

# TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES URBANAS MEDIANTE ELECTRÓLISIS BIOCATALÍTICA EN UN REACTOR MEC BICAMERAL

L. Gil-Carrera, A. Escapa, R. Moreno, A. Morán

Instituto de Recursos Naturales (IRENA), Universidad de León. Av. Portugal, nº 41. 24009 – León

lgilc@unileon.es

## Resumen

Los reactores MEC se engloban dentro de los sistemas bioelectroquímicos, que se definen como sistemas electroquímicos en los cuales al menos una de las reacciones electroquímicas (anódica y/o catódica) es catalizada por microorganismos electrógenos. En los reactores MEC los microorganismos funcionan como catalizadores y convierten la energía química en H<sub>2</sub> mediante la aportación de una cierta cantidad de energía en condiciones anaerobias.

En este estudio se han evaluado los siguientes factores para el tratamiento de aguas residuales urbanas (ARU): (i) parámetros de operación como el tiempo de retención hidráulica (TRH), la carga orgánica (OLR) y la tensión aplicada (Vap); (ii) la eficiencia de celdas operadas en serie.

Los reactores MEC diseñados están constituidos por dos módulos conectados hidráulicamente en serie y operados con ARU. Este diseño permitió alcanzar una tasa de eliminación de la demanda química de oxígeno (DQO) del agua residual del 86% con unos consumos de energía de 0.3-1.5Wh /g-DQO eliminada, lo cual es comparable e incluso inferior a los valores obtenidos con tratamiento aerobios convencionales. La producción de hidrógeno se ha visto limitada por la baja carga orgánica contenida en el agua residual así como por la tensión aplicada.

Los trabajos de investigación realizados han permitido identificar la tensión, el tiempo de retención (TRH) y la carga orgánica (OLR) óptima que garantiza un eficiente tratamiento de aguas residuales urbanas mediante reactores MEC operados en serie.

### Palabras Clave

ARU, DQO, electrolisis biocatalítica, MEC, producción de hidrógeno.

## Introducción

Los tratamientos biológicos permiten la conversión de materia orgánica en subproductos útiles para el ser humano de forma espontánea en ecosistemas naturales (Rozendal 2007). Uno de los productos que puede ser obtenido de la materia orgánica presente en las aguas residuales es el H<sub>2</sub>. Los métodos de producción biológica de H<sub>2</sub> incluyen aquellos que dependen de la luz y otros como la fermentación oscura, y la reacción water-gas shift mediada por bacterias fotoheterótrofas (Gómez *et al.* 2011). Estos métodos tienen baja eficiencia en cuanto a producción de H<sub>2</sub>, atribuido a limitaciones termodinámicas y al consumo de este por metanógenos. Un mecanismo capaz de superar esa barrera termodinámica es el electrolizador biocatalítico que permite producir H<sub>2</sub> asociando la capacidad de las bacterias electrogénas para degradar la materia orgánica (usando un ánodo como aceptor de electrones) con la capacidad de generación de H<sub>2</sub> a partir de una reacción en el cátodo. Aunque este proceso requiere cierta cantidad de energía en forma de electricidad, esta es inferior a la necesaria en otros procesos de producción de H<sub>2</sub> como la electrólisis del agua (Liu *et al.* 2005; Rozendal *et al.* 2006).

En los últimos años se ha demostrado que los MECs son una tecnología prometedora para la depuración de aguas residuales asociada a la producción de hidrógeno (Rozendal *et al.* 2008; Tartakovsky *et al.* 2009; Gil-Carrera *et al.* 2011). Sin embargo, antes de que los reactores a

escala de laboratorio puedan ser transformados en reactores comerciales viables desde un punto de vista técnico y económico, es necesario investigar el efecto que tienen ciertos parámetros de operación (TRH, tensión aplicada, pH, T<sup>a</sup>, etc.) así como eliminar ciertos obstáculos que limitan su rendimiento (sobrepotenciales, pérdidas coulombicas, recirculación de H<sub>2</sub>, etc.).

## Materiales y Métodos

Las celdas ensayadas han sido de 200 mL para escala laboratorio y 5 L para escala piloto.

Diseño experimental. Se diseñaron una serie de ensayos en celdas de pequeña escala y posteriormente en escala piloto. Los ensayos se centraron en estudiar el efecto del TRH, de la carga orgánica del influente y de la tensión aplicada en la producción de hidrógeno y la eliminación de DQO. Las celdas fueron alimentadas con ARU de la depuradora de Navalmorales (Toledo). Para la escala laboratorio se seleccionaron tres tensiones (0.5V, 0.85V y 1.2 V) y tres TRH (6, 20 y 36 h) y para la planta piloto se seleccionaron cinco TRH entre 25 y 4 horas, que corresponden a cargas orgánicas que llegan al primer módulo de 0.10 a 1.3 g L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>.

Métodos analíticos. El gas producido durante los ensayos se contabilizó utilizando medidores ritter (MilliGascounter MGC-1, Ritter Apparatebau). La composición del gas se analizó con un cromatógrafo de gases (GC Varian CP 3800). El amonio se determinó con un electrodo de ión-selectivo (781 pH/Ion Meter de Methrom). El pH y conductividad se midieron con un pH metro (GLP 21, Crison Instruments, S.A. Spain) y un conductímetro (LF 330 / SET WTW – Tetracon 325), respectivamente. La DQO se determinó por valoración (Metrohm 862 Compact Titrosampler) y la DBO<sub>5</sub> con el equipo OxiTop. Más detalles pueden encontrarse en (Escapa *et al.* 2012). Para caracterizar las celdas se realizaron barridos de tensión cambiando la tensión aplicada entre +0.2 y +1.3 V (Tartakovsky *et al.* 2009).

## Resultados y Discusión

**Reactores en serie: ensayo preliminar a pequeña escala.** Para escalar un reactor de electrolisis biocatalítica, la opción más razonable sería el empleo de varias unidades de electrolisis de tamaño reducido trabajando en serie, en lugar de una única unidad de gran tamaño. Esto facilitaría la instalación y las posteriores labores de mantenimiento de varias unidades más pequeñas y manejables. Además a medida que aumenta el tamaño de una unidad de electrolisis disminuye su rendimiento. Por esto se estimó necesario realizar un estudio preliminar para tratar de dilucidar cuál sería el comportamiento de dos unidades trabajando en serie, y cuál sería la combinación óptima de tensiones entre ambas unidades. Este ensayo se realizó con celdas conectadas en serie y el TRH global fue 20 h (10 h en cada módulo) alimentadas con ARU. En la tabla1 se resumen los resultados.

**Tabla 1.** Resumen de resultados obtenidos en los ensayos de dos celdas funcionando en serie.

Ens.	Tens. MEC-1 (V)	Tens. MEC-2 (V)	DQO in (gDQO/L)	DQO elim. (%)
1	0.85	0.85	0.343	57
2	0.85	1.20	0.197	46
3	0.85	0.50	0.254	30
4	0.50	0.85	0.323	47
5	1.20	0.85	0.258	55

Cuando ambas celdas fueron sometidas a la misma tensión (ensayo1 en tabla 1) se observó la máxima tasa de eliminación de DQO (57%), teniendo lugar los mayores consumos de energía y tasas de eliminación de DQO en la celda MEC-1. Esta combinación de tensiones se considera el escenario de referencia. Un aumento de la tensión en la celda MEC-2 hasta 1.2V (ensayo 2) se tradujo en un incremento de la potencia consumida hasta el máximo detectado (6.9 kWh kgDQO<sup>-1</sup>) y un descenso de un 20 en la tasa de eliminación de DQO. A pesar de que ambas celdas eliminaron una cantidad similar de DQO, el consumo de energía en la celda segunda fue 10 veces superior a la primera. Reducir la tensión en la MEC-1 hasta 0.5V (ensayo3) también supuso un aumento de la potencia consumida con respecto al escenario de referencia aunque no tan elevado como en el caso anterior. Cuando la tensión en la celda MEC-2 (segunda celda) permaneció fija en 0.85V (ensayo 4) y se situó la tensión en la celda situada en primer lugar en 0.5 se observó el mínimo consumo de energía (2.8 kWh kgDQO<sup>-1</sup>) con una tasa de eliminación de DQO un 20% inferior a la obtenida en el escenario de referencia. Incrementar la tensión en el reactor inicial hasta 1.2V permitió obtener una tasa de eliminación de DQO similar a las conseguidas en el escenario de referencia, aunque con un consumo de energía un 40% mayor.

Posteriormente, y con el objeto de ofrecer una valoración preliminar del efecto del TRH, se redujo desde 24 hasta 6 horas (3 h en cada reactor) manteniendo la combinación de tensiones aplicadas en el escenario de referencia (tabla 1). En estas condiciones, la tasa de eliminación de DQO se situó en un 68% con un consumo tan bajo como 1.2kWh kgDQO<sup>-1</sup>. Sin embargo, la celda MEC-1 eliminó más del 50% de la DQO con consumo de unos 0.7 kWh kgDQO<sup>-1</sup>, en la celda MEC-2 sólo se eliminó el 15% con un consumo unas 5 veces superior. Cuando el TRH se elevó a 36 h manteniendo la combinación de tensiones del ensayo a 6h, la eliminación de DQO alcanzó el 39% disparándose el consumo hasta 6.5 kWh kgDQO<sup>-1</sup>. De nuevo en el primer reactor se eliminó una mayor cantidad de DQO (25%) con un consumo de 4.14 kWh kgDQO<sup>-1</sup>, mientras que en el segundo se eliminó el 14% con un coste energético de 11.34kWh kgDQO<sup>-1</sup>.

**Reactores en serie: ensayo a tamaño escala piloto.** Los ensayos se han realizado con ARU de la depuradora de Navalmaorales (Toledo) con dos celdas (M<sub>A</sub> y M<sub>B</sub>) en serie de 5 L de volumen total. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

**Tabla 2.** Resultados de los ensayos realizados bajo diferentes TRH.

TRH (h)	MÓDULO A					MÓDULO B				
	OLR (gLa <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )	DQO ef (mg-DQO L <sup>-1</sup> )	H <sub>2</sub> (mL La <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )	E <sub>cul</sub> (%)	E <sub>cat</sub> (%)	OLR (gLa <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )	DQO ef (mg-DQO L <sup>-1</sup> )	H <sub>2</sub> (mL La <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )	E <sub>cul</sub> (%)	E <sub>cat</sub> (%)
25	0.10	24.7	16.6	94.3	15.9	0.05	22.2	27.8	719.6	4.4
23	0.17	25.6	19.2	39.6	17.6	0.05	23.3	3.2	806.9	2.5
15	0.37	23.5	8.3	19.2	13.3	0.07	20.7	7.1	568.5	3.3
11	0.35	19.0	8.8	24.6	8.0	0.08	12.0	2.5	229.7	7.9
7	0.67	32.3	9.2	15.3	17.6	0.22	22.3	1.6	111.8	3.3
4	1.32	70.1	7.6	10.6	24.3	0.62	40.3	3.3	44.8	54.7

**Tasa de eliminación de DQO.** Se comenzó con un TRH de 25 h alcanzando una eliminación de DQO de 59%. En los siguientes TRH de 23 a 15 h, la eliminación de la DQO en M<sub>A</sub> aumentó al disminuir el TRH, mientras que en M<sub>B</sub> la depuración fue insignificante. La DQO eliminada por ambos módulos varió entre 60 y 86%, este último fue para 15 h. Solamente cuando el TRH fue inferior a 11 h la cantidad de DQO eliminada en M<sub>B</sub> comenzó a ser notable. Mientras la DQO eliminada en M<sub>A</sub> continuó con la misma tendencia previamente observada.

Producción de hidrógeno. La producción de H<sub>2</sub> en el reactor (M<sub>A</sub>+M<sub>B</sub>) aumentó de manera significativa al disminuir el TRH, este incremento fue superior cuando el TRH se situó por debajo de 7 h. La producción fue superior de manera constante en M<sub>A</sub> excepto para el TRH de 4 h, donde la producción de H<sub>2</sub> en M<sub>B</sub> se disparó superando a M<sub>A</sub> en al menos 70%. Esto se debe a la mayor cantidad de materia orgánica que alcanza la segunda unidad, por lo que podemos considerar que la primera unidad estaba sobrealimentada y los electrógenos no fueron capaces de convertir toda la carga orgánica disponible en corriente, dejando un exceso de sustrato para el crecimiento de metanógenos. Así la proporción de metano comenzó a aumentar con un TRH de 7 h. Ese incremento en la fuente de carbono crea un nicho para los metanógenos que compiten con los electrógenos y se ven favorecidos por dichas condiciones.

Consumo energético. La energía producida fue siempre inferior a la energía consumida, lo que indica que no hay producción neta durante el proceso independientemente del TRH. Si bien la tendencia observada indica que menores TRH son más eficientes energéticamente ya que el consumo en kWh por kg de DQO eliminado es menor a medida que disminuimos el TRH, así como la producción de hidrógeno se ve incrementada, lo que arroja menores consumos energéticos netos (0.24-4.24 kW kg-DQO<sup>-1</sup> eliminada, para 4 y 25 horas respectivamente).

## Conclusiones

Se ha observado que es posible disminuir el TRH hasta valores comparables a los empleados en sistemas aerobios de depuración sin afectar en gran medida el rendimiento del reactor. Además se ha estimado la carga orgánica limitante que hace eficiente el uso de celdas en serie. Así para TRH de 11 h (0.35 g-DQO La<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>) se han conseguido tasas de eliminación de DQO del 86% con un consumo de energía inferior al de los sistemas aerobios, e incluso menor si se toma en consideración la energía generada en forma de hidrógeno.

**Agradecimientos:** Isolux-Corsan, S.A y el Ministerio de Ciencia e Innovación (Proyecto:ENE 20009-10395).

## Referencias

- Escapa A., Gil-Carrera L., García V. and Morán A. (2012). Performance of a continuous flow microbial electrolysis cell (MEC) fed with domestic wastewater. *Bioresource Technology*. (117), 55-56-62.
- Gil-Carrera L., Mehta P., Escapa A., Morán A., García V., Guiot S. R. and Tartakovsky B. (2011). Optimizing the electrode size and arrangement in a microbial electrolysis cell. *Bioresour Technol.* **102**(20), 9593-9598.
- Gómez X., Fernández C., Fierro J., Sánchez M. E., Escapa A. and Morán A. (2011). Hydrogen production: Two stage processes for waste degradation. *Bioresour Technol.* **102**(18), 8621-8627.
- Liu H., Grot S. and Logan B. E. (2005). Electrochemically Assisted Microbial Production of Hydrogen from Acetate. *Environ Sci Technol.* **39**(11), 4317-4320.
- Rozendal R. A. (2007). Hydrogen Production through Biocatalyzed Electrolysis. PhD thesis, Wageningen Universiteit, Wageningen (The Netherlands).
- Rozendal R. A., Hamelers H. V. M., Euverink G. J. W., Metz S. J. and Buisman C. J. N. (2006). Principle and perspectives of hydrogen production through biocatalyzed electrolysis. *Int J Hydrogen Energy.* **31**(12), 1632-1640.
- Rozendal R. A., Hamelers H. V. M., Rabaey K., Keller J. and Buisman C. J. N. (2008). Towards practical implementation of bioelectrochemical wastewater treatment. *Trends in Biotechnology.* **26**(8), 450-459.
- Tartakovsky B., Manuel M. F., Wang H. and Guiot S. R. (2009). High rate membrane-less microbial electrolysis cell for continuous hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy.* **34**(2), 672-677.