Technology Group
University of Valladolid

Biorreactores para la eliminación de N_2O de emisiones de PTARs

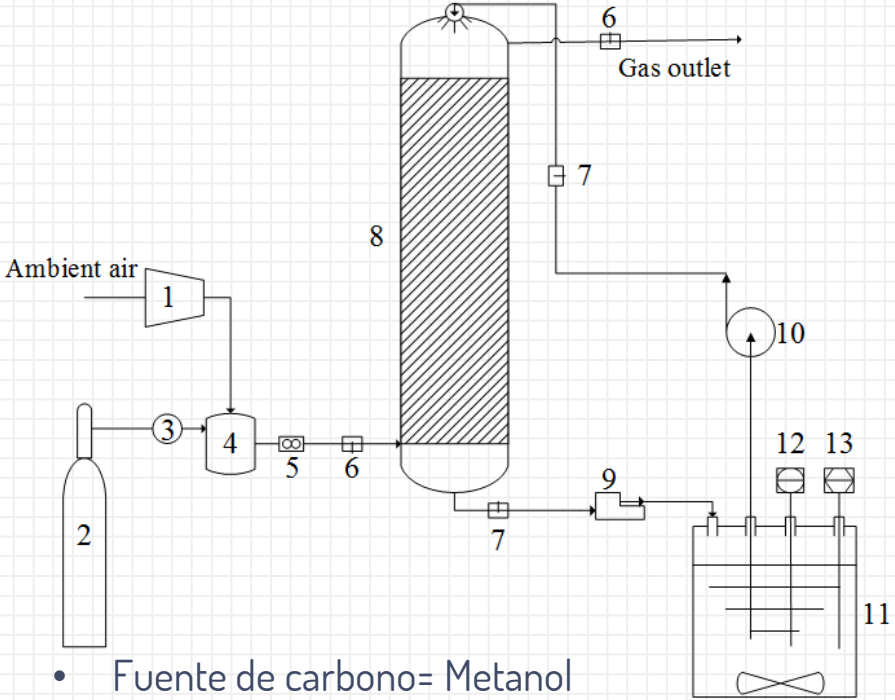
Eliminación continua de N_2O en un innovador bioscrubber desnitrificante de dos fases.

Capítulo 1

O.D. Frutos, I.A. Arvelo, R. Pérez, G. Quijano, R. Muñoz.
Appl. Microbiol. Biotechnol. 2015, 99 (8) 3695–3706.



Continuous nitrous oxide abatement in a novel denitrifying off-gas bioscrubber. Appl. Microbiol. Biotechnol. 2015, 99 (8) 3695–3706.



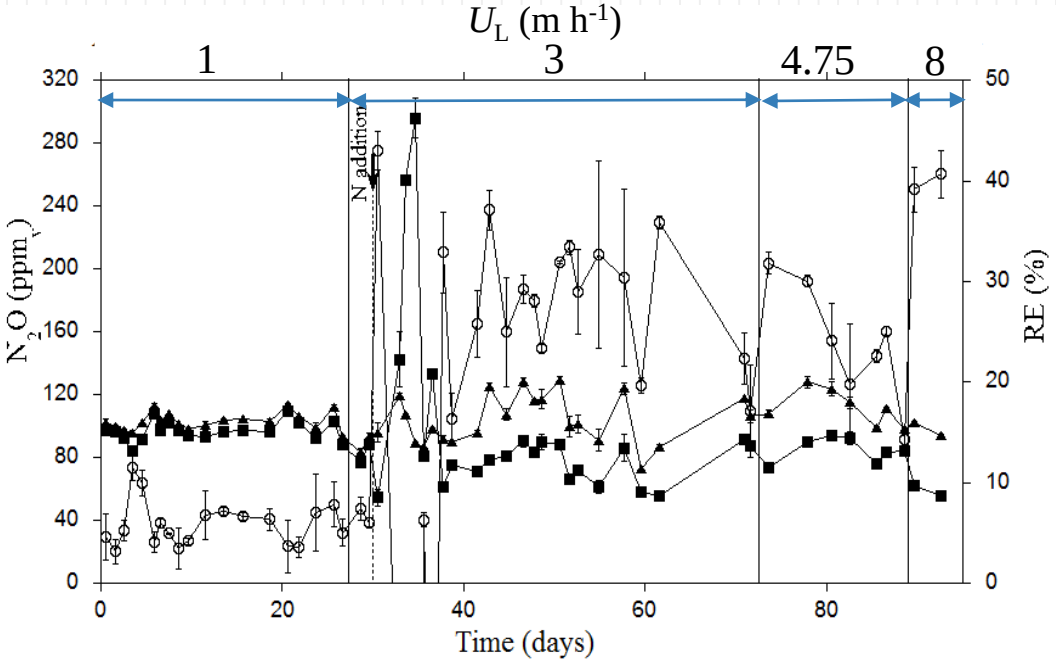
- Fuente de carbono= Metanol
- [N_2O]= 104 ± 12 ppm_v
- EBRT= 3 min
- Velocidad de recirculación de líquido (U_L): **1** m h^{-1}, **3** m h^{-1}, **4.75** m h^{-1}, y **8** m h^{-1}.

Capítulo 1

FCA-UNA

Desempeño de eliminacion de N_2O del Bioscrubber

- Primeros 27 d se obtuvo una EE de N_2O de 6 ± 2 %.
- Con U_L de 3 y 4,75 m h^{-1} se obtuvieron valores de EE de N_2O ≈27± 8% .
- U_L ↑ hasta 8 m h^{-1} resultó en una EE N_2O del 40 %.



Entrada (▲), Salida (■), EE de N_2O (○)

Capítulo 1

Environmental Technology Group
University of Valladolid

FCA-UNA

Conclusiones

- Se demostró por primera vez el potencial de un bioscrubber para la continua eliminación de N_2O producido en una PTAR.
- Se observo mejora en la EE al aumentar la U_L.
- Esto sugiere que la mayor limitación del sistema estuvo en la capacidad de transporte del liquido recirculado.
- Además, el sistema requirió una alta adición de C para mantener condiciones anóxicas en el STR.

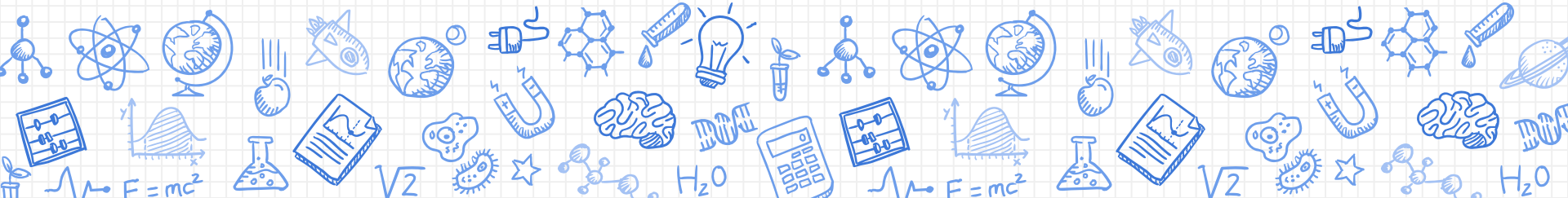
Capítulo 1

Environmental Technology Group
University of Valladolid

Eliminación N_2O acoplado a un proceso de depuración de agua residual.

Capítulo 2

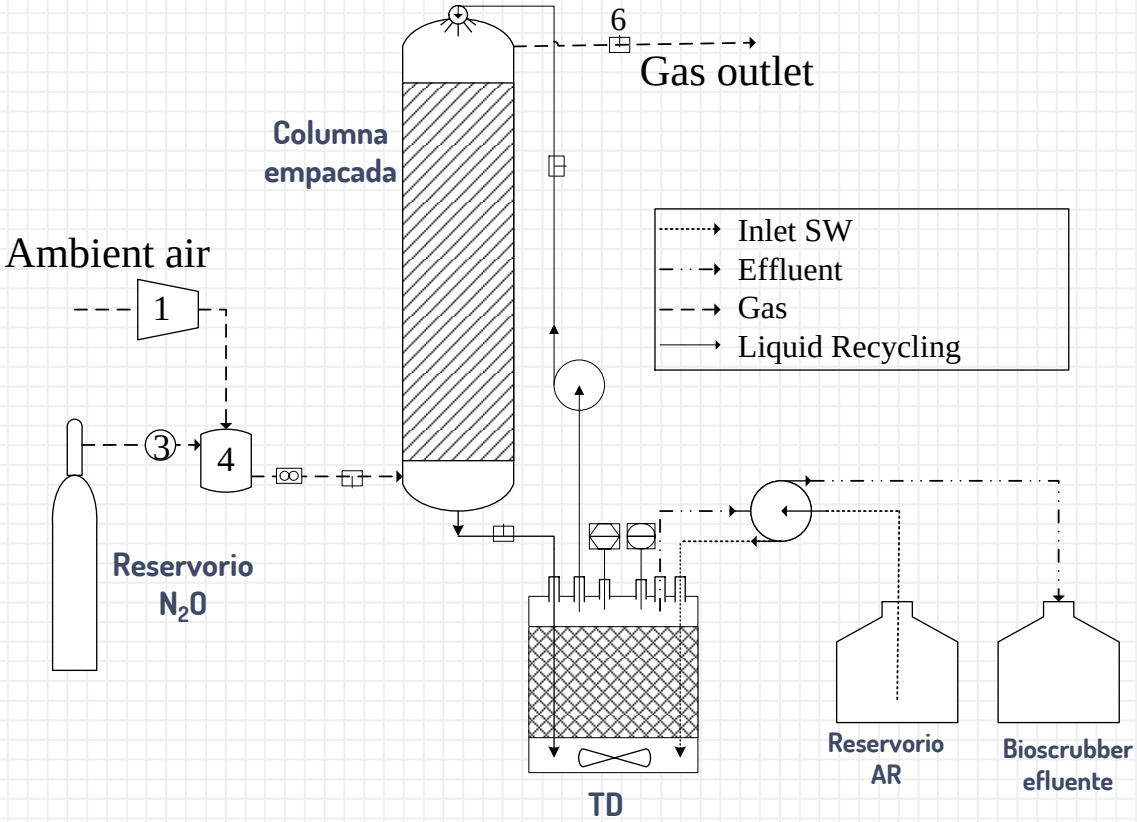
O.D. Frutos, G. Quijano, R. Pérez, R. Muñoz. Chem. Eng. J. 2016, 288 28–37.



FCA-UNA

Capítulo 2

- Columna de Absorción empacada con 2 L anillos Kaldnes.
- TD= 3 L.
- TD: Llenado con 1 L PUF con bacterias metilotrofas.
- Agua residual sintética fue utilizado como modelo.



Environmental Technology Group
University of Valladolid

FCA-UNA

Capítulo 2

Operación del bioscrubber

Condiciones de operación	Etapa I	Etapa II	Etapa III	Etapa IV	Etapa V	Etapa VI
Días de operación	1-18	19-51	52-83	84-104	105-118	119-135
EBRT (min)	3	3	3	3	3	3
N_2O (ppm_v)	**No**	~100	~100	~100	~100	~100
U_L ($m\ h^{-1}$)	1	1	4	8	8	8
Cu^{2+} 50 $\mu g\ L^{-1}$	No	No	No	No	Si	Si
Volumen TD (L)	3	3	3	3	3	**7.5**

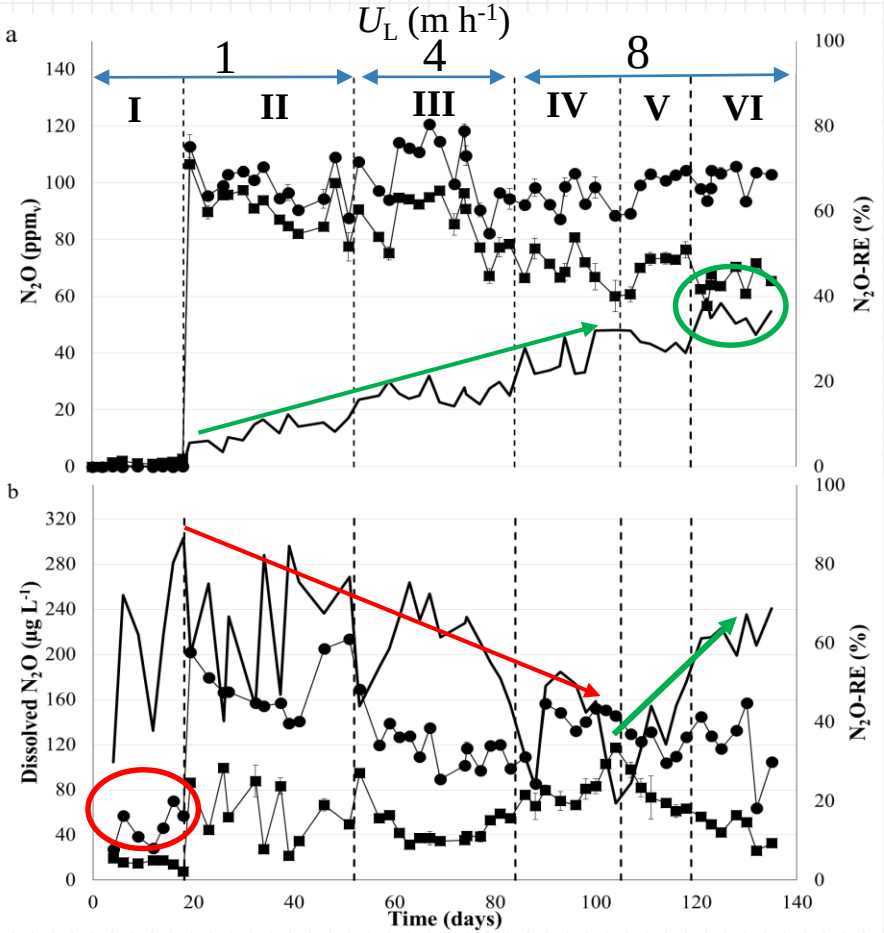
- Efecto del aumento del EBRT: 3, 6, 12, 18, 40, y 80 min.

Environmental Technology Group
University of Valladolid

FCA-UNA

Eliminación de N_2O

- Pequeña producción de N_2O en Etapa I.
- ↑ secuencial de la EE de N_2O al ↑ la U_L, obteniendo valores de hasta 26 ± 5 % en la Etapa IV.
- El ↑ de U_L resultó en la ↓ de la EE del N_2O disuelto.
- La adición de Cu^{2+} no produjo una mejora en la EE de N_2O.
- El aumento de V del TD produjo una mejora en la EE del N_2O.



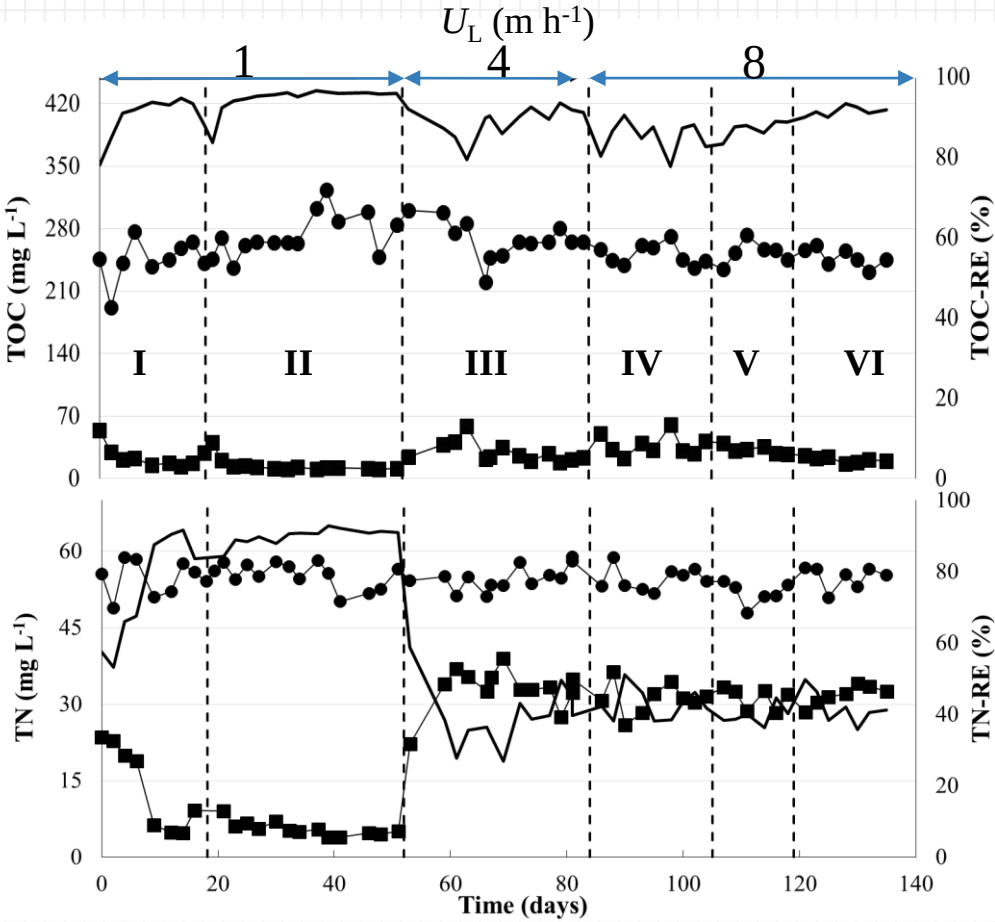
Capítulo 2

Environmental Technology Group
University of Valladolid

FCA-UNA

Depuración de agua residual en el bioscrubber

- Alta eliminación del COT del AR WW (>80 %) en todas las etapas.
- Eliminación de NT se mantuvo alto solo en las primeras dos Etapas (~90 %).



Inlet (●), Outlet (■), N_2O RE (—)

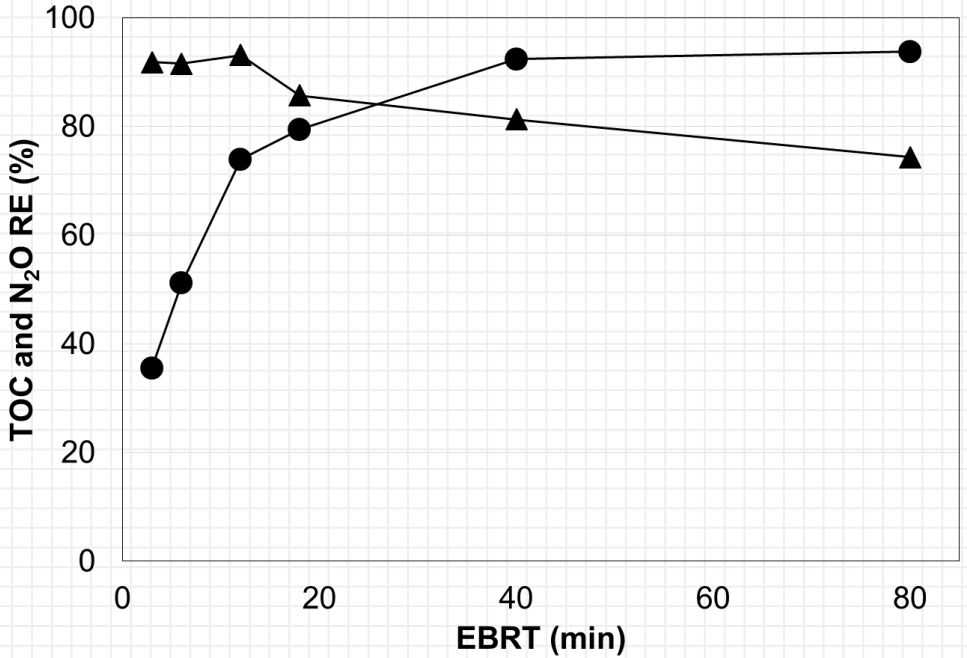
Capítulo 2

Environmental Technology Group
University of Valladolid

FCA-UNA

Efecto del aumento del EBRT en el desempeño del bioscrubber

- EE de N_2O ↑ con el ↑ del EBRT.
- La eliminación de COT fue afectada negativamente debido al ↑ del EBRT.
- Condiciones óptimas de operación serían: EBRT de 40 min con EE de N_2O y COT de 92 % y 81 %, respectivamente.



N_2O RE (●), eliminación de COT (■)

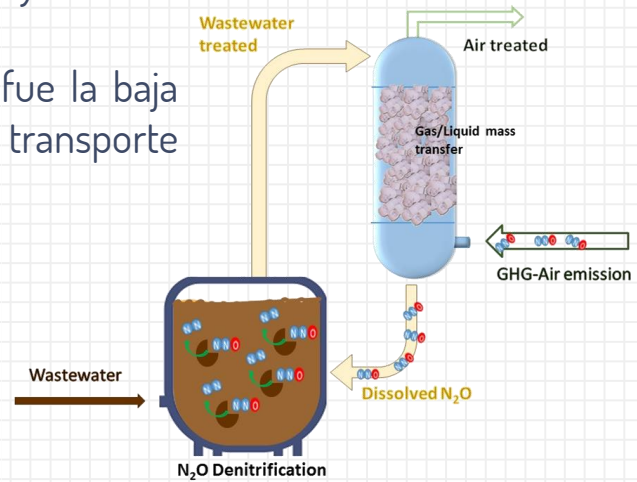
Capítulo 2

Environmental Technology Group
University of Valladolid

FCA-UNA

Conclusiones

- Se demostró la viabilidad del proceso de eliminación simultanea de N_2O y la depuración de un agua residual.
- Se logró mejorar la EE de N_2O al aumentar la U_L y el EBRTs .
- El aumento de volumen del TD mejoro la EE de N_2O y del COT.
- Se observó que la mayor limitación del sistema fue la baja actividad desnitrificante del TD y la capacidad de transporte de N_2O del líquido recirculado.



Capítulo 2

Environmental Technology Group
University of Valladolid

Biorreactores para la eliminación de N_2O de emisiones de plantas de producción de ácido nítrico

Eliminación de N_2O acoplado a la producción de biopolímeros como un modelo de biorefinería de GEI para el combate al cambio climático.

Capítulo 3

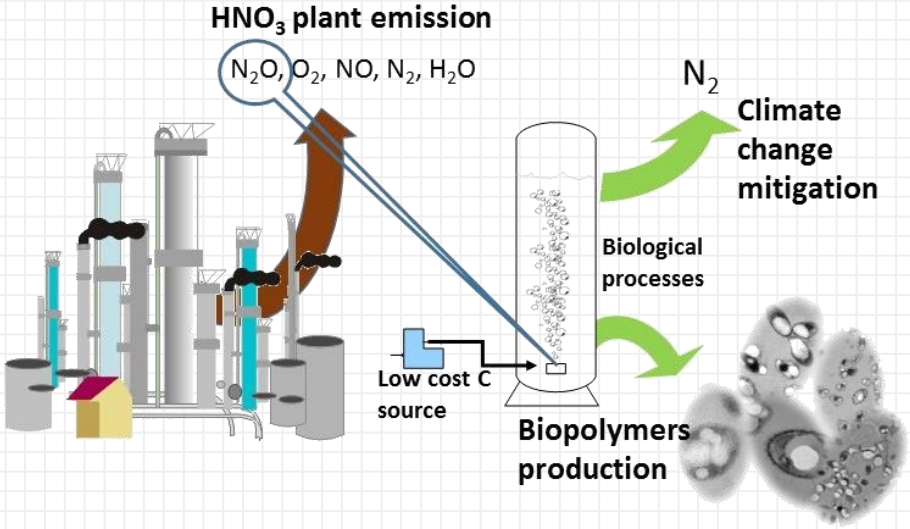
O.D. Frutos, I. Cortes, S. Cantera, E. Arnaiz, R. Lebrero, R. Muñoz. Environ. Sci. Technol. 2017, 51 (11) 6319-6325.

FCA-UNA

Capítulo 3

Se evaluó el potencial de una columna de burbujeo (BCR) y un reactor airlift (ALR) para la eliminación de N_2O provenientes de la industria de producción de ácido nítrico.

- Las emisiones de las plantas de producción de ácido nítrico se caracterizan por tener ↓ $[O_2]$ y ↑ $[N_2O]$ gas.
- La desnitrificación aparenta ser el proceso más atractivo para la eliminación N_2O de estas emisiones.
- **Proceso costoso**: Para mejorar la viabilidad del proceso se propuso producir → un compuesto de valor agregado (PHA).



FCA-UNA

Capítulo 3

Sistema experimental

- Biorreactores: 2.3 L BCR y ALR.
- Emisión sintética:
  - **BCR**: 3520 ± 290 ppm_v
  - **ALR**: 3560 ± 300 ppm_v
- $[O_2]$ = 1.1 ± 0.1 %.
- Inóculo: sepa metilotrophica *Paracoccus denitrificans* (DSM 413).
- Fuente de C/E: Metanol.

Environmental Technology Group
University of Valladolid

FCA-UNA

Condiciones de operación

Etapas	Días de operación	MSM-[NH_4Cl] (mg N L^{-1})	Remplazo de MSM (300 mL de MSM)	Carga de metanol (g C m^{-3} d^{-1})
I	1-43	396	**3** veces por semana	124
II	44-127	34	cada **2** días	93
III	128-180	68	cada **4** días	108

Capítulo 3

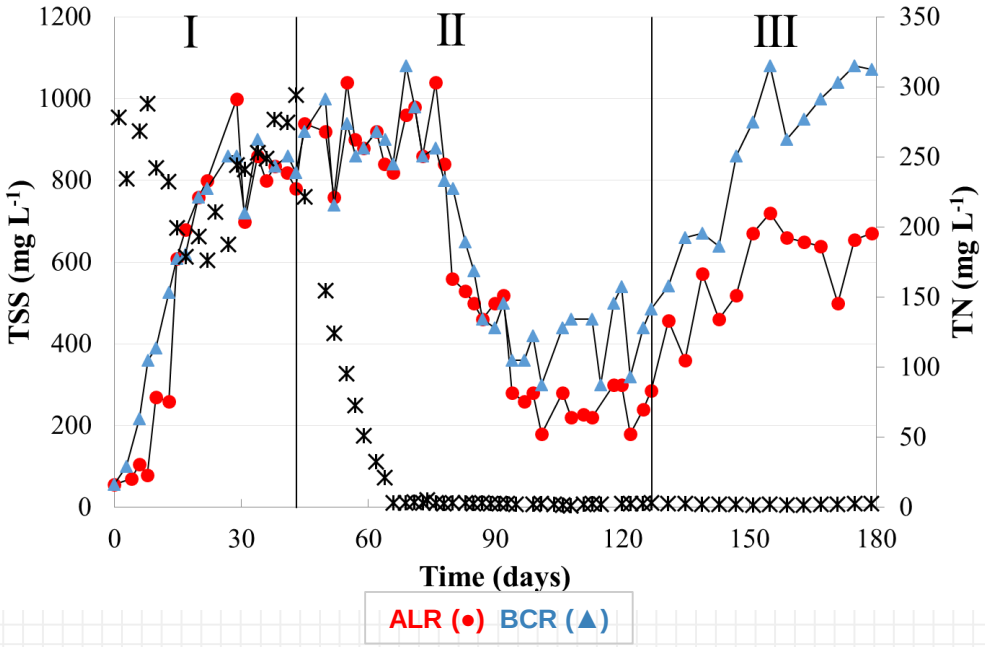
Environmental Technology Group
University of Valladolid

FCA-UNA

Capítulo 3

Efecto de la disponibilidad de N en la biomasa

- [Biomasa] estable en ~850 mg L^{-1} alcanzado después de 25 días.
- Disminución como consecuencia de la falta de nitrógeno a partir del día 66.
- [Biomasa] ↑ como resultado ↑ of [N] y la disminución de la frecuencia de remplazo de MSM.
- [Biomasa] estable final de ~1000 y ~650 mg L^{-1}.

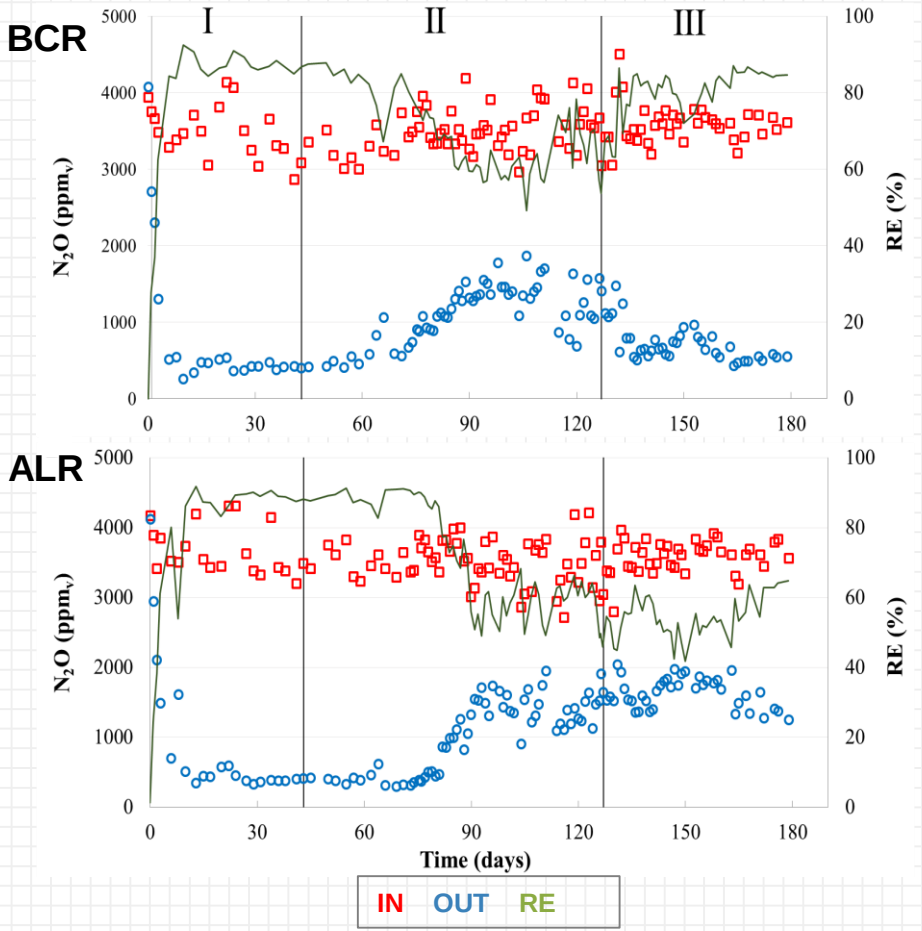


FCA-UNA

Capítulo 3

Efecto de la disponibilidad de N en la EE de N_2O.

- Alta EE de N_2O (>85 %) durante los primeros 70 días.
- ↓de la EE de N_2O luego de que se haya consumido el [N] disponible y ↓ [biomasa] .
- EE estable a partir del día 90 (BCR=62 ± 7% y ALR=58 ± 6%).
- [Biomasa] ↑ en Etapa III resultó en la restauración de la alta EE de N_2O en la BCR=84 ± 3%.

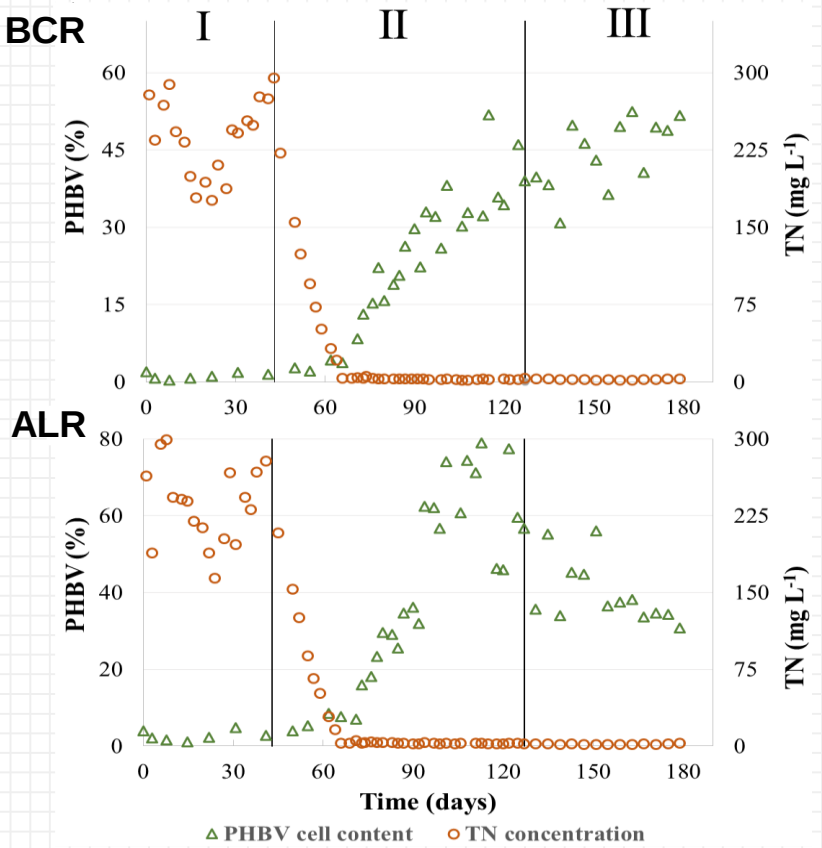


FCA-UNA

Capítulo 3

Efecto de la disponibilidad de N en la acumulación de biopolímeros

- El aumento de contenido celular de biopolímero se da como consecuencia de la limitación de N en la Etapa II.
- Contenidos estables de hasta 64 ± 11 %.
- Ambos sistemas mostraron baja productividad (relativa) debido a la baja concentración de biomasa.



Environmental Technology Group
University of Valladolid

FCA-UNA

Conclusiones

- Se demostró la viabilidad del proceso combinado de eliminación biológica de N_2O de Fuente industrial acoplado a la producción de biopolímeros.
- Altas EE de N_2O fueron registradas a pesar de las condiciones de limitación de N en los sistemas.
- La estrategia de limitación de nitrógeno resulto en una muy buena acumulación de biopolímeros.

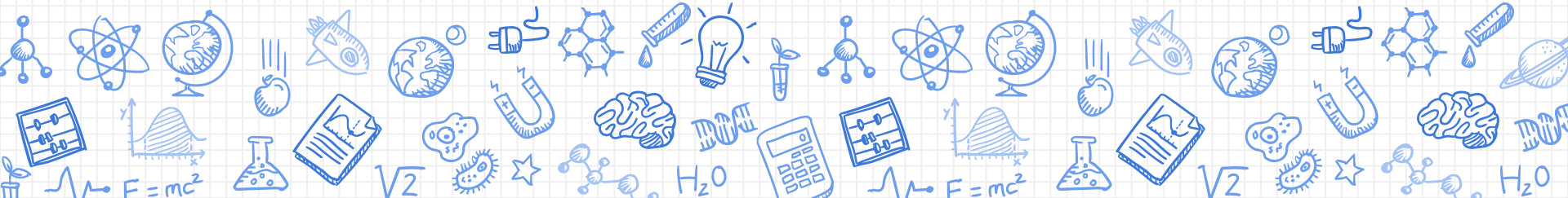
Capítulo 3

Environmental Technology Group
University of Valladolid

Evaluación del efecto de diferentes fuentes de carbono sobre la capacidad de eliminación de N_2O y producción acoplada de compuestos de valor agregado

Capítulo 4

O.D. Frutos, G. Barriguín, R. Lebrero, R. Muñoz. Sci. Total Environ. 2017, 598 765–771.



FCA-UNA

Capítulo 4

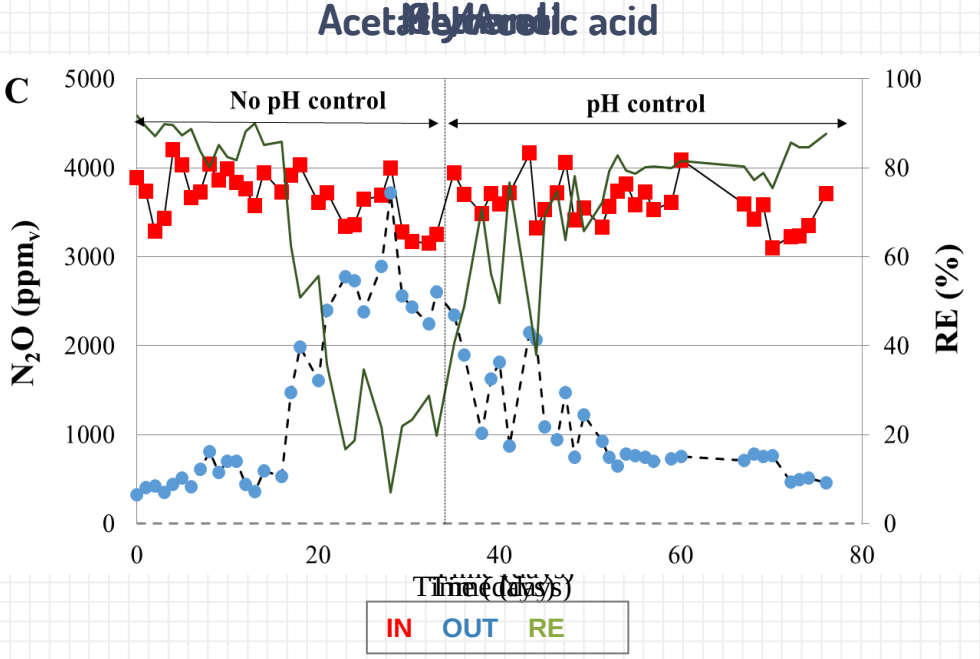
La evaluación del efecto de diferentes fuentes de carbono sobre la eliminación de N_2O y la coproducción de biopolímeros y la CoQ10 fue llevada a cabo en columnas de burbujeo.

Condiciones de operación	BCR con metanol	BCR con glicerol	BCR con acetato/ac. acético
Carga de C (g C m^{-3} d^{-1})	139	139/209	139
N-MSM (mg L^{-1})	68	68	68
Control de pH	NO	NO	NO/YES
Entrada [N_2O]	~3500	~3500	~3500
Inóculo	*P. denitrificans* Cult.	*P. denitrificans* Cult.	*P. denitrificans* Cult.

FCA-UNA

Desempeño de eliminación de N_2O de las columnas de burbujeo operadas con las diferentes fuentes de C.

- BCR con metanol registró EE de N_2O= 87± 3%.
- BCR con glicerol a una carga de 139 g C m^{-3} d^{-1} registró EE de N_2O= 89 ± 2%.
- La BCR con acetato/acetico registró EE N_2O >90%.
- BCR con glicerol con 209 g C m^{-3} d^{-1} registró EE de N_2O= 91 ± 3 %.
- ↑ pH se redujo la [biomass] y consecuentemente la EE de N_2O (20± 7%).
- Posterior a la etapa de control de pH se observa una mejora considerable en la EE.



Capítulo 4

Environmental Technology Group
University of Valladolid

FCA-UNA

Capítulo 4

Contenido celular de biopolímero y CoQ10 en los sistemas operados con metanol, glicerol and acetato/acético como fuentes de carbono.

Fuentes de carbono		TSS (mg L^{-1})	TN (mg L^{-1})	CoQ10 (mg g^{-1})	PHBV cell content (%)	PHV/PHBV ratio (%)
Metanol		1086 ± 80	3.2 ± 0.4	0.9	46 ± 5	0.38 ± 0.25
Glicerol	Baja carga	1638 ± 76	4.2 ± 0.5		31 ± 8	10 ± 1
	Alta carga	2707 ± 85	4.9 ± 0.5	0.4	25 ± 1	23 ± 4
Acetato/ácido acetico	Sin control de PH	525 ± 119	4.3 ± 1	1	31 ± 10	~1
	Con control de pH	1940 ± 106	4.5 ± 0.5	0.5	53 ± 8	0.4 ± 0.1

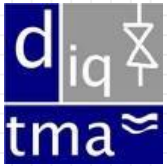
Environmental Technology Group
University of Valladolid

FCA-UNA

Conclusions.

- Altas EE de N_2O y alto contenido celular del biopolímero (PHBV) se obtuvieron independientemente de la fuente de C/E.
- Los valores más altos de contenido celular de PHBV se registraron en los sistemas operados con metanol and acetato/acético.
- El glicerol promovió la generación de PHV en el contenido celular del copolimero PHBV.

Capítulo 4

Environmental Technology Group
University of Valladolid

Agradecimientos