Agència
de Gestió d'Ajuts
Universitaris
i de Recerca

UNIÓ EUROPEA
Fons Social Europeu

Memòria justificativa de recerca de les beques predoctorals per a la formació de personal investigador (FI)

La memòria justificativa consta de les dues parts que venen a continuació:
1.- Dades bàsiques i resums
2.- Memòria del treball (informe científic)

Tots els camps són obligatoris

1.- Dades bàsiques i resums

Títol del projecte ha de sintetitzar la temàtica científica del vostre document.
ELIMINACIÓ AUTOTRÒFICA DE NITROGEN EN UNA PILA BIOLÒGICA (MICROBIAL FUEL CELLS)

Dades de l'investigador (benficiari de l'ajut)

Nom
Marc

Cognoms
Serra Muñoz

Correu electrònic
marc.lequia@gmail.com

Dades del director del projecte

Nom
Jesús

Cognoms
Colprim Galceran

Correu electrònic
J.Colprim@lequia.udg.cat

Dades de la universitat / centre al que s'està vinculat
Universitat de Girona (UdG)

Número d'expedient
2011FIB00084

Paraules clau: cal que esmenteu cinc conceptes que defineixin el contingut de la vostra memòria.
Microbial Fuel Cells, Piles biològiques, Producció energia elèctrica, Desnitrificació, Eliminació autotròfica de nitrogen

Data de presentació de la justificació
23/03/11

Generalitat de Catalunya
Departament d'Innovació,
Universitats i Empresa

Resum en la llengua del projecte (màxim 300 paraules)
L'aigua i l'energia formen un binomi indissociable. En relació al cicle de l'aigua, des de fa varies dècades s'han desenvolupat diferents formes per recuperar part de l'energia relacionada amb l'aigua, per exemple a partir de centrals hidroelèctriques. No obstant, l'ús d'aquesta aigua també porta associat un gran consum energètic, relacionat sobretot amb el transport, la distribució, la depuració, etc... La depuració d'aigües residuals porta associada una elevada demanda energètica (Obis et al.,2009). En termes energètics, tot i que la despesa elèctrica d'una EDAR varia en funció de diferents paràmetres com la configuració i la capacitat de la planta, la càrrega a tractar, etc... es podria considerar que el rati mig seria d' aproximadament 0.5 KWh•m-3.Els principals costos d'explotació estan relacionats tant amb la gestió de fangs (28%) com amb el consum elèctric (25%) (50% tractament biològic).

Tot i que moltes investigacions relacionades amb el tractament d'aigua residual estan encaminades en disminuir els costos d'operació, des de fa poques dècades s'està investigant la viabilitat de que l'aigua residual fins i tot sigui una font d'energia, canviant la perspectiva, i començant a veure l'aigua residual no com a una problemàtica sinó com a un recurs. Concretament s'estima que l'aigua domèstica conté 9.3 vegades més energia que la necessària per el seu tractament mitjançant processos aerobis (Shizas et al., 2004).

Un dels processos més desenvolupats relacionats amb el tractament d'aigües residuals i la producció energètica és la digestió anaeròbia. No obstant, aquesta tecnologia permet el tractament d'altes càrregues de matèria orgànica generant un efluent ric en nitrogen que s'haurà de tractar amb altres tecnologies.

Per altre banda, recentment s'està investigant una nova tecnologia relacionada amb el tractament d'aigües residuals i la producció energètica: les piles biològiques (microbial fuel cells, MFC). Aquesta tecnologia permet obtenir directament energia elèctrica a partir de la degradació de substrats biodegradables (Rabaey et al., 2005).

Les piles biològiques, més conegudes com a Microbial Fuel Cells (acrònim en anglès, MFC), són una emergent tecnologia que està centrant moltes mirades en el camp de l' investigació, i que es basa en la producció d'energia elèctrica a partir de substrats biodegradables presents en l'aigua residual (Logan., 2008). Els fonaments de les piles biològiques és molt semblant al funcionament d'una pila Daniell, en la qual es separa en dos compartiments la reacció d'oxidació (compartiment anòdic) i la de reducció (compartiment catòdic) amb l'objectiu de generar un determinat corrent elèctric. En aquest estudi, bàsicament es mostra la posada en marxa d'una pila biològica per a l'eliminació de matèria orgànica i nitrogen de les aigües residuals.

Resum en anglès(màxim 300 paraules)
Water and energy are an inseparable binomial. In relation to the water cycle, for several decades have developed several ways to recover part of the energy associated with water, for example from hydroelectric plants. However, the use of this water also carries an associated high energy consumption, especially related to transportation, distribution, debugging, etc ... The wastewater treatment has associated a high energy demand (OBIS et al., 2009). In energy terms, although the spending power of a treatment plant varies according to different parameters such as configuration and capacity of the plant, the load address, etc ... could be considered that the average ratio would be approximately 0.5 kWh • m-3.The main operating costs are associated both with the management of sludge (28%) as the electric consumption (25%) (50% biological treatment).

Although more researches related to wastewater treatment are aimed at reducing operating costs, since a few decades ago is investigating the feasibility of the wastewater even be a source of energy, changing perspective, and starting to see the waste water not as a problem but as a resource. Specifically, it is estimated that domestic water contains 9.3 times more energy than necessary for their treatment by aerobic processes (Shizas et al., 2004).

One of the most developed processes related to wastewater treatment and energy production is the anaerobic digestion. However, this technology allows the treatment of high loads of organic matter generating an effluent rich in nitrogen which should be treated with other technologies.

On the other hand, recently a new technology being investigated related to wastewater treatment and energy production: the batteries biological (microbial fuel cells, MFC). This technology allows us to obtain electricity directly from the degradation of biodegradable substrates (Rabaey et al., 2005).

Biological batteries, best known as the Microbial Fuel Cells (acronym in English, MFC) are an emerging technology that many eyes are focusing on the field of research, which is based on the production of electricity from biodegradable substrate present in wastewater (Logan., 2008). The biological foundations of the batteries is very similar to how a Daniell cell, which is separated into two compartments the oxidation reaction (anodic compartment) and reduction (cathodic compartment) with the aim of generating a certainelectrical current. In this study basically shows the implementation of a stack for the biological removal of organic matter and nitrogen from wastewater.

Agència
de Gestió d'Ajuts
Universitaris
i de Recerca

UNIÓ EUROPEA
Fons Social Europeu

Generalitat de Catalunya
**Departament d'Innovació,
Universitats i Empresa**

2.- Memòria del treball (informe científic sense limitació de paraules). Pot incloure altres fitxers de qualsevol mena, no més grans de 10 MB cadascun d'ells.

ELIMINACIÓ AUTOTRÒFICA DE NITROGEN EN UNA PILA BIOLÒGICA (MICROBIAL FUEL CELLS)

Introducció

L'energia en les estacions depuradores d'aigües residuals (EDAR)

L'aigua i l'energia formen un binomi indissociable. En relació al cicle de l'aigua, des de fa varies dècades s'han desenvolupat diferents formes per recuperar part de l'energia relacionada amb l'aigua, per exemple a partir de centrals hidroelèctriques. No obstant, l'ús d'aquesta aigua també porta associat un gran consum energètic, relacionat sobretot amb el transport, la distribució, la depuració, etc... La depuració d'aigües residuals porta associada una elevada demanda energètica (Obis et al.,2009).

La Figura 1.1 mostra la distribució de la despesa energètica a partir de l'estudi de 340 depuradores de Catalunya analitzades per l'Agència Catalana de l'Aigua (ACA) l'any 2008.

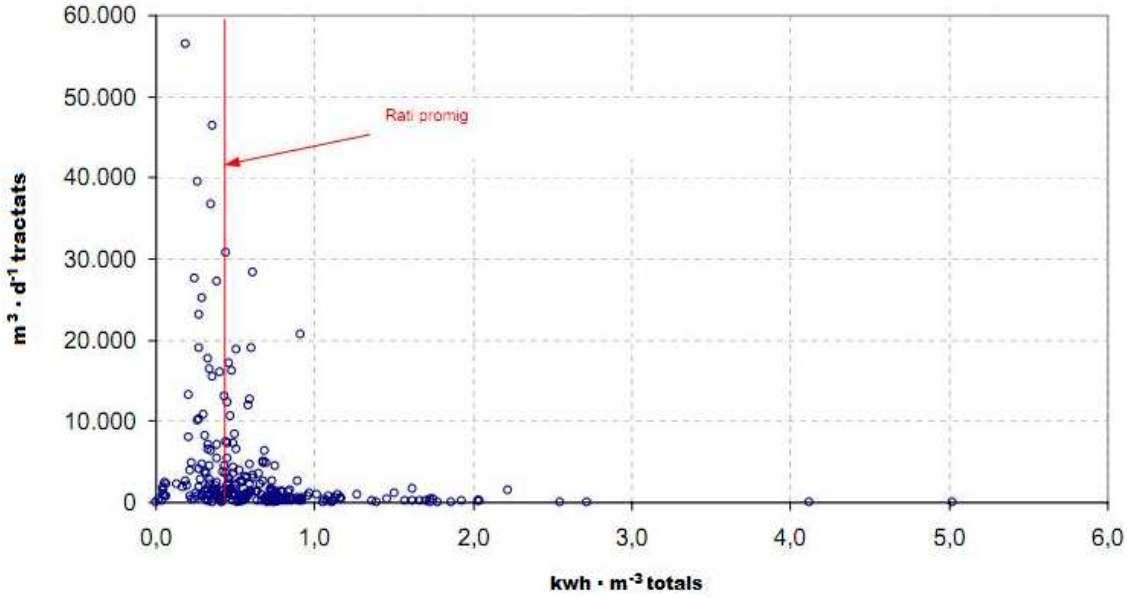


Figura ¡Error! No hay texto con el estilo especificado en el documento..**1.** Distribució de la despesa elèctrica en funció de les dimensions o capacitat de tractament de l' EDAR **(Borràs et al., 2009)**

En termes energètics, tot i que la despesa elèctrica d'una EDAR varia en funció de diferents paràmetres com la configuració i la capacitat de la planta, la càrrega a tractar, etc... es podria considerar que el rati mig seria d' aproximadament 0.5 $KWh \cdot m^{-3}$. De forma general, es pot apreciar com petites estacions depuradores amb una capacitat de tractament inferiors a 5000 $m^3 \cdot d^{-1}$ poden presentar un major consum elèctric per volum d'aigua tractada (Figura 1.3).

La Figura 1.2 mostra els principals costos d'explotació d'una EDAR. Els principals costos d'explotació estan relacionats tant amb la gestió de fangs (28%) com amb el consum elèctric (25%).

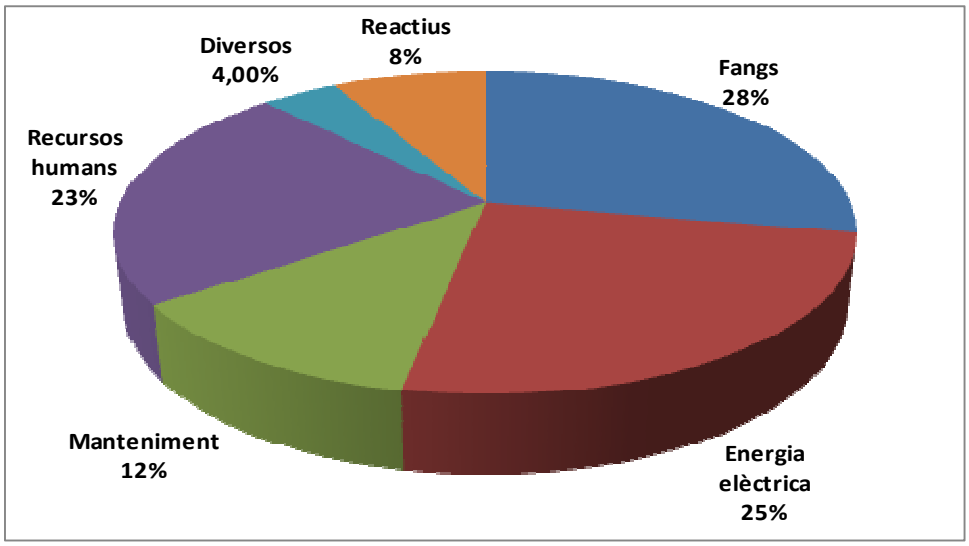


Figura ¡Error! No hay texto con el estilo especificado en el documento..**2.** Distribució dels costos d'explotació de les EDAR (Obis et al., 2009).

La despesa energètica es pot classificar en funció de les diferents operacions que es realitzen a les EDAR. La Figura 1.3 mostra com pràcticament el 50 % del consum esta associat al tractament biològic, relacionat sobretot amb els requeriments d' aireació necessaris per dur a terme la nitrificació (oxidació de l'amoni a nitrat).

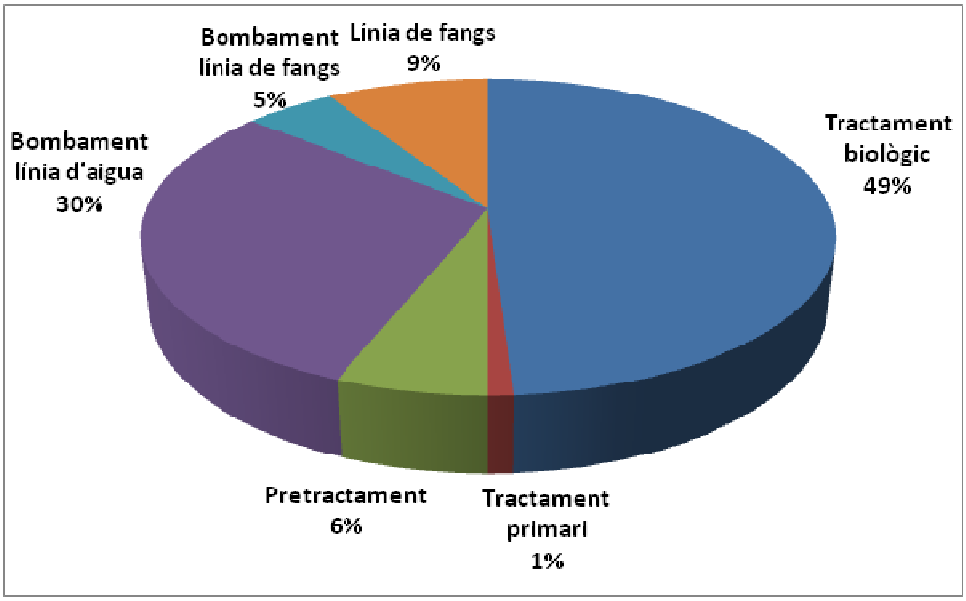


Figura ¡Error! No hay texto con el estilo especificado en el documento..**3.** Consum elèctric dels processos de depuració per operacions (Obis et al., 2009).

Per altre banda, en els últims anys els sistemes d'abastament i gestió d'aigua han presentat un gran creixement, sovint amb la necessitat afegida de tractaments cada vegada més complexos i amb major requeriments energètics, com per exemple processos d'oxidació avançada o bioreactors de membranes (Canals et al., 2010).

Tot i que moltes investigacions relacionades amb el tractament d'aigua residual estan encaminades en disminuir els costos d'operació, des de fa poques dècades s'està investigant la viabilitat de que l'aigua residual fins i tot sigui una font d'energia, canviant la perspectiva, i començant a veure l'aigua residual

no com a una problemàtica sinó com a un recurs. Concretament s'estima que l'aigua domèstica conté 9.3 vegades més energia que la necessària per el seu tractament mitjançant processos aerobis (Shizas et al., 2004).

Un dels processos més desenvolupats relacionats amb el tractament d'aigües residuals i la producció energètica és la digestió anaeròbia. La digestió anaeròbia és la conseqüència d'una sèrie d'interaccions metabòliques entre diversos grups de microorganismes, els quals són capaços de degradar gairebé tot tipus de materials orgànics polimèrics i convertir-los en metà i diòxid de carboni, en condicions anaeròbies (Rigola., 2009). Aquest gas generat (biogàs), posteriorment és utilitzat com a combustible.

No obstant, aquesta tecnologia permet el tractament d'altes càrregues de matèria orgànica generant un efluent ric en nitrogen que s'haurà de tractar amb altres tecnologies.

Per altre banda, recentment s'està investigant una nova tecnologia relacionada amb el tractament d'aigües residuals i la producció energètica: les piles biològiques (microbial fuel cells, MFC). Aquesta tecnologia permet obtenir directament energia elèctrica a partir de la degradació de substrats biodegradables (Rabaey et al., 2005).

Les piles biològiques (MFC)

Les piles biològiques, més conegudes com a Microbial Fuel Cells (acrònim en anglès, MFC), són una emergent tecnologia que està centrant moltes mirades en el camp de l' investigació, i que es basa en la producció d'energia elèctrica a partir de substrats biodegradables presents en l'aigua residual (Logan., 2008).

La primera observació de la producció d'energia elèctrica per una bactèria degut a la degradació d'un compost (fermentació de la glucosa) va ser demostrada per Potter, l'any 1911. No obstant, no és fins els anys 90 on l' interès per aprofitar aquesta producció d'energia elèctrica es torna a fer present (Allen et al., 1993). Molts dels estudis realitzats durant la dècada dels anys 90 es centraven en l'ús de mediadors químics, els quals afavorien el transport d'electrons cap els elèctrodes. El canvi de mentalitat es va produir a finals dels anys 90 quan es va reconèixer que els mediadors no han de ser utilitzats per l'operació de les piles biològiques (Kim et al., 1999) ja que aquest poden tenir efectes tòxics, i disminueix la sostenibilitat de la tecnologia. El gran avanç tecnològic no va començar fins que diferents investigadors es van centrar en estudiar amb profunditat la tecnologia per tal de conèixer les seves aplicacions i optimitzar el procés sense l'adició de mediadors químics (Rabaey et al., 2005).

En relació a la producció d'energia elèctrica, la Figura 1.4 mostra com en els últims 10 anys la densitat de potència obtinguda (normalitzada en funció el metres quadrats de superfície d'elèctrode) a partir de les piles biològiques ha augmentat de forma logarítmica. No obstant, calen més esforços per tal d'optimitzar i millorar les eficiències del procés.

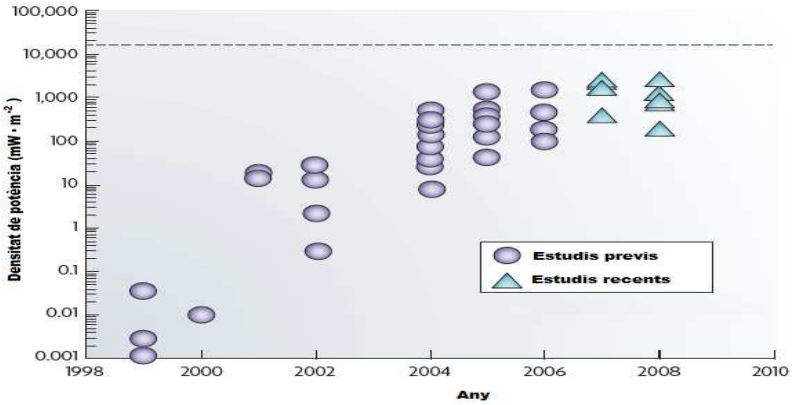


Figura ¡Error! No hay texto con el estilo especificado en el documento.**.4.** Evolució històrica de la densitat de potencia obtinguda amb piles biològiques (adaptat de Logan., 2009).

De fet, diversos investigadors suggereixen que la producció d'electricitat a partir de microorganismes pot arribar a ser una important font de bioenergia ja que les piles biològiques ofereixen la possibilitat d'extreure energia elèctrica a partir de diferents residus orgànics (Lovely, 2008). A més comencen a sorgir les primeres instal·lacions de plantes pilot (Keller et al., 2008)

Fonaments de les piles biològiques

Els fonaments de les piles biològiques és molt semblant al funcionament d'una pila Daniell, en la qual es separa en dos compartiments la reacció d'oxidació (compartiment anòdic) i la de reducció (compartiment catòdic) amb l'objectiu de generar un determinat corrent elèctric. Respecte les piles biològiques, la diferència principal és que les reaccions estan generalment catalitzades per microorganismes enlloc de per metalls.

Els bacteris responsables de la producció d'energia elèctrica s'anomenen bacteris exoelectrogènics, i es caracteritzen per ser capaços d'oxidar o reduir compostos consumint o alliberant electrons a l'exterior de la cèl·lula. De forma general, es troben adherits als elèctrodes (suport conductor) formant un biofilm sent capaços de transportar els electrons. La varietat de bacteris capaços de tenir activitat exoelectrogènica tot just s'estan començant a descobrir. Els més estudiats i coneguts corresponen a bacteris del gènere Shewanella i Geobacter.

La tecnologia MFC es basa en un procés bioelectroquímic on els electrons originats a l'ànode per l'oxidació d'un substrat biodegradable (generalment matèria orgànica) són transmesos al càtode (on es produirà la reducció) mitjançant un material conductor que conté una resistència. Per altre banda, els protons generats en l'ànode migren cap al càtode a través d'una membrana selectiva catiònica la qual separa físicament els dos compartiments. Degut a la diferència de potencial entre els dos compartiments obtenim un determinat corrent elèctric.

Així doncs, les piles biològiques converteixen l'energia, disponible en substrats biodegradables, directament en electricitat (Rabaey et al., 2005).

La Figura 1.5 mostra de forma esquematitzada els fonaments de la tecnologia a partir de l'oxidació de matèria orgànica en el càtode i la reducció de l'oxigen en el càtode.

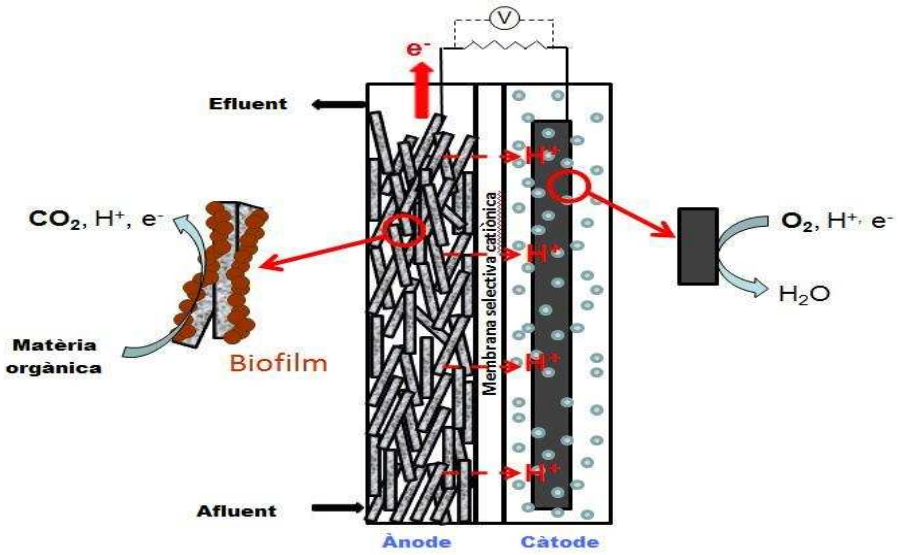


Figura ¡Error! No hay texto con el estilo especificado en el documento..**5.** Esquema d'una pila biològica (oxidació de la matèria orgànica en l' ànode i reducció de l'oxigen en el càtode).

En relació amb el procés que té lloc en cada compartiment, a l'ànode es produeix l'oxidació biològica de la matèria orgànica (per exemple acetat) en condicions anòxiques, produint diòxid de carboni (CO_2), protons (H^+) i electrons (e^-) (Equació 1.1). Pel que fa al potencial de la reacció, aquest és expressat en funció del potencial de l' hidrogen (SHE), el qual es considera 0 a condicions estàndard.

$$CH_3COO^- + 2H_2O \rightarrow 2CO_2 + 7H^+ + 8e^- \qquad E^0(V) = -0.296 \text{ vs SHE} \qquad \text{(Eq 1.1)}$$

Els protons generats migren a través de la membrana selectiva catiònica i els electrons a partir d'un circuit elèctric connectat a una resistència cap al càtode, on es combinen amb l'oxigen produint la reducció a aigua. (Equació 1.2).

$$2O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \qquad E^0(V) = 0.805 \text{ vs SHE} \qquad \text{(Eq. 1.2)}$$

A partir del potencial redox de cada semireacció, l'oxidació de la matèria orgànica a l'ànode i la reducció de l'oxigen en el càtode, es pot calcular quina és la diferència de potencial teòrica de la reacció, en aquest cas 1.1 V (Equació 1.3). Així doncs, el màxim voltatge que es pot obtenir és d' aproximadament 1.1 V.

$$E^0_{fem} = E^0_{Càtode} - E^0_{Ànode} = 0.805 - (-0.296) = 1.1 \text{ V} \qquad \text{(Eq. 1.3)}$$

Els potencials anteriors són valors de potencial estàndard normalitzats a partir del potencial de reducció o oxidació del hidrogen, el qual es considera que té un potencial de 0 V a condicions estàndard (298 k, 1 Bar, i una concentració de protons 1 M). No obstant, el potencial real de la pila depèn de diferents factors com pot ser la concentració de les espècies que intervenen en la reacció, la temperatura i el pH. Així doncs, per tal de conèixer el potencial real de la pila s'utilitza l'equació de Nernst (Equació 1.4) .

$$E_{fem} = E^0_{fem} - \frac{RT}{nF} ln(\pi) \qquad \text{(Eq 1.4)}$$

On: F (constant de Faraday) = 96485 $C \cdot mol^{-1}$

R = 8.31 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

T = Temperatura (K)

E^0_{fem} = potencial de la pila en condicions estàndard

n = nombre d'electrons intercanviats

π = (concentració dels productes)$^{\text{coef. estequiomètric}}$/(concentració reactius)$^{\text{coef. estequiomètrics}}$

Per altre banda, el potencial d'una reacció també el podem relacionar amb l'Energia lliure de Gibbs (Equació 1.5):

$$E^0_{fem} = -\frac{\Delta G^0}{nF} \qquad \text{(Eq 1.5)}$$

Així doncs, mentre que la diferència de potencial ha de tenir valors positius per indicar que la reacció és espontània, el valor d'energia lliure de Gibbs ha de tenir valors negatius per indicar que la reacció es produeix espontàniament. La pila biològica generarà energia elèctrica només si la reacció és termodinàmicament favorable (Logan et al., 2006).

Aquest tipus de configuració en la què a l'ànode es produeix l'oxidació biològica de la matèria orgànica i en el càtode la reducció de l'oxigen a aigua (càtode abiòtic), seria aplicable per tractar influents amb un elevat contingut de matèria orgànica. Tot i això, la necessitat d'aplicar oxigen implica un augment en el cost d'operació. D'altre banda, els càtodes abiòtics requereixen la presència d'algun catalitzador químic, per exemple Platí. Aquest fet, també implica un augment dels costos operacionals. No obstant, en els últims anys s'han estudiat diferents configuracions per optimitzar el procés. Per una banda, la configuració coneguda com "Air-Cathode" presenta la particularitat de que la cambra del càtode és absent, i en el seu lloc només hi ha un elèctrode que catalitza la reacció de reducció de

l'oxigen present en l'aire atmosfèric a aigua (Puig et al.,2010b). Per tant, aquesta configuració representa una disminució del cost d'operació, tot i que s'ha observat com els rendiments energètics són lleugerament inferiors.

Per altre banda, actualment també s'està investigant una nova configuració, els biocàtodes, on la presència de microorganismes poden ser els responsables de la reducció en el càtode d'altres contaminants presents en les aigües residuals, com poden ser compostos de nitrogen (Rosenbaum et al., 2011) .

Principals avantatges i inconvenients de les piles biològiques

Les principals avantatges que presenta aquesta tecnologia en general és:

- La possibilitat d'obtenir energia elèctrica directament a partir d'un substrat biodegradable.
- La baixa producció de fangs (condicions anòxiques).
- No es requereix un tractament posterior dels gasos (principalment es produeix diòxid de carboni i nitrogen gas).
- No es requereix aeració.
- Es pot operar a temperatures inferiors a 20 º C

Si es comparen els diferents paràmetres d'aquesta tecnologia amb el procés generalitzat de fangs actius o amb la digestió anaeròbia (Taula 1.1), es pot constatar el potencial interès pel desenvolupament d'aquesta tecnologia.

Tot i que actualment l'aplicació d'aquesta tecnologia representa un elevada inversió inicial, els avantatges que presenta hauria d'incentivar la investigació de nous materials tant per abaratir costos com per millorar les eficiències del procés.

Taula 1.1: Taula comparativa del procés de fangs actius, la digestió anaerobia, i les piles biològiques. (Rabaey et al, 2010)

	Fangs actius (Aerobi)	Digestió anaeròbia (UASB)	MFC
Grau d'eliminació (Kg DQO·m^{-3}·dia^{-1})	1	20	3
Producció de fangs (Kg biomassa · Kg^{-1} DQO)	0.4-0.6	0.01-0.14	0.01-0.3
Producció energètica (KWh · Kg^{-1} DQO)	-1.2	3.8 (Calor) o 1.5 (Elèctric)	0.8 (Actual) 4.4 (Teòric)
Qualitat efluent	Bona	Pobre	Bona
Tractament de gasos	No	Preferiblement	No
Etapes de tractament	Una	Múltiples	Una
Escalat de reactor	Volum	Volum	Modular
Costs	Mig	Mig	Alt

En relació a la capacitat d'eliminació, es pot observar com en el cas de les piles biològiques aquesta és 3 vegades superior al tractament convencional de fangs actius, presentant també una menor producció de fangs. A més, la possibilitat d'obtenir energia elèctrica significaria una gran disminució dels costos operacionals del procés. Tot i que actualment l'aprofitament la producció energètica obtinguda ha estat 0.8 KWh·Kg^{-1}DQO, la producció energètica teòrica arriba als 4.4 KWh·Kg^{-1}DQO, tres vegades superior a la producció energètica obtinguda amb el procés de digestió anaeròbia. Respecte la digestió anaeròbia un altre avantatge que presenten les piles biològiques és que poden operar a temperatures inferiors als 20 ºC (Pham et al., 2006). Per altre banda, l'escalat de les piles biològiques ha de ser modular per millorar l'eficiència del procés, augmentant els costos relacionats amb l' inversió inicial. No obstant, cal seguir investigant la tecnologia, sobretot pel que fa als materials i dissenys dels reactors per millorar les eficiències del procés i la forma més eficient de dur a terme l'escalat de la tecnologia. En relació a l'optimització del procés, diferents estudis han descrit alguns paràmetres directament relacionats amb les eficiències del procés. En relació al disseny, aquest estarà directament relacionat amb l'eficiència energètica, i principalment dependrà dels materials de construcció, les dimensions de la pila, i de la distància entre l'ànode i el càtode. A més, paràmetres elèctrics com la força iònica (You et al., 2006) també estan directament relacionats amb la producció elèctrica d'una MFC.

Per altre banda, la principal diferència entre una MFC i una pila electroquímica (Pila Daniell) és que en el cas de les piles biològiques, les reaccions estan biocatalitzades, així doncs, qualsevol paràmetre relacionat amb aspectes microbiològics pot condicionar l'eficiència del procés.

Diferents estudis han investigat la relació de l'eficiència del procés amb diferents paràmetres com pot ser el tipus de població microbiana (Logan., 2008), la competència amb altres microorganismes que no són exoelectrogènics (Rabaey et al., 2005, Virdis et al., 2010), la temperatura d'operació (Ahn et al., 2006), el pH (Puig et al., 2010a), la presència d'oxigen (Rodrigo et al., 2007), etc...

Eliminació de nitrogen amb piles biològiques (Biocàtodes)

Recentment s'estan utilitzant altres configuracions de piles biològiques per tal de realitzar en el càtode la reducció biocatalitzada de diferents compostos, per exemple, compostos de nitrogen. Aquest tipus de configuració es coneix amb al nom de biocàtodes.

Els principals avantatges que presenta aquest tipus de configuració és que la reducció del càtode es troba biocatalitzada (obrint la possibilitat d'eliminar diferents compostos mitjançant aquesta tecnologia), i a més, la disminució del cost de construcció i operació (He et al., 2006).

La primera demostració de desnitrificació en el biocàtode d'una pila biològica va ser recentment, l'any 2007 (Clauweart et al., 2007). Posteriorment, altres investigadors van estudiar diferents aspectes sobre l'aplicació de les piles biològiques en relació a l'eliminació de matèria orgànica i nitrogen de les aigües residuals (Virdis et al., 2008). No obstant, cal seguir estudiant la tecnologia per tal de conèixer el potencial de la seva aplicació en relació a l'eliminació de nitrogen de les aigües residuals.

En relació al procés d'eliminació de nitrogen en el càtode d'una pila biològica, aquest es basa en la reducció dels nitrits o els nitrats (Equació 1.6) en condicions anòxiques, on es combinen amb els protons i electrons per tal de dur a terme la reducció biocatalitzada a nitrogen gas (N_2).

$NO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightarrow 1/2N_2 + 3H_2O$ $E^{o\prime}(V) = 0.740$ vs SHE (Eq. 1.6)

Així doncs, considerant que en el ànode es produeix l'oxidació de l'acetat, i en el càtode la reducció del nitrat, obtenim una diferència de potencial lleugerament inferior que en el cas de l'oxigen com acceptor d'electrons, de 1.03 V.

La Figura 1.6, mostra de forma esquematitzada el procés d'eliminació de nitrogen mitjançant les piles biològiques.

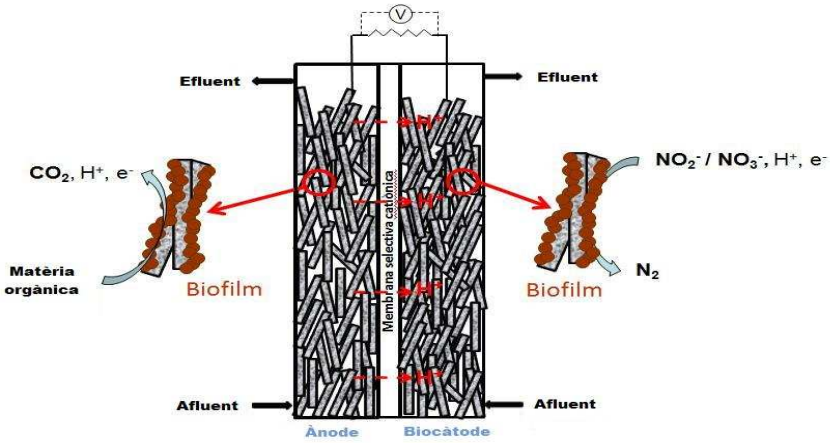


Figura ¡Error! No hay texto con el estilo especificado en el documento.**.6.** Esquema d'un biocàtode (oxidació de matèria orgànica en l'ànode i reducció del nitrogen en el càtode).

Actualment, aquets tipus de configuració està tenint molt d'interès ja que obra una nova possibilitat d'eliminar altres compostos com nitrogen de forma autotròfica, i a més, obtenir energia elèctrica. Per altre banda, els requeriments de matèria orgànica són inferiors als de tractament convencionals ja que en el cas de les piles biològiques no hi ha competició entre els microorganismes aerobis i anaerobis per l'oxidació de la matèria orgànica (Virdis et al., 2009).

Objectius

L'objectiu principal d'aquest estudi és el desenvolupament de piles biològiques per a la desnitrificació autotròfica de nitrats i nitrits de les aigües residuals conjuntament amb l'obtenció d'energia elèctrica.
Per assolir aquest es van marcar una sèrie de subobjectius :

- Avaluar l'eliminació biològica de la matèria orgànica i el nitrogen en una pila biològica.
- Caracterització electroquímica d'una pila biològica tractant matèria orgànica i nitrats/nitrits.
- Estudiar el mecanisme de desnitrificació (biològic o abiòtic) que es produeix en el càtode d'una pila biològica.
- Estudiar la influència del substrat (nitrat o nitrit) en la càrrega nitrogenada eliminada en el càtode d'una pila biològic.
- Estudiar les condicions d'operació que afavoreixen l'obtenció de les màximes càrregues de nitrogen eliminades.
- Caracteritzar la població microbiana elèctricament activa (bacteris exoelectrogènics) presents en una pila biològica que elimina matèria orgànica i nitrats/nitrits i genera electricitat.

Tot i els objectius plantejats, durant els dos mesos de concessió de la beca FI només s'ha pogut realitzar la posada en marxa de la pila biològica per a l'eliminació de matèria orgànica i nitrogen.

Materials i mètodes

El present treball de recerca s'ha realitzat en una pila biològica de dos cambres amb una configuració biocàtode ubicada en els laboratoris del grup LEQUIA (Laboratori d'Enginyeria Química i Ambiental), en el Parc Científic i Tecnològic de la Universitat de Girona. La Figura 3.1 mostra de forma esquematitzada el funcionament de la pila i l'estratègia de recirculació i alimentació. La Figura 3.2 mostra una fotografia de la pila i del quadre d'adquisició de dades.

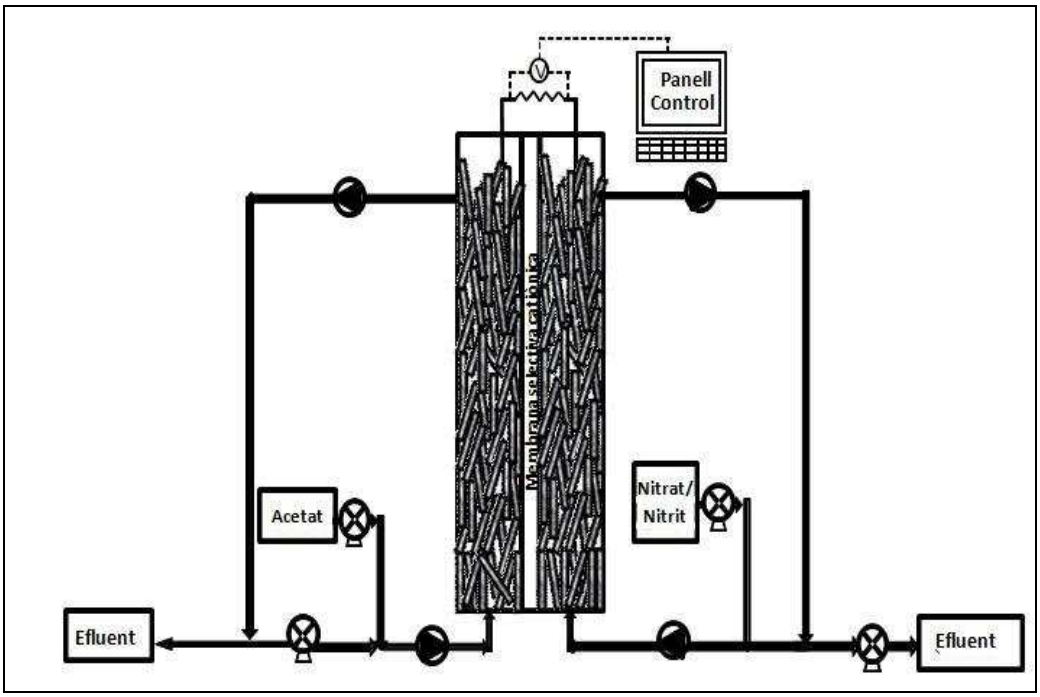


Figura ¡Error! No hay texto con el estilo especificado en el documento.**.7.** Esquema del funcionament de la pila biològica i del sistema de recirculació i alimentació.

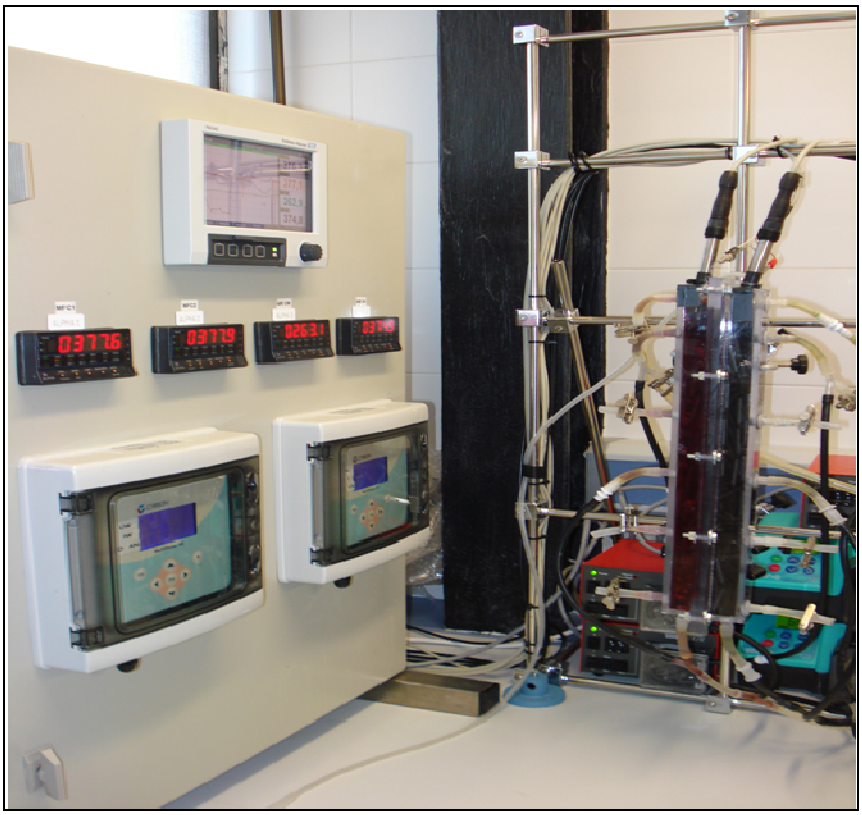


Figura ¡Error! No hay texto con el estilo especificado en el documento..**8.** Fotografia de la pila biològica utilitzada per dur a terme l'estudi i del quadre elèctric per a l'adquisició de dades.

En la Taula 3.1 es mostren les principals característiques en relació al disseny i les condicions d'operació de la pila biològica utilitzada per dur a terme el present estudi. Concretament, la pila consistia en dos compartiments de forma rectangular (ànode i càtode) de metacrilat, cadascun amb unes dimensions de 29*26*400 mm. Tot i que el volum total anòdic (TAC) corresponia a 265 mL i el catòdic (TCC) 385 mL, aquest volum es va veure reduït ja que les dos cambres van ser omplerts amb elèctrodes de grafit (Alfa Aesar, Alemanya) de 6*38 mm, per tal de ser utilitzat com a suport tant per la formació de biofilm com per el transport d'electrons. Així doncs, finalment presentaven uns volums nets de 120 mL (Ànode, NAC) i 145 mL (Càtode, NCC). A més, cada compartiment tenia un elèctrode principal (Sofacel, Espanya) de 107*6 mm a l'ànode, i 130 * 6 mm en el càtode, connectats mitjançant un cable de platí a la resistència externa, tancant així el circuit elèctric. Els elèctrodes van ser rentats amb àcid clorhídric (HCl) 1 N i hidròxid sòdic (NaOH) 1 N per tal d'eliminar possibles metalls i impureses (Bond and Lovely., 2003). La membrana selectiva catiònica (Nafion 117, Dupont) va ser pretractada segons el protocol descrit (Liu and Logan., 2004) i col·locada entre els dos compartiments. En relació l'aliment, (composició en apartat 3.1.2), aquest va ser contínuament introduït en cada compartiment. Per tal d'assegurar condicions homogènies dins del sistema i evitar possibles gradients de concentració o camins preferencials es va realitzar un circuit de recirculació (Figura 3.1).

Taula 3.1: Principals característiques de la pila biològica

	Ànode	Càtode
Dimensions	29*26*400mm	29*26*400mm
Reacció	$CH_3COO^- + 2H_2O \rightarrow 2CO_2 + 7H^+ + 8e^-$	$NO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightarrow 1/2N_2 + 3H_2O$
Eº' (mV)	-296	740
ΔV (mV)	1036	
Aliment	Acetat + Buffer	Nitrat+buffer
Elèctrode	Grafit (Sofacel)	Grafit (Sofacel)
Proveidor	Alfa Aesar (Alemanya)	Alfa Aesar (Alemanya)
Tipus	Granuls + barra	Granuls + barra
Pes	205.718 grams	251.041 grams
Llargada	38.1 mm	38.1 mm
Diàmetre	6.15 mm	6.15 mm
Superficie	-	-
Àrea electrodes total	0.08344 m^2	0.12790 m^2
Barra	107*6 mm	130*6 mm
Inòcul	Fangs precedents d'una altre pila	Fangs precedents d'una altre pila
Membrana selectiva catiònica		
Superficie	2.5*36cm = 90 cm^2	
Tipologia	Nafion® N117, Aldrich	
Conexions elèctriques	Platí (Pt)	
TAC/TCC	265 ml	385 ml
NAC/NCC	135 ml	185 ml
Cabal alimentat	2.2 ± 0.3 $L \cdot d^{-1}$	2.1 ± 0.2 $L \cdot d^{-1}$
Cabal recirculat	120 $L \cdot d^{-1}$	120 $L \cdot d^{-1}$

La pila biològica va ser inoculada amb fangs procedents d'una altre pila amb la mateixa configuració, i va estar alimentada amb aliments sintètics, acetat en l'ànode i nitrat o nitrit al càtode. Per tal de poder realitzar un seguiment de les taxes d'eliminació tant de matèria orgànica com de nitrogen, es va analitzar tant l'influent com l'efluent dos vegades a la setmana, analitzant la demanda química d'oxigen (DQO) en el cas de l'ànode, i els nitrits i nitrats en el cas del càtode.

El voltatge produït per la pila va ser monitoritzat en línia en intervals d'un minut mitjançant un multímetre (Alpha-P, Ditel) connectat a un sistema d'adquisició de dades (Memograph MRSG400, Endress+Hauser). Així es podia realitzar un bon seguiment a nivell elèctric de l'evolució de la pila. Finalment, la pila estava localitzada a un laboratori amb la temperatura controlada a 23 ± 2 ºC.

Composició aliments

En aquest estudi, la configuració de la pila va ser pensada per tal d'eliminar matèria orgànica en l'ànode, i nitrogen (nitrats) en el càtode. Així doncs, l'ànode era alimentat amb aliment sintètic (Taula 3.2), compost principalment per acetat com a font de matèria orgànica fàcilment biodegradable i una solució de micronutrients (Taula 3.3)(Rabaey et al., 2005).

Taula 3.2: Composició de l'aliment de l'ànode	
Compost	**Concentració**
$NaCH_3COOH$	1.44 $g \cdot L^{-1}$
$NaHCO_3$	0.488 $g \cdot L^{-1}$
NH_4Cl	0.03 $g \cdot L^{-1}$
$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	0.92 $g \cdot L^{-1}$
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	0.0056 $g \cdot L^{-1}$
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	0.035 $g \cdot L^{-1}$
KCl	0.0052 $g \cdot L^{-1}$
Solució de micronutrients (Taula 3.3)	0.1 $mL \cdot L^{-1}$

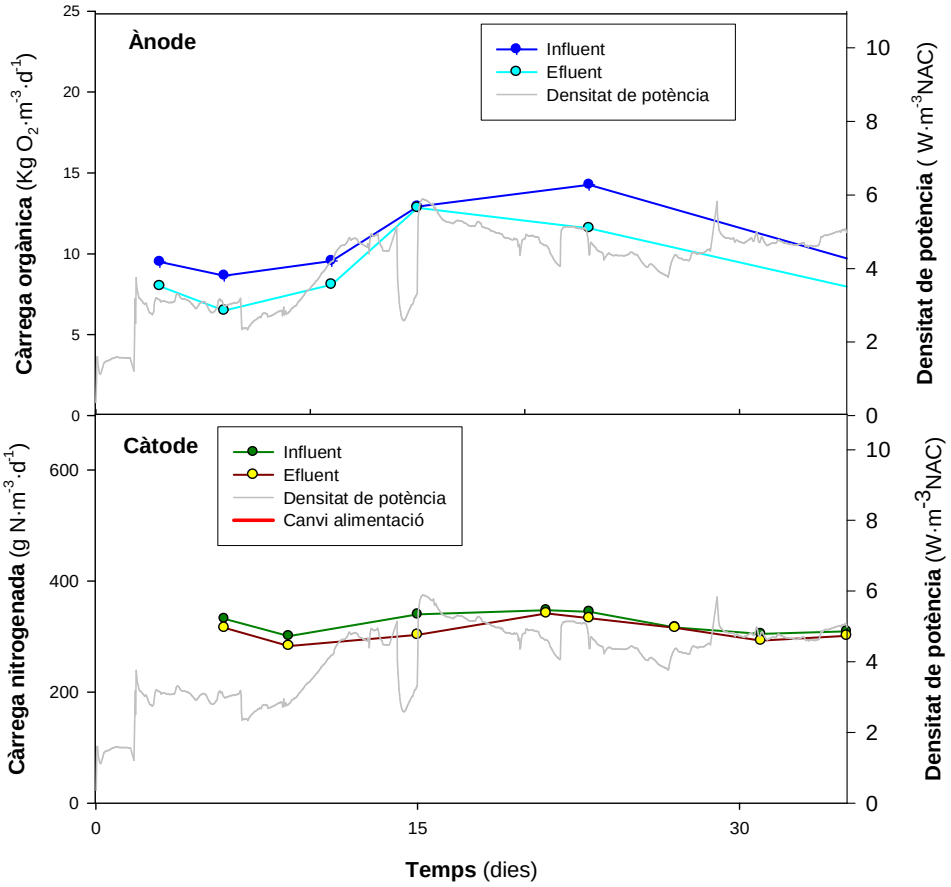
Taula 3.3: Composició de la solució de micronutrients (Rabaey et al., 2005)	
Compost	**Concentració**
$FeSO_4 \cdot 7H_20$	1 $g \cdot L^{-1}$
$ZnCl_2$	0.07 $g \cdot L^{-1}$
$MnCl_2 \cdot 7H_20$	0.1 $g \cdot L^{-1}$
H_3BO_3	0.006 $g \cdot L^{-1}$
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	0.0013 $g \cdot L^{-1}$
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	0.002 $g \cdot L^{-1}$
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	0.024 $g \cdot L^{-1}$
$Na_2Mo_4 \cdot 2H_20$	0.036 $g \cdot L^{-1}$
$CoCl_2 \cdot 6H_20$	0.238 $g \cdot L^{-1}$

En relació a l'alimentació del càtode, es poden diferenciar dos períodes en funció de l'alimentació. Durant els primers 77 dies, el càtode va ser alimentat amb aliment sintètic compost majoritàriament per nitrat i micronutrients (Taula 3.4).

Taula 3.4: Composició de l'aliment del càtode	
Compost	**Concentració**
$NaNO_3$	0.2 $g \cdot L^{-1}$
$NaHCO_3$	0.488 $g \cdot L^{-1}$
$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	0.92 $g \cdot L^{-1}$
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	0.0056 $g \cdot L^{-1}$
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	0.035 $g \cdot L^{-1}$
KCl	0.0052 $g \cdot L^{-1}$
Solució de micronutrients	0.1 $mL \cdot L^{-1}$

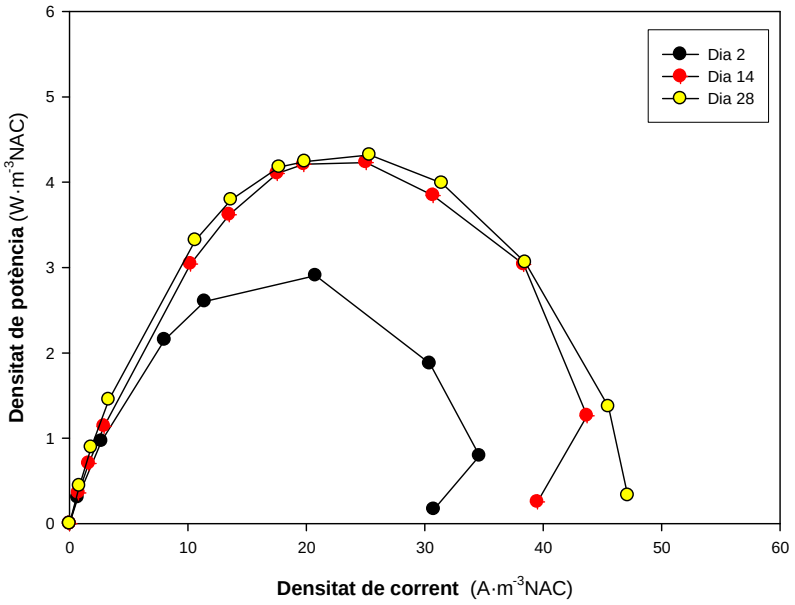
Resultats

En el present apartat es mostren els resultats obtinguts operant amb un pila biològica de dos cambres amb configuració de biocàtode per a l'eliminació biològica de la matèria orgànica i el nitrogen. La pila es va posar en marxa amb la finalitat d'aconseguir a l'ànode l'oxidació biològica de la matèria orgànica a diòxid de carboni i en el càtode la reducció biològica del nitrat a dinitrogen gas. . L'ànode va ser alimentat de forma continua amb acetat, operant a un temps de residència hidràulic (TRH) de 1.52 ± 0.29 hores.



Els resultats obtinguts durant els primers 35 dies d'operació mostren com el sistema assoleix una eliminació de matèria orgànica d'entre 1 i 2 KgO2·m-3·d-1. En relació a l'eliminació de nitrogen en el càtode, podem observar com fins el moment, l'eliminació de nitrogen presenta valors força baixos, assolint valors d'entre 10 i 30 gN·m-3·d-1. No obstant, s'espera que el sistema evolucioni millorant les taxes d'eliminació. Pel que fa a la densitat de potència obtinguda, es pot observar com el sistema va anar evolucionant, obtenint una densitat de potència al final dels 35 dies de 5 W·m-3NAC.

Si ens centrem en les corbes de polarització realitzades durant aquest periode, podem observar com la densitat de potència màxima obtinguda ha augmentat al llarg del temps, denotant el creixement de bacteris exoelèctrogènics.



Conclusions

S'ha aconseguit desenvolupar piles biològiques pel tractament de la matèria orgànica i el nitrat de les aigües residuals conjuntament amb la producció d'electricitat. Fins el dia 35 d'operació, s'ha assolit una eliminació de matèria orgànica d'entre 1 i 2 KgO2·m-3·d-1, una eliminació de nitrogen d'entre 10 i 30 gN·m-3·d-1, amb una obtenció de densitat de potència de de 5 W·m-3NAC.

Bibliografia

- Ahn, Y.H., 2006. Sustainable nitrogen elimination biotechnologies: A review. Process biochemistry. 41(8): p. 1709-1721.
- Allen, R and Benetto, H., 1993. Microbial Fuel Cells: electricity production from carbohidrats. Appl. Biochem. Biotechnol. 39(2), 27-40.
- Amann, R., 1995. Fluorescently labeled, ribosomal-RNA-targeted oligonucleotide probes in the study of microbial ecology. Mol. Ecol. 4 (5), 543-553.
- APHA, 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th ed. American Public Health Association, Washington, DC, USA.
- Balaguer M.D and Colprim J., 1998. Tractament biològic d'aigües residuals urbanes. Monografia nº 1. Pub. UdG. Departament de Medi Ambient.
- Bond, D.R and Lovely, D.R., 2003. Electricity production by Geobacter sulfurreducens attached to electrodes. Appl.Environ.Microbiol. 69 (3), 1548-1555.

- Borràs, G., and Manzano, A., 2009. L'energia en el cicle de l'aigua. IV jornades tècniques de gestió de sistemes de sanajament d'aigües residuals. Energia i sanejament. Agència Catalana de l'Aigua (ACA).

- Canals, J., Rovira, S., Monclús, H., Ferrero, G., Comas, J., Rodriguez-Roda, I., 2010. Optimización energética de bioreactores de membranas. Ing. Quim., (478), 66-72.

- Chen, L.H., Zang, J.B., Wang, Y.H., Bian, L.Y. 2008. Electrochemical oxidation of nitrite on nanodiamond powder electrode. Electrochemical. Acta 53 (8), 3442-3445.

- Clauwaert, P., Rabaey, K., Aelterman, P., DeSchamphelaire, L., Pham, T.H., Boeckx, P., Boon, N., and Verstraete, W., 2007. Biological Denitrification in Microbial Fuel Cells. Environ. Sci. Technol. 41 (9), 3354-3360.

- Clauwaert, P., Aelterman,P., Phma, H.T., De Schamphelaire,L., Carballa,M., Rabaey,K and Verstraete W., 2008. Minimizing losses in bio-electrochemical systems: the road to applications. Appl. Microbial Biotechnol, (79), 901.

- Enwall, K., Philippot, L and Hallin, S., 2005. Activity and composition of the denitrifying bacterial community respond differently to long-term fertilization. Appl. Environ. Microbiol. 71 (12), 8335-8343.

- Freguia, S., Rabaey, K., Yuan, Z., Keller, J., 2007. Electron and Carbon Balances in Microbial Fuel Cells Reveal Temporary Bacterial Storage Behavior During Electricity Generation. Environ. Sci. Technol. 2007, 41 (8), 2915-2921.

- Fuhrmann, S., Ferner, M., Jeffke, T., Henne, A., Gottschalk, G., and Meyer, O., 2003. Complete nucleotide sequence of the circular megaplasmid pHCG3 of Oligotropha carboxidorans: function in the chemolithoautotrophic utilization of CO, H2 and CO2. Gene 322, 67-75.

- Gabarró, J., 2010. Nitrificació parcial de l'amoni present en lixiviats d'abocador com a pas previ d'un reactor anammox: Posada en marxa i operació. Projecte de Màster en Ciència i Tecnologia de l'Aigua.

- Ganigue, R.,2010. Partial nitritation of landfill leachate in a SBR prior to an anammox reactor: operation and modelling, in LEQUIA. Universitat de Girona: Girona. p. 132.

- Goldstein J. 1994. Scanning Microscopy and X-Ray Microanalysis 2nd Ed. 1994. Plenun press. New York.

- Gorby, Y.A., Yanina, S., McLean, J.S., Rosso, K.M., Moyles, D., Dohnalkova, A., Beveridge, T.J., Chang, I.S., Kim, B.H., Kim, K.S., Cullery, D.E., Reed, S.B., Romine, M.F., Saffarini, D.A., Hill, E.A., Shi, L., Elias, D.A., Kennedy, D.W., Pinchuk, G., Watanabe, K., Ishii, S., Logan, B.E., and Nealson, K.H.,2006. Electricity conductive bacterial nanowires produced by Shewanella onediensis strain MR-1 and other microorganism . PNAS 103 (30), 11358-11363.

- Guisasola, A., Jubany, I., Baeza, J.A., Carrera, J., and Lafuente, J., 2005. Respirometric estimation of the oxygen affinity constants for biological ammonium and nitrite oxidation. J. Chem. Tecnol. Biotechnol. 80 (4), 388-396.

- He, Z., and Angenent, L., 2006. Application of bacterial Biocathodes in Microbial Fuel Cells. Electroanalysis 18. (19-20), 2009-2015.

- Henze, M., Van Loosdrecht, M., Ekama, G., Brdjanovic, D., 2008 Biological Wastewater Tretament: Principles, Modelling and Design. IWA Publishing.

- Jeon, B.Y., Seo, H.N., Kang, S.W., and Park, D.H., 2010. Effect of electrochemical redox reaction on biochemical ammonium oxidation and chemical nitrite oxidation. J. Microbiol. Biotechnol. 20 (3), 485-493.

- Keller J and Rabaey K., 2008. Experiences from MFC pilot plant operation. MFC Symposium. Penn State.

- Liu, H., Logan,B., 2004. Electricity generation using air-cathode single chamber microbial fuel cells in the presence and absence of a proton exchange membrane. Environ. Sci. Technol. 38 (14), 4040-4046.

- Logan, B., Hamelers, B., Rozendal, R., Schröder,U., Keller, J., Freguia, S., Aelterman, P., Verstraete, W., and Rabaey, K., 2006. Microbial Fuel Cells: Methodology and Technology. Environ. Sci. Technol. 40 (17), 5181-5192.

- Logan, B., 2008. Microbial Fuel Cells. Whiley. New Jersey. ISBN 978-0-470-23948-3.

- Logan, B., 2009. Exoelectrogenic bacteria that power microbial fuel cells. Nature Reviews. Microbiology. (7) 375-381.

- Lovely, D., 2008. The microbe electric: conversion of organic matter to electricity. Biotechnology. (19) 564-571.

- Metcalf and Eddy., 2003. Wastewater Engineering: Treatment and reuse. McGraw-Hill Higher Education. New York. 4th Ed.

- Obis, J., Moragas, L., Robusté,J., Moliner, M and Freixes, A., 2009. L'energia en el sanajament: Un repte de futur per a ara mateix. IV jornades tècniques de gestió de sistemes de sanajament d'aigües residuals.Energia i sanejament.Agència Catalana de l'Aigua (ACA).

- Pham, T., Rabaey, K., Aelterman,P., Clauweart,P., De Shamphelaire, L.,Boon, N., and Verstraete,W., 2006. Microbial Fuel Cells in relation to conventional Anaerobic Digestion Technology. Eng. Life Sci. (6), 285-292.

- Puig, S., Serra,M., Coma., Cabré, M., Balaguer, M.D and Colprim J., 2010a. Effect of pH on nutrient dynamics and electricity production using microbial fuel cells. Bioresoure Technology. (101), 9594-9599.

- Puig, S., Serra, M., Coma, M., Cabré, M., Balaguer, M.D and Colprim J., 2010b. Microbial fuel cells application in landfill lecheate treatment. Journal of Hazard Materials. 185 (2-3), 763-767.

- Rabaey, K., Verstraete, W., 2005. Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation. Trends in Biotechnology, 23(6), 291-298

- Rabaey, K., Angenent, L., Schroder U. and Keller, J. (2010). Bioelectrochemical systems: fromextracellular electron transfer to biotechnological application. IWA Publishing 2010. ISBN:184339233X.

- Ren, Z., Steinberg, L.M and Regan, J.M., 2008. Electricity production and microbial biofilm characterization in cellulose-fed microbial fuel cells. Water. Sci. Technol, (58) 617-622.

- Rigola, M., 2009. L' aigua residual com a recurs integral i font d'energia. IV jornades tècniques de gestió de sistemes de sanajament d'aigües residuals. Energia i sanejament. Agència Catalana de l'Aigua (ACA).

- Rodrigo, M., Cañizares, P., Lobato, J., Sáez, C., and Linares, J., 2007. Production of electricity from the treatment of urban waste water using a microbial fuel cell. Journal of Power Sources. 169 (1) 198-204.

- Rosenbaum, M., Aulenta, F., Villano, M and Angenent,L., 2011. Cathodes as electron donors for microbial metabolism: Which extracellular electron transfer mecanisms are involved? Bioresoure Technology. (102), 324-333.

- Rozendal, R.A., Leone, E., Keller, J., and Rabaey, K., 2009. Efficient hydrogen peroxide generation from organic matter in a bioelectrochemical system. Electrochem. Comunn. 11 (9), 1752-1755.

- Shizas, I. and D.M. Bagley. 2004. Experimental Determination of Energy Content of Unknown Organics in Municipal Wastewater Streams, J. of Energy Engineering, ASCE. 130(2) 45-53.

- Strous, M., J.A. Fuerst, E.H.M. Kramer, S. Logemann, G. Muyzer, K.T. van de Pas-Schoonen, R. Webb, J.G. Kuenen, and M.S.M, Jetten., 1999. Missing lithotroph identified as new planctomycete. Nature, 400 (6743) 446-449.

- Throbäck, I., Enwall, K., Jarvis, A and Hallin, S., 2004. Reassessing PCR primers targeting nirS, nirK and nosZ genes for community surveys of denitrifying bacteria with DGGE. FEMS Microbiol. Ecol. 49 (3) 401-417.

- Vilar, A., 2010. Community composition of denitrifying bacteria and enrichment of chemolitoautotrophic denitrifiers from Microbial Fuel Cells (MFC). Projecte de Màster en Ciència i Tecnologia de l'Aigua.

- Virdis, B., Rabaey,K., Yuan, Z., and Keller, J., 2008. Microbial Fuel Cells for simultaneous carbon and nitrogen removal. Water Research. 42 (12) 3013 – 3024.

- Virdis, B., Read, S., Rabaey, K., Rozendal, R., Yuan, Z., Keller,J., 2010. Biofilm Stratification During Simultaneous Nitrification and Denitrification (SND) at a Biocathode. Bioresouce Technology. 102 (1), 334-341.

- Virdis, B., Rabaey, K., Yuan, Z., Rozendal, R., and Keller,J., 2009. Electron flux in a Microbial Fuel Cell Performing Carbon and Nitrogen Removal. Environ. Sci. Technol. 43 (13), 5144-5149.

- You, S.J., Zhao, Q.L., Jiang, J.Q., Zhan, J.N., Zhao, S.Q., 2006. Sustainable Approach for Leachate Treatment: Electricity Generation in Microbial Fuel Cell. J. Environ. Sci. and Health A, 41, 2721 – 2734.

Agència
de Gestió d'Ajuts
Universitaris
i de Recerca

UNIÓ EUROPEA
Fons Social Europeu

Generalitat de Catalunya
**Departament d'Innovació,
Universitats i Empresa**