

Los sistemas bioelectroquímicos (BES) como tratamiento alternativo de nitrógeno de aguas contaminadas

Autores: S. Puig¹, N. Pous¹, M. D. Balaguer¹ y J. Colprim¹

¹ LEQUIA, Institut de Medi Ambient. Universitat de Girona. C/ Maria Aurèlia Capmany, 69. 17003. – Girona. Girona.

e-mail del autor principal: sebastia@lequia.udg.cat

Resumen

La presencia de nitrógeno es uno de los mayores retos del tratamiento de aguas, dado que se encuentra tanto en aguas residuales (amonio) como en aguas de consumo (nitrato en aguas superficiales y subterráneas). En aguas residuales, la aireación requerida para tratar biológicamente el amonio es uno de las principales causantes del consumo energético de las depuradoras. Además, en algunos casos el posterior proceso de desnitrificación puede estar limitado por el déficit de materia orgánica. Por otro lado, la presencia de nitratos en acuíferos o aguas superficiales es recurrente y la ausencia de materia orgánica en estos reservorios limita su tratamiento biológico. Esta es la razón por la cual los sistemas más utilizados se basan en la separación y concentración del nitrato, lo que implica elevados costes económicos y ambientales. En este sentido, el uso de sistemas bioelectroquímicos (BES) podría ayudar a reducir los costes asociados a la dosificación de los compuestos necesarios para la nitrificación (oxígeno) y la desnitrificación (materia orgánica).

El tratamiento de amonio mediante BES se evaluó partiendo de la hipótesis de usar un electrodo anódico como electro-aceptor de la nitrificación. Los resultados obtenidos mostraron una eliminación de amonio de $35 \pm 10 \text{ gN} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ y un consumo energético 35 veces inferior al de la aireación. Además, el proceso transformó el amonio a dinitrógeno gas en un 97%. La desnitrificación mediante BES es más común y se basa en el uso de un electrodo catódico como sustituto de la materia orgánica como electro-donador. Éste sistema ha demostrado su eficacia para el tratamiento de nitratos en aguas subterráneas a bajo coste, exhibiendo una velocidad de eliminación de nitrato máxima de $849 \pm 23 \text{ gN} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$. Además, su naturaleza autotrófica permitiría aplicarlo en el tratamiento de aguas carentes de altas cargas de materia orgánica. En resumen, los sistemas bioelectroquímicos presentan una oportunidad para reducir los costes energéticos del tratamiento de nitrógeno en aguas, ya sea tratando amonio o nitrato.

Palabras Clave: Agua residual, Agua subterránea, Desnitrificación autotrófica, Nitrificación, Sistemas bioelectroquímicos

Introducción

La presencia de nitrógeno es uno de los mayores retos del tratamiento de aguas, dado que se encuentra tanto en aguas residuales (amonio) como en aguas de consumo (nitrato), pero las tecnologías disponibles implican elevados costes de operación. En aguas residuales, la aireación requerida para tratar el amonio de aguas residuales es uno de los principales causantes del consumo energético de las depuradoras, estimado en $4.6 \text{ kWh} \cdot \text{kgN}^{-1}$ [1]. Además, en los procesos convencionales para el tratamiento de amonio, el posterior proceso de desnitrificación puede estar limitado por déficit de materia orgánica en algunos casos. Estos déficits en presencia de materia orgánica producen una disminución en la capacidad de desnitrificación, lo que puede llevar a la necesidad de añadir dicha materia orgánica externamente. Con todo ello, el proceso de desnitrificación en si mismo también supone un coste extra de operación ligado al tratamiento de los fangos que se generan de dicho proceso heterótrofo. En aguas potenciales de consumo, la presencia de nitratos es recurrente en distintos lugares del mundo. La contaminación por nitratos limita el uso de los recursos hídricos, lo que puede llevar a situaciones críticas en aquellas zonas geográficas donde hay escasez de agua, como por ejemplo el área mediterránea. La limitación principal para el tratamiento de nitratos en aguas superficiales o subterráneas es la ausencia de materia orgánica que permita la conversión biológica del nitrato a dinitrógeno gas. Por esta razón, los sistemas de tratamiento más utilizados se basan en la separación y concentración del nitrato, elevando los costes económicos y ambientales [2].

Con el objetivo de reducir los actuales costes ligados al tratamiento de nitrógeno tanto en aguas residuales como subterráneas, se puede encontrar un aliado en los sistemas bioelectroquímicos (BES). Esta tecnología se basa en el uso de microorganismos eléctricamente activos que tienen la capacidad de captar o donar electrones a un electrodo sólido. Esto supone una sustitución de los compuestos donadores o aceptores de electrones por un electrodo físico con capacidad ilimitada de flujo de electrones [3]. En el campo del tratamiento del nitrógeno, el uso de sistemas bioelectroquímicos (BES) podría ayudar a reducir sustancialmente los costes asociados a la adición de compuestos necesarios para llevar a cabo la nitrificación (oxígeno) y la desnitrificación (materia orgánica).

Materiales y Métodos

El tratamiento de amonio y de nitrato mediante BES se estudió en reactores independientes. Concretamente, para estudiar el tratamiento de amonio se utilizaron reactores rectangulares de doble cámara por triplicado. Cada reactor estaba formado por un ánodo y un cátodo rellenos de grafito granular (modelo 00514, diámetro 4 mm, EnViro-cell, Alemania) separados por una membrana de intercambio de aniones (AMI-7001, Membranes International Inc., EEUU). El volumen neto medio del ánodo (NAC) y del cátodo (NCC) fue de 0.46 ± 0.01 L y 0.37 ± 0.01 L, respectivamente. Los experimentos se llevaron a cabo mediante el control del potencial anódico en +800 mV vs. SHE (Standard Hydrogen Electrode) utilizando un potencióstato (SP-50 y VMP3, Bio-logic, Francia). Para realizar los experimentos se inoculó el reactor con una mezcla de fango aeróbico nitrificante (EDAR Girona) proveniente de un reactor de nitrificación parcial (LEQUIA) y de un reactor desnitrificante bioelectroquímico [2]. El reactor se alimentó con agua residual sintética a una concentración de amonio de $100 \text{ mgN-NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$, sin presencia de materia orgánica y se burbujeó con helio durante 15 minutos para eliminar la presencia de oxígeno en el medio. En la fase experimental se evaluó, no sólo la capacidad de nitrificación del sistema, sino también su dependencia bioelectroquímica mediante experimentos en circuito abierto (OCV), presencia/ausencia de amonio y se monitorizó en todo momento la posible presencia de oxígeno en el sistema (modelo 6050, Mettler Toledo, EEUU).

Para el tratamiento de nitratos se utilizaron reactores tubulares por duplicado. Cada reactor consistía en un reactor tubular concéntrico con dos compartimentos (ánodo y cátodo) separados mediante una membrana de intercambio de cationes (CEM, CMI-7000, Membranes Int., EEUU). El cátodo se encontraba en la parte interna del reactor, mientras que el ánodo se encontraba en la parte externa. El cátodo se relleno de grafito granular (modelo 00514, diámetro 1.5-5mm, EnViro-cell, Alemania) a modo de electrodo, reduciendo su volumen neto a 0.24L, mientras que para el ánodo se utilizó un electrodo de Ti-MMO (NMT electrodes, Sudáfrica). El reactor se inoculó con el efluente de un reactor anterior y se operó a un potencial catódico fijo de -123 mV vs. SHE utilizando un potencióstato (SP-50, Bio-logic, Francia). Durante la fase experimental se evaluó el efecto del tiempo de residencia hidráulico en un rango de 10.89 – 0.5h.

Resultados y Discusión

El tratamiento de amonio mediante BES se evaluó partiendo de la hipótesis de usar un electrodo anódico como electro-aceptor de la nitrificación [4]. En los distintos reactores utilizados se observó un perfil similar al que se muestra en la Figura 1. Se mostró un incremento de la eliminación de amonio conjuntamente con un incremento de la densidad de corriente que se estabilizó 20 días después de la inoculación. Se observó una eliminación de amonio de $35 \pm 10 \text{ gN} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ como valor medio de los tres reactores. El consumo energético relativo al proceso de nitrificación fue de $1.16 \pm 0.21 \text{ kWh} \cdot \text{kgN}^{-1}$, el cual es 35 veces inferior a los procesos de nitrificación aeróbica actuales. Además, sorprendentemente se detectó que el producto final del proceso no eran los productos de nitrificación (nitrito o nitrato), sino que, en un 97%, el producto de la eliminación de amonio era el dinitrógeno gas, lo cual podría indicar que dentro del sistema se estuviera produciendo una combinación de nitrificación bioelectroquímica y anammox. Cabe destacar que no se detectó presencia de oxígeno en ningún test ($< 0.1 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$), lo que da a entender que todo el proceso fue anaeróbico.

Dada la novedad de los resultados, se decidió realizar distintos experimentos para demostrar la dependencia bioelectroquímica del proceso. En primer lugar se operó el sistema sin electricidad, es decir, en modo de circuito abierto (OCV), lo que resultó en una caída de la eliminación de amonio hasta los $0.6 \text{ gN} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, representando el 1.7% de la eliminación de amonio observada en presencia de electricidad. A continuación, en circuito cerrado, se evaluó la densidad de corriente cuando se cambiaba el influente de un medio con amonio al mismo medio carente de amonio. Los resultados mostraron una bajada de la densidad de corriente de $4.6 \pm 0.6 \text{ mA} \cdot \text{L}^{-1}$ en presencia de amonio a $0.4 \pm 0.1 \text{ mA} \cdot \text{L}^{-1}$ sin amonio. Finalmente, se añadió un inhibidor de la nitrificación biológica en el medio (allylthiourea, ATU), lo que resultó en una reducción tanto de la eliminación de amonio ($0.5 \pm 0.5 \text{ gN} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$) como de la densidad de corriente ($0.3 \pm 0.1 \text{ mA} \cdot \text{L}^{-1}$). Este hecho confirmaba definitivamente que el proceso observado era debido a la actividad de las bacterias nitrificantes.

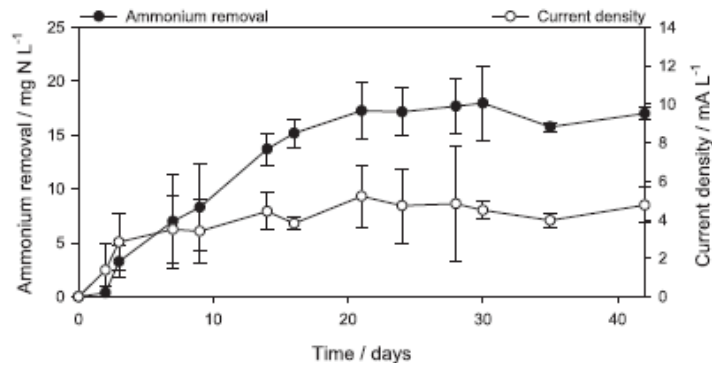


Figura 1. Evolución de la eliminación de amonio y de la densidad de corriente en el reactor nitrificante [4]

En cuanto al tratamiento de nitratos en agua potencial de consumo, cabe destacar que la desnitrificación mediante BES es más común, y se basa en usar un electrodo catódico como sustituto de la materia orgánica como electro-donador. En estudios previos se demostró que el tratamiento de nitratos en aguas subterráneas mediante BES se podía realizar a un bajo coste de operación mediante el control del potencial catódico ($0.68 \cdot 10^{-2} \text{ kWh} \cdot \text{gN}^{-1}$) [5]. Con el objetivo de incrementar la capacidad de tratamiento del sistema, en éste estudio se evaluó el uso de un reactor tubular y la operación a distintos tiempos de residencia hidráulicos (TRHs), tal como se muestra en la Figura 2 [6].

Los resultados mostraron un claro incremento tanto de la velocidad de eliminación de nitratos como de la densidad de corriente asociada cuando se aplicaban TRHs bajos. A un TRH de 28 minutos se observó la mayor velocidad de eliminación de nitratos, $849 \pm 23 \text{ gN} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, el cual representa un máximo en los valores reportados de desnitrificación en BES hasta la fecha y se equipara a los obtenidos para desnitrificación basada en burbujeo de hidrógeno. Además, los resultados obtenidos confirmaron que no se acumulaba nitritos en el proceso, demostrando su validez para el tratamiento de nitratos en aguas destinadas al consumo humano.

El hecho de obtener elevadas velocidades de eliminación con bajos TRHs implica, no solo un aumento de las prestaciones que hasta ahora se podían esperar de una BES, sino la posibilidad de implementar el sistema mediante el uso de reactores más compactos. Además, los resultados obtenidos no son sólo útiles para demostrar su viabilidad para el tratamiento de nitratos en agua subterránea, sino que su naturaleza autotrófica permitiría aplicarlo para el tratamiento de aguas deficientes en materia orgánica en general.

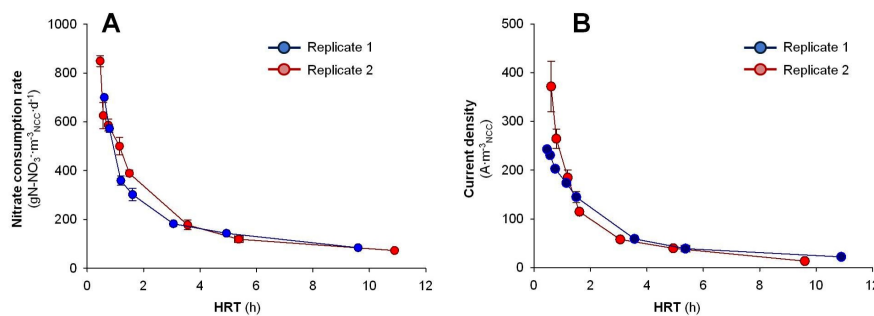


Figura 2. Evolución de la eliminación de nitratos y densidad de corriente respecto al TRH aplicado [6]

Conclusiones

Los resultados obtenidos sugieren que el uso de BES puede abrir una nueva vía de investigación para el tratamiento del amonio, dado que se puede realizar su conversión a dinitrógeno gas a un bajo coste energético mediante la combinación de procesos bioelectroquímicos con anammox. Por otro lado, la tecnología BES es perfectamente aplicable al tratamiento de aguas contaminadas por nitratos y con baja concentración de materia orgánica. De la misma forma, los resultados obtenidos confirman que se pueden alcanzar elevadas velocidades de eliminación de nitratos. En resumen, los sistemas bioelectroquímicos presentan una oportunidad plausible para reducir los costes energéticos del tratamiento de nitrógeno en aguas.

Referencias

1. Ekman M, Bjorlenius B., Andersson M. (2006). Control of the aeration volume in an activated sludge process using supervisory control strategies. *Water Res.* 40, 1668-1676.
2. Twomey K.M, Stillwell A.S., Webber M.E. (2010). The unintended energy impacts of increased nitrate contamination from biofuels production. *J. Environ. Monit.* 10 (1), 218-224.
3. Rabaey K., Angenent L., Schröder U., Keller J. (2009). *Bioelectrochemical systems: From extracellular electron transfer to biotechnological application.* International water association publishing, London.
4. Vilajeliu-Pons A., Koch C., Balaguer M.D., Colprim J. (2018). Microbial electricity driven anoxic ammonium removal. *Water Research*, 130, 168-175.
5. Pous N., Puig S., Balaguer M.D., Colprim J. (2015). Cathode potential and anode electron donor evaluation for a suitable treatment of nitrate-contaminated groundwater in bioelectrochemical systems. *Chemical Engineering Journal*, 263, 151-159.
6. Pous N., Puig S., Balaguer M.D., Colprim J. (2017). Effect of hydraulic retention time and substrate availability in denitrifying bioelectrochemical systems. *Environmental Science Water Research & Technology*, 3 (5), 922-929