

# Eliminación de cobre en aguas residuales mediante sistemas bioelectroquímicos

R. Mateos, P. López, D. García, R.M. Alonso, A. Morán

Grupo de Ingeniería Química, Ambiental y Bioprocesos, Instituto de Recursos Naturales, Universidad de León, Avda. Portugal, 41, 24009, León

amorp@unileon.es

## Resumen

Los sistemas bioelectroquímicos son una tecnología novedosa para convertir directamente materiales biodegradables en electricidad (Escapa et al. 2016). Una posible aplicación de los sistemas bioelectroquímicos es la recuperación de metales presentes en las aguas procedentes de la minería metalúrgica. Por otra parte la cantidad de materias primas de origen metálico desciende rápidamente por lo que son necesarios nuevos métodos para conseguir una minería sostenible.

En este trabajo se propone combinar la eliminación de metales, en este caso cobre, de los efluentes de este tipo, a la vez que se recuperan en estado nativo consiguiendo metales puros y una solución para zonas contaminadas. La experimentación se realiza en una celda consistente en un reactor de vidrio con dos compartimientos, uno anódico separado del catódico mediante una membrana de intercambio catiónico.

El ánodo ha sido inoculado con efluente de otras celdas bioelectroquímicas. El electrolito del cátodo ha sido preparado con sulfato de cobre disuelto en una disolución de HCl a 0,2 M. El potencial del ánodo se mantiene a 500 mV respecto de la referencia de Ag/AgCl.

El electrolito del cátodo no se renueva en el transcurso del experimento. En el ánodo existe una recirculación constante de medio desde la celda hacia una botella con un volumen de 2 L. Los ensayos fueron realizados a una temperatura constante de 20 °C. Como fuente de carbono se prepara una disolución de acetato de sodio a 20 mM lo que proporciona una demanda química de oxígeno de 1,27 g O<sub>2</sub>. Los resultados indican que se requiere una energía mínima por kilo de metal reducido de 148 Wh kg<sup>-1</sup> para una velocidad de reducción del metal de 67,5 g Cu día<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>.

**Palabras Clave:** *Sistemas bioelectroquímicos, metales, recuperación*

## 1.- Introducción

Las pilas de combustible microbianas son una tecnología novedosa para convertir materiales biodegradables directamente en electricidad. Durante los últimos años las aplicaciones de las pilas de combustible microbianas se han ampliado hacia la producción de compuestos de alto valor añadido como hidrógeno. Una nueva aplicación de este tipo de celdas es la recuperación de metales presentes en las aguas procedentes de la minería metalúrgica, aguas que pueden ofrecer altas concentraciones de metales pesados tales como cobre, cobalto, níquel y cromo (Tandukar et al. 2009; Wang et al. 2015). La minería y las industrias metalúrgicas son los máximos contribuyentes a la contaminación por cobre de origen humano. El cobre supone un riesgo ambiental ya que en altas concentraciones presenta gran toxicidad y existen estudios satisfactorios de su precipitación en MFC (Heijne et al. 2010).

Por otra parte la cantidad de materias primas de origen metálico desciende rápidamente incrementando el coste de los materiales manufacturados; por este motivo son necesarios nuevos métodos para conseguir una minería sostenible.

La propuesta de este estudio consiste en combinar la eliminación de cobre de los efluentes de este tipo, con la recuperación como metales puros (Wu et al. 2016). Dando así una solución para zonas contaminadas y una posible nueva fuente de materia prima.

El método para recuperar metales implica una reacción redox. La reacción anódica oxida materia orgánica, mientras que la reacción del cátodo capta electrones provenientes del ánodo para reducir especies metálicas. La carga en la disolución es equilibrada mediante el paso de cationes entre las cámaras separadas por una membrana de intercambio catiónico.

En este estudio, el ánodo biológico oxidará acetato para generar los protones y electrones necesarios. En el catolito se introducen cationes  $\text{Cu}^{+2}$  en forma de sulfato de cobre que son reducidos hasta su forma elemental, y depositados sobre un cátodo de soporte de titanio. El pH de la disolución debe mantenerse bajo para evitar que la precipitación de óxido de cobre, lo que imposibilitaría su reducción.

## 2.- Materiales y Métodos

### 2.1.- Montaje experimental

La celda utilizada en los ensayos consiste en un reactor de vidrio con dos compartimientos, un compartimiento anódico separado de un compartimiento catódico mediante una membrana de intercambio catiónico. Cada cámara contendrá 100mL de disolución.



**Figura 1. Imagen del montaje**

El ánodo construido en fieltro de carbono tiene una superficie de  $24,7 \text{ cm}^2$ , mientras que el cátodo está compuesto por un hilo de titanio de 66 cm. El potencial del ánodo se establece respecto a un electrodo de referencia Ag/AgCl y corresponde a +500 mV.

La inoculación del ánodo se lleva a cabo a partir de efluente de una celda bioelectroquímica en operación, mientras que el cátodo consiste en una disolución de sulfato de cobre en medio HCl 0,2M con el objetivo de mantener un pH bajo.

El electrolito del cátodo no se renueva en el transcurso del experimento. Por el contrario, en el anolito existe una recirculación constante de medio desde la celda hacia una botella con un volumen de 2 L. Los ensayos fueron realizados a una temperatura constante de  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## 2.2.- Técnicas electroquímicas

Para la realización de experimentos electroquímicos es necesario, además de la celda previamente descrita, un dispositivo electrónico capaz de fijar y medir variables electroquímicas entre los electrodos. El equipo utilizado en este trabajo integra los elementos necesarios (potenciostato, generador de señal y adquisición/registro de datos) en un único dispositivo que es conectado vía USB a un PC. En todas las pruebas analíticas se ha utilizado un potenciostato AutoLab® y su software original asociado.

## 3.- Resultados y Discusión

Como puede verse en la figura 2 la deposición cualitativa de cobre se observa a simple vista sobre el cátodo de titanio. Hecho que se comprueba claramente en todos los ensayos llevados a cabo.

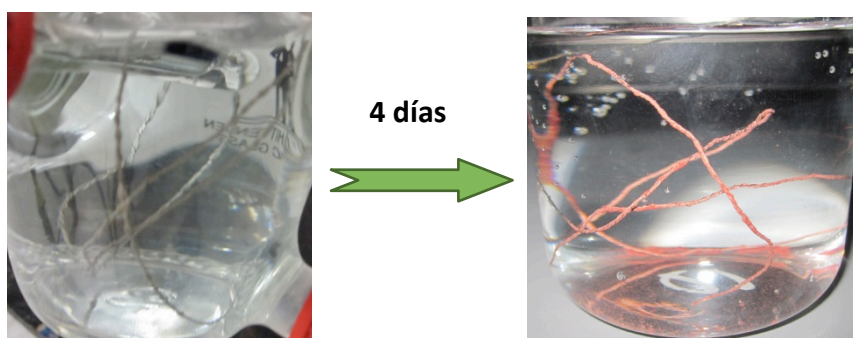


Figura 2: Deposition of copper on titanium at a glance

### 3.1.- Ensayo realizado con agua sintética

Como medio de cultivo para el anolito se prepara una disolución nutritiva with acetate of sodium 20 mM lo que proporciona una demanda química de oxígeno de 1,27 g O<sub>2</sub>.

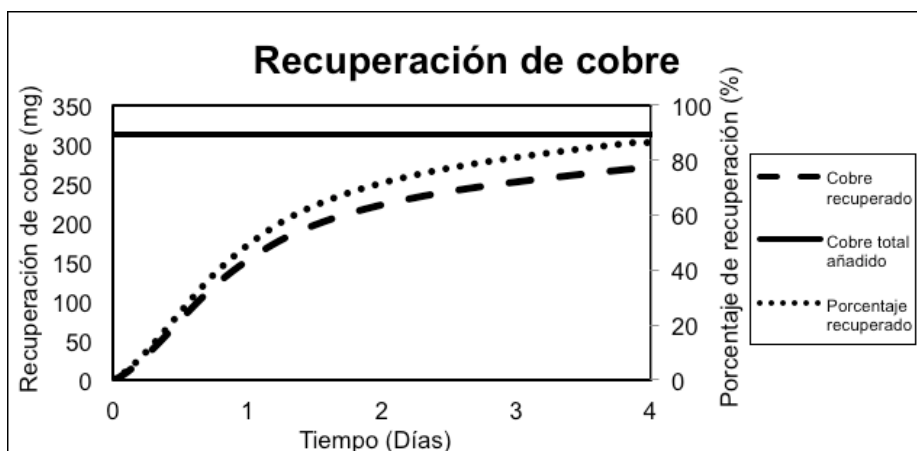


Figura 3: Evolution of the recovery of copper using synthetic effluent as anolyte

Los resultados obtenidos arrojan una velocidad media de reducción de cobre sobre el cátodo de  $69,7 \text{ g Cu día}^{-1} \text{ m}^{-2}$  a lo largo de las 93 horas del periodo de reducción del metal. El perfil de reducción se muestra en la figura 3. Para llevar a cabo este proceso la celda electroquímica consumió una energía de  $148 \text{ Wh kg}^{-1}$ .

### 3.2.- Ensayo realizado con agua residual

En el caso de los ensayos llevados a cabo con agua residual real, se utilizó un efluente con una demanda química de oxígeno de  $1,27 \text{ g O}_2$  igual al medio sintético utilizado anteriormente.

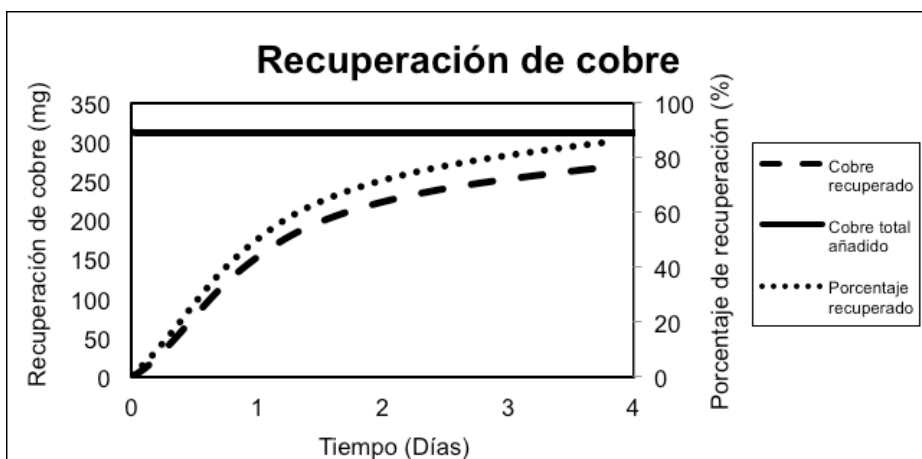


Figura 4: Evolución de la recuperación de cobre usando efluente real como ánodo

Los resultados obtenidos arrojan una velocidad media de reducción de cobre sobre el cátodo de  $67,5 \text{ g Cu día}^{-1} \text{ m}^{-2}$  a lo largo de las 93 horas del periodo de reducción del metal. El perfil de reducción se muestra en la figura 3. Para llevar a cabo este proceso la celda electroquímica consumió una energía de  $305 \text{ Wh kg}^{-1}$ .

## Conclusiones

El sistema bioelectroquímico propuesto en este estudio es capaz de llevar a cabo la reducción catódica de cobre tanto para efluente sintético como real utilizados como sustrato en el ánodo.

Teniendo en cuenta que los perfiles de reducción son muy similares, se observa una tasa de reducción de cobre de  $67,5 \text{ g Cu día}^{-1} \text{ m}^{-2}$  para la celda funcionando con efluente sintético, lo que representa una tasa ligeramente inferior a la observada utilizando efluente sintético ( $69,7 \text{ g Cu día}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ).

En cuanto al consumo eléctrico de las celdas, se comprueba que la celda operando con efluente sintético presenta un consumo que representa aproximadamente el doble que en el caso de la celda operando con efluente sintético.

## Referencias

1. Escapa, A., R. Mateos, E.J. Martínez, and J. Blanes. (2016) *Microbial Electrolysis Cells: An Emerging Technology for Wastewater Treatment and Energy Recovery. From Laboratory to Pilot Plant and beyond. Renewable and Sustainable Energy Reviews* 55, 942–56.
2. Heijne, A. Ter, Liu, F., van der Weijden, R., Weijma, J., Buisman, C. J. N., & Hamelers, H. V. M. (2010). *Copper Recovery Combined with Electricity Production in a Microbial Fuel Cell. Environmental Science & Technology*, 44(11), 4376–4381.
3. Tandukar, M., Huber, S. J., Onodera, T., & Pavlostathis, S. G. (2009). *Biological Chromium(VI) Reduction in the Cathode of a Microbial Fuel Cell. Environmental Science & Technology*, 43(21), 8159–8165.
4. Wang, Q., Huang, L., Yu, H., Quan, X., Li, Y., Fan, G., & Li, L. (2015). *Assessment of five different cathode materials for Co(II) reduction with simultaneous hydrogen evolution in microbial electrolysis cells. International Journal of Hydrogen Energy*, 40(1), 184–196.
5. Wu, D., Huang, L., Quan, X., & Li Puma, G. (2016). *Electricity generation and bivalent copper reduction as a function of operation time and cathode electrode material in microbial fuel cells. Journal of Power Sources*, 307, 705–714