

Recuperación de nutrientes para producción de fertilizantes mediante sistemas bioelectroquímicos

M.I. San Martín, R. Barrio, A. Escapa, A. Morán
Chemical and Environmental Bioprocess Engineering Group, Natural Resources Institute (IRENA)
Universidad de León
León, Spain
msanb@unileon.es

Abstract—El desarrollo de celdas microbianas para la recuperación de nutrientes es un paso crucial para la implementación de esta tecnología en el tratamiento de residuos orgánicos líquidos. En el presente trabajo se describen los resultados preliminares obtenidos durante la caracterización de un electrolizador biocatalítico de 16 L, diseñado para el tratamiento de purines y recuperación de nitrógeno. El reactor fue alimentado con residuos de una granja de ganado porcino diluidos a diferentes concentraciones. Los resultados muestran que tras un periodo de aclimatación de 15-20 días es posible obtener recuperaciones máximas del 57 % del nitrógeno total presente en el residuo inicial.

Keywords—celda microbiaba, recuperación de nutrientes, residuos orgánicos ganaderos.

I. INTRODUCTION

La producción ganadera mundial está aumentando, de forma que se espera que en 2050 alcance casi el doble de la actual [1]. Obviamente, este aumento conducirá a un acrecentamiento de la producción de estiércol, lo cual plantea la necesidad de desarrollar sistemas de gestión para mitigar su impacto en el medio ambiente y limitar el coste económico que implica su recogida, almacenamiento y transporte. Una alternativa consiste en la recuperación de los nutrientes presentes en el residuo de modo que por un lado se reduce la probabilidad de ocurrencia de contaminación de aguas y suelos por nitratos y por otro lado se mejora la viabilidad económica del proceso de gestión mediante la obtención de un producto de valor añadido (fertilizante) [2].

Los sistemas bioelectroquímicos (BES), son una tecnología emergente con un gran potencial y una amplia gama de aplicaciones [3]. Estos sistemas están formados, generalmente, por un ánodo y un cátodo situados en diferentes cámaras que se separan por una membrana de intercambio iónico. Un tipo de BES son los electrolizadores biocatalíticos (MEC, de sus siglas en inglés). En el ánodo de una MEC tiene lugar la oxidación de la materia orgánica que genera como productos dióxido de carbono, electrones y protones y en el cátodo se genera una reacción de reducción que produce hidrógeno [4]. Una de las posibles aplicaciones de estos sistemas es la recuperación de nutrientes, como el nitrógeno [5]. Esta recuperación se produce cuando el amonio contenido en el anolito pasa a través de la membrana de intercambio iónico hacia el cátodo por procesos de difusión y migración [6].

En este estudio se emplean dos reactores MEC de 16 L de volumen por reactor, con el objetivo de recuperar el nitrógeno contenido en los purines para su posterior empleo en la producción de fertilizantes. Para ello se emplea un tampón de fosfato como catolito y fuera del reactor el amonio recuperado es precipitado junto con el ion fosfato en forma de estruvita, que puede ser aplicada directamente en suelos agrícolas.

II. MATERIAL Y MÉTODOS

A. Reactor MEC

Los ensayos se llevaron a cabo en dos reactores bioelectrolíticos con arquitectura gemela. Su estructura consiste en 4 placas de metacrilato acopladas de forma paralela con una junta de goma entre cada placa. Las dos placas laterales actúan a modo de paredes del reactor, mientras que las placas centrales, de mayor grosor, se han vaciado sirviendo así de cámara anódica o catódica. El volumen nominal de cada cámara es de 8 litros. Una membrana de intercambio catiónico, CMI-7000 (Membranes International Inc., USA), separa ambas cámaras (Ver Fig. 1). El ánodo consiste en un electrodo de fieltro de grafito de 5 mm de espesor (Sigratherm®, Alemania) y el cátodo está formado por una placa de acero inoxidable. Los electrodos se conectaron al circuito eléctrico externo a través de colectores de corriente de acero inoxidable.

B. Inoculación y condiciones de operación

Ambos reactores fueron inoculados con una mezcla de purín, lodo digerido de depuradora y suplementado con 550 mg/L de acetato de sodio. El arranque del reactor duró 16 días. El llenado y recirculación del medio de las cámaras anódicas y catódicas se realizó mediante bombas peristálticas.

Los reactores fueron operados en ciclos de duración comprendida entre 2 y 3 días, con una tensión aplicada de 1 V entre ánodo y cátodo. La corriente eléctrica fue registrada cada 10 minutos a través de un sistema de adquisición de datos que empleaba una resistencia fija. Todos los ensayos fueron realizados a temperatura ambiente, $20.3 \pm 2.5^\circ\text{C}$. El anolito consiste en purín de cerdo diluido a distintas proporciones (entre 40 y 80 %) en agua destilada, con un pH de 7.7 ± 0.4 . El catolito consiste en un tampón de fosfatos (0.1 M) cuyo valor de pH de entrada fue fijado en 6. La elección de este catolito es debida a la necesidad de mantener un pH por debajo de 8, ya que a pH superiores se produce una conversión de amonio a amoníaco gas, lo que conllevaría una pérdida del nitrógeno.

Además, a estos pHs no se producen precipitados dentro del reactor, que pueden provocar una disminución su rendimiento.

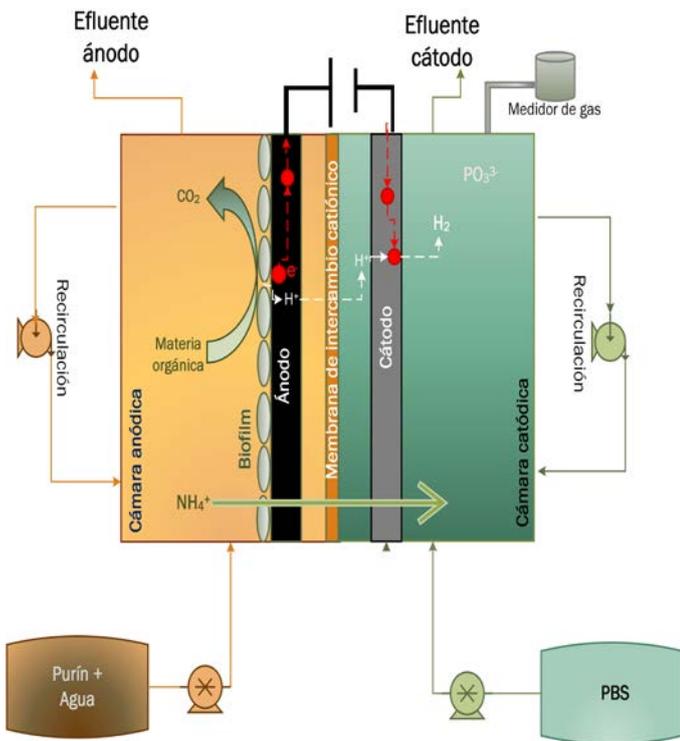


Figura 1. Esquema de funcionamiento del electrolizador biocatalítico

C. Métodos analíticos

La toma de muestras se realizó al inicio y finalización de cada ciclo. En ellas, carbono orgánico total (TOC) y nitrógeno total (TN) fueron medidos mediante un analizador TOC multi N/C 3100 (Analytikjena, Germany). Conductividad y pH fueron medidos mediante un pHmetro GLP 21 (Crison Instrument, Spain) y un conductímetro TetraCon 325 (WTW, Germany), respectivamente. La producción de gas se medio usando un contador de gas MGC-1 PMMA (Ritter, Germany) y la composición del gas fue analizada con un cromatógrafo CP 3800 GC (Varian, USA).

III. RESULTADO Y DISCUSIÓN

A. Recuperación de nitrógeno

En un sistema bioelectroquímico existen varios factores que pueden provocar un episodio de estrés en los microorganismos. Uno de estos factores es una alta concentración de amonio. En literatura no se encuentra un valor umbral fijo a partir del cual se produzca la inhibición de bacterias electrogenas, sin embargo existen estudios acerca del efecto de la concentración de amonio en la biopelícula del ánodo [7][8]. Además, se ha demostrado que los procesos de aclimatación pueden influir en la variación de la concentración de inhibición [9]. Por ello, en este estudio la concentración de nitrógeno se incrementa de forma gradual desde 500 mg- TN/L hasta alcanzar los 5000

mg-TN/L, a medida que aumenta la proporción de purín en la alimentación.

Como se observa en la Fig. 2, el porcentaje de recuperación de nitrógeno es máximo cuando el porcentaje de purín en la alimentación es del 60%. Sin embargo, el mayor flujo de amonio se observa cuando la concentración de purín es máxima en el anolito, ya que la concentración de amonio tiende a igualarse a ambos lados de la membrana mediante fenómenos de difusión. Los porcentajes obtenidos de amonio que atraviesa la membrana desde el ánodo al cátodo son similares a los obtenidos en otros estudios [10].

Uno de los objetivos de este estudio es la recuperación de amonio para su posible utilización como fertilizante en forma de fosfato hexahidratado de amonio y magnesio, también llamado estruvita. Por lo tanto, una vez fijada la concentración del tampón fosfato en 0.1 M, lo ideal sería alcanzar esta misma concentración de amonio en el catolito ya que para la precipitación se necesita una relación molar de $NH_4^+ : PO_3^{3-}$ de 1:1. Como se ve en la Fig. 3, la relación $NH_4^+ : PO_3^{3-}$ alcanza un valor máximo de 0.7:1. El planteamiento de reducir la concentración de fosfato en el buffer para alcanzar de esta forma una relación igual a la unidad es descartada debido a que una disminución de la concentración disminuiría la capacidad tampón y por tanto el pH final del catolito en un ciclo aumentaría por encima de los valores deseados. Por tanto, el planteamiento futuro deberá ser aumentar la concentración de amonio mediante bypass o similar.

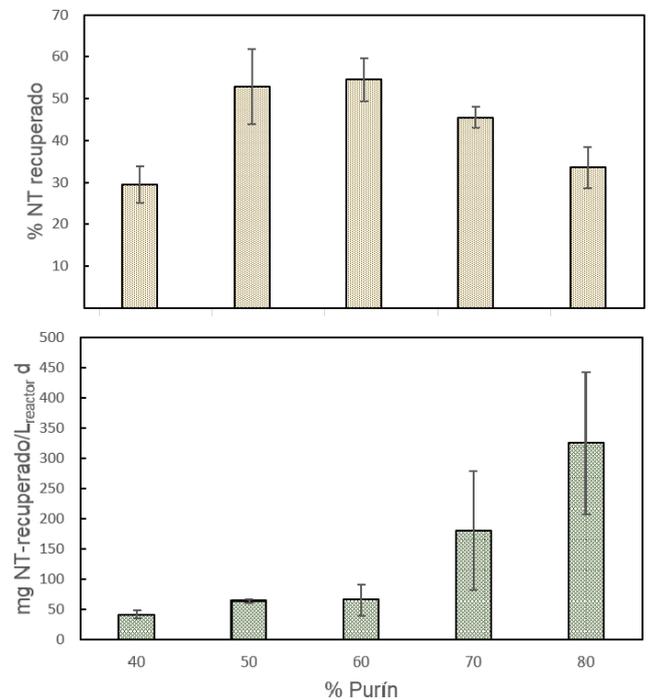


Figura 2. Tasa de recuperación de amonio (A) y flujo de amonio a través de la membrana (B) para diferentes proporciones de purín en la alimentación.

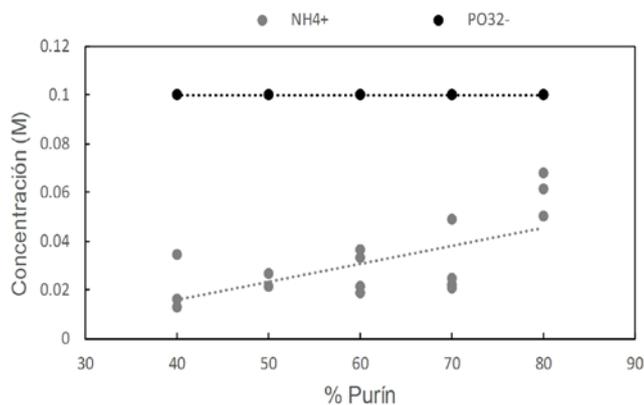


Figura 3. Concentración (mol/L) de los iones amonio y fosfato en el catolito en función de la proporción de purín en el anolito.

B. Eliminación de TOC

La composición del purín puede ser muy heterogénea [11] incluso en muestras tomadas en la misma granja en espacios breves de tiempo. Los ensayos con menores proporciones de purín (40-60%) fueron realizados con una primera toma, en la balsa de estabilización, que contenía 1700 ± 200 mg-TOC/L, sin embargo, los ensayos con mayores proporciones (60-80%) fueron realizadas con una segunda toma de purín, que fue recogida en la misma granja, pero en la pocilga, y cuya concentración de materia orgánica distaba significativamente de la primera, con concentraciones de 6000 ± 400 mg-TOC/L.

En la Fig.4 podemos observar el aumento de concentración de TOC al aumentar la proporción de purín en los distintos ensayos realizados. La línea oscura nos muestra la concentración de TOC a la entrada y la línea clara a la salida. En ambas se observa un gran aumento a partir del ensayo 25, donde se empezó a utilizar el purín más concentrado.

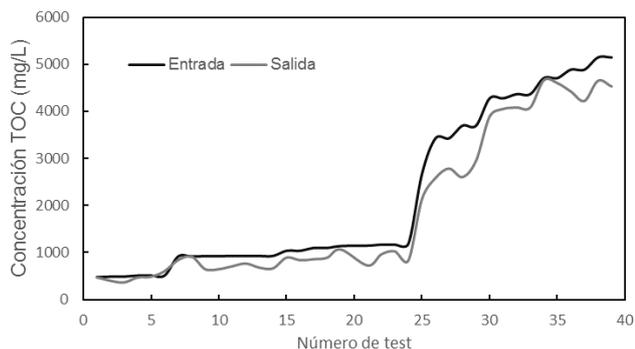


Figura 4. Concentración (mg-TOC/L) en el influente y el anolito efluente del ánodo en distintos test con un aumento de la proporción de purín en la entrada.

En la Fig. 5 se muestran los resultados de eliminación de materia orgánica por litro de reactor y día. Esta tasa de eliminación es similar a distintas proporciones de purín en la alimentación, sin embargo, destaca el valor de $200 \text{ mg/L}_{\text{reactor d}}$ cuando el porcentaje del purín es del 80%.

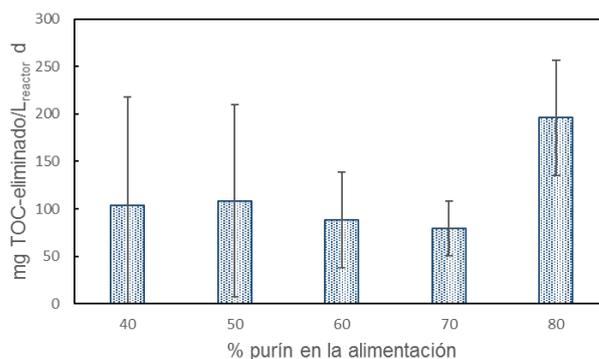


Figura 5. Tasa de eliminación de la materia orgánica en anolito en función del porcentaje de purín en la alimentación

La segunda toma de purín contenía materia orgánica más fácilmente degradable ya que estaba menos estabilizado, lo que provoca que la tasa de eliminación sea mayor. Por lo tanto, ese aumento debería producirse para todos los test realizados con más del 60% de purín, a pesar de esto, puede existir un periodo de aclimatación de los microorganismos a las altas concentraciones de materia orgánica, que impide que este aumento se vea a partir de menores concentraciones.

C. Densidad de corriente

Se aplicó una diferencia de potencial de 1 V entre ánodo y cátodo mediante una fuente de alimentación EA-PS 2042-06B (Elektro-Automatik, Germany). La corriente fue medida y registrada cada 10 minutos, a través de una resistencia de 0.5Ω , mediante un multímetro con sistema de adquisición de datos 2701 Ethernet (Keithley, USA).

La densidad de corriente (en A/m^2) es medida como el cociente entre la intensidad de corriente y el área del electrodo (0.176 m^2). La corriente producida por la MEC durante distintos ciclos alimentados en proporciones crecientes de purín se muestra en la Fig. 6. Se observa un aumento de la densidad de corriente al incrementar la proporción de purín en la alimentación. Estos valores de densidad de corriente son afines a los obtenidos por M. Cerrillo [12] en un reactor de 1 L de volumen total cuando empleaba purín digerido como alimentación. La densidad de corriente es uno de los parámetros más influyentes en la viabilidad de los sistemas MEC [13], por tanto, el aumento de esta densidad al aumentar la concentración produce una mejora en el funcionamiento del sistema.

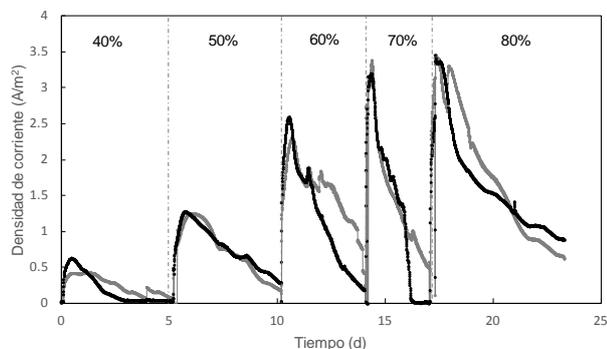


Figura 6. Densidad de corriente (A/m²) en las distintas etapas del proceso según el porcentaje de purín en la alimentación (40, 50, 60, 70 u 80 %).

IV. CONCLUSIONES

Los análisis realizados indican un máximo del 57% en la recuperación de nitrógeno cuando el porcentaje del purín es del 60%. Sin embargo, este máximo en el porcentaje recuperado no coincide con la tasa máxima de recuperación que es de 325 mg-NT/L_{reactor}d que se produce cuando el porcentaje de purín en la alimentación es del 80%. Es además a esta concentración cuando la relación entre el fósforo y el amonio se acercan más a la unidad, lo que favorece la precipitación de la estruvita.

Por otro lado, se observa que tras un periodo de adaptación de 15-20 días, el biofilm del ánodo puede operar de forma estable a altas concentraciones de nitrógeno y materia orgánica generándose incluso una mejora en el funcionamiento del proceso.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha realizado dentro del proyecto "Nutrient recovery from biobased Waste for Fertilizer production" – NEWFERT-, subvencionado por BioBased Industries Joint Undertaking en el programa de investigación e innovación HORIZON 2020 de la Unión Europea bajo el acuerdo de subvención N°: 668128-Newfert".

También se agradece a la explotación de porcino de Morales del Vino "Los Majacanes" por las aportaciones de residuos orgánicos ganaderos y a G. Pelaz por su ayuda en el desarrollo del estudio.

REFERENCIAS

- [1] M. ten Hoeve, B. Gómez-Muñoz, L.S. Jensen, S. Bruun, Environmental impacts of combining pig slurry acidification and separation under different regulatory regimes--A life cycle assessment, *J. Environ. Manage.* 181 (2016) 710–720.
- [2] W.-W. Li, H.-Q. Yu, B.E. Rittmann, Chemistry: Reuse water pollutants, *Nature.* 528 (2015) 29–31.
- [3] A. Escapa, M.I. San-Martín, R. Mateos, A. Morán, Scaling-up of membraneless microbial electrolysis cells (MECs) for domestic wastewater treatment: Bottlenecks and limitations, *Bioresour. Technol.* 180 (2015) 72–78. doi:10.1016/j.biortech.2014.12.096.
- [4] A. Escapa, A. Lobato, D.M. García, A. Morán, Hydrogen production and COD elimination rate in a continuous microbial electrolysis cell: The influence of hydraulic retention time and applied voltage, *Environ. Prog. Sustain. Energy.* 32 (2013) 263–268. doi:10.1002/ep.11619.
- [5] P.T. Kelly, Z. He, Nutrients removal and recovery in bioelectrochemical systems: A review, *Bioresour. Technol.* 153 (2014) 351–360. doi:10.1016/j.biortech.2013.12.046.
- [6] Y. Liu, M. Qin, S. Luo, Z. He, R. Qiao, Understanding ammonium transport in bioelectrochemical systems towards its recovery, *Sci. Rep.* 6 (2016).
- [7] M. Mahmoud, P. Parameswaran, C.I. Torres, B.E. Rittmann, Electrochemical techniques reveal that total ammonium stress increases electron flow to anode respiration in mixed-species bacterial anode biofilms, *Biotechnol. Bioeng.* (2017).
- [8] J.-Y. Nam, H.-W. Kim, H.-S. Shin, Ammonia inhibition of electricity generation in single-chambered microbial fuel cells, *J. Power Sources.* 195 (2010) 6428–6433. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.03.091.
- [9] S. Xie, P.G. Lawlor, J.P. Frost, Z. Hu, X. Zhan, Effect of pig manure to grass silage ratio on methane production in batch anaerobic co-digestion of concentrated pig manure and grass silage, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 5728–5733. doi:10.1016/j.biortech.2011.03.009.
- [10] A. Sotres, M. Cerrillo, M. Viñas, A. Bonmatí, Nitrogen recovery from pig slurry in a two-chambered bioelectrochemical system, *Bioresour. Technol.* 194 (2015) 373–382. doi:10.1016/j.biortech.2015.07.036.
- [11] S.G. Sommer, M.L. Christensen, T. Schmidt, L.S. Jensen, Animal manure recycling: treatment and management, John Wiley & Sons, 2013.
- [12] M. Cerrillo, M. Viñas, A. Bonmatí, Unravelling the active microbial community in a thermophilic anaerobic digester-microbial electrolysis cell coupled system under different conditions, *Water Res.* 110 (2017) 192–201. doi:10.1016/j.watres.2016.12.019.
- [13] A. Escapa, X. Gómez, B. Tartakovsky, A. Morán, Estimating microbial electrolysis cell (MEC) investment costs in wastewater treatment plants: Case study, *Int. J. Hydrogen Energy.* 37 (2012) 18641–18653. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.09.157.