



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH

Escola d'Enginyeria Agroalimentària
i de Biosistemes de Barcelona



DISSENY, CONSTRUCCIÓ I OPERACIÓ D'UNA CEL·LA D'ELECTRÒLISI MICROBIANA (MEC) SUBMERGIDA PER A LA RECUPERACIÓ D'AMONI

Treball final de grau

Enginyeria de Sistemes Biològics

Noelia Ruiz López

Tutors: Míriam Cerrillo Moreno

August Bonmatí Blasi

Febrer – Juny 2023

Resum

Actualment hi ha una gran problemàtica amb els purins que es generen a les granges, degut a les emissions que es produeixen en el seu emmagatzematge i tractament. Aquests purins són rics en amoni, un component molt volàtil i que en emetre's genera diverses problemàtiques ambientals, acidificació, generació secundària de N_2O amb un alt efecte hivernacle i la seva oxidació a nitrat, que pot contaminar les aigües subterrànies. Per altre costat el nitrogen present als purins, si l'aconsegüim recuperar, es pot utilitzar per produir fertilitzants orgànics i evitar contaminacions per l'ús de fertilitzants sintètics. Els sistemes bioelectroquímics, és un novedós procés biotecnològic que permet recuperar l'amoni present a les dejeccions ramaderes.

L'objectiu d'aquest projecte és el disseny, construcció i operació d'una MEC, de l'anglès Microbial Electrolysis Cell, -que es pugui submergir en una bassa de purins i així recuperar l'amoni. Inicialment, s'han realitzat els experiments al laboratori amb dos prototips de cel·les, amb diferents mides, amb l'objectiu final d'escalar-lo i implementar el sistema en una bassa de purins d'una granja.

El primer prototip dissenyat va ser l'anomenada *MEC petita*, amb una membrana d'intercanvi catiònic CMI-7000 que conté a l'interior el compartiment del càtode i que té un volum de 0,22 L. La MEC s'ha introduït en un recipient de 1,70 L per tal de realitzar els primers experiments. El segon prototip dissenyat, la *MEC gran*, s'ha construït amb un sac de membrana de NAFION que conté també el compartiment del càtode de 1,22 L. En aquest cas els experiments s'han realitzat submergint la MEC en un tanc de metacrilat de 40 L. Ambdós compartiments catòdics contenen una solució de NaCl (0,1g/L) que recircula amb una ampolla externa. Al voltant de la membrana, exteriorment, s'enrotlla l'ànode (*carbon felt*) - que és on els microorganismes s'adhereixen formant un biofilm.

En el cas de la *MEC petita*, inicialment es va submergir en una solució sintètica (DQOs, 16 g/L; $N-NH_4^+$, 1 g/L) amb una alimentació en continu. Passats 50 dies, es fa un canvi en la solució i es va realitzar l'assaig en discontinu amb purins (DQOt, 22 g/L; $N-NH_4^+$, 1,2 g/L). La densitat de corrent màxima assolida amb l'alimentació en sintètic és de 0,18 A/m² i un N transferit màxim de 0,58 g/m²/d. Una vegada es fa el canvi d'alimentació a purí, el màxim nitrogen transferit va ser de 1,99 g/m²/d i la densitat de corrent més elevada de 0,39 A/m². En el cas de la *MEC gran*, primerament, es va submergir amb solució sintètica (DQOs, 16 g/L; $N-NH_4^+$, 1 g/L). Després de 84 dies, la solució sintètica es va reemplaçar per purins (DQOt, 22 g/L; $N-NH_4^+$, 1 g/L). Amb la solució sintètica, la densitat de corrent màxima assolida va ser de 0,76 A/m² i el major flux de nitrogen transferit per la membrana va ser de 3,2 g/m²/d. La MEC submergida en purins, el nitrogen transferit va incrementar fins 4,9 g/m²/d, amb una densitat de corrent màxima de 1,7 A/m².

Com a conclusió, es pot dir que en ambdós prototips, tant la *MEC petita* com la *MEC gran*, tenen valors molt més estables i una major recuperació de nitrogen en solució de purins. A partir dels resultats obtinguts, es pot concloure que serà viable escalar el prototip per la seva aplicació en les basses de purí, tot i que les condicions poden variar.

Resumen

Actualmente hay una gran problemática con los purines que se generan en las granjas, debido a las emisiones que se producen en su almacenamiento y tratamiento. Estos purines son ricos en amonio, un componente muy volátil que al emitirse genera diversas problemáticas ambientales, acidificación, generación secundaria de N_2O con un alto efecto invernadero y su oxidación a nitrato, que puede contaminar las aguas subterráneas. Por otro lado, el nitrógeno presente en los purines, si logramos recuperarlo, se puede utilizar para producir fertilizantes orgánicos y evitar contaminaciones por el uso de fertilizantes sintéticos. Los sistemas bioelectroquímicos son un novedoso proceso biotecnológico que permite recuperar el amonio presente en las deyecciones ganaderas.

El objetivo de este proyecto es el diseño, construcción y operación de una MEC, del inglés "Microbial Electrolysis Cell", que pueda sumergirse en un estanque de purines y así recuperar el amonio. Inicialmente, se han realizado experimentos en el laboratorio con dos prototipos de células, de diferentes tamaños, con el objetivo final de escalarlo e implementar el sistema en un estanque de purines de una granja.

El primer prototipo diseñado fue la llamada *MEC pequeña*, con una membrana de intercambio catiónico CMI-7000 que contiene en su interior el compartimento del cátodo y que tiene un volumen de 0,22 L. La MEC se ha introducido en un recipiente de 1,70 L para realizar los primeros experimentos. El segundo prototipo diseñado, la *MEC grande*, se ha construido con un saco de membrana de NAFION que contiene también el compartimento del cátodo de 1,22 L. En este caso, los experimentos se han realizado sumergiendo la MEC en un tanque de metacrilato de 40 L. Ambos compartimentos catódicos contienen una solución de NaCl (0,1g/L) que recircula con una botella externa. Alrededor de la membrana, externamente, se enrolla el ánodo (*carbon felt*), donde los microorganismos se adhieren formando un biofilm.

En el caso de la *MEC pequeña*, inicialmente se sumergió en una solución sintética (DQOs, 16 g/L; $N-NH_4^+$, 1 g/L) con una alimentación continua. Pasados 50 días, se realiza un cambio en la solución y se realiza el ensayo en discontinuo con purines (DQOt, 22 g/L; $N-NH_4^+$, 1,2 g/L). La densidad de corriente máxima alcanzada con la alimentación en sintético es de 0,18 A/m² y una transferencia de N máxima de 0,58 g/m²/d. Una vez se hace el cambio de alimentación a purín, el máximo nitrógeno transferido fue de 1,99 g/m²/d y la densidad de corriente más alta de 0,39 A/m². En el caso de la *MEC grande*, en primer lugar, se sumergió con solución sintética (DQOs, 16 g/L; $N-NH_4^+$, 1 g/L). Después de 84 días, la solución sintética se reemplazó por purines (DQOt, 22 g/L; $N-NH_4^+$, 1 g/L). Con la solución sintética, la densidad de corriente máxima alcanzada fue de 0,76 A/m² y el mayor flujo de nitrógeno transferido a través de la membrana fue de 3,2 g/m²/d. La MEC sumergida en purines incrementó la transferencia de nitrógeno hasta 4,9 g/m²/d, con una densidad de corriente máxima de 1,7 A/m².

Como conclusión, se puede decir que, en ambos prototipos, tanto la *MEC pequeña* como la *MEC grande*, tienen valores mucho más estables y una mayor recuperación de nitrógeno en solución de purines. A partir de los resultados obtenidos, se puede concluir que será viable escalar el prototipo para su aplicación en los estanques de purines, aunque las condiciones pueden variar.

Abstract

Currently, there is a major issue with the slurries generated on farms, due to the emissions produced during their storage and treatment. These slurries are rich in ammonia, a highly volatile component that, when released, causes various environmental problems such as acidification, secondary generation of N_2O with a significant greenhouse effect, and its oxidation to nitrate, which can contaminate groundwater. On the other hand, the nitrogen present in slurries, if recovered, can be used to produce organic fertilizers and prevent pollution caused by synthetic fertilizers. Bioelectrochemical systems are a novel biotechnological process that allows for the recovery of the ammonia present in livestock manure.

The objective of this project is to design, construct, and operate a Microbial Electrolysis Cell (MEC) that can be submerged in a slurry pond to recover ammonia. Initially, laboratory experiments have been conducted with two prototype cells of different sizes, with the ultimate goal of scaling up and implementing the system in a slurry pond on a farm.

The first designed prototype is called the *small MEC*, which has a CMI-7000 cation exchange membrane containing the cathode compartment, with a volume of 0.22 L. The MEC has been placed in a 1.70 L container for the initial experiments. The second prototype is the *large MEC*, constructed with a NAFION membrane sack that also contains the cathode compartment, with a volume of 1.22 L. In this case, the experiments have been carried out by submerging the MEC in a 40 L acrylic tank. Both cathodic compartments contain a recirculating NaCl solution (0.1 g/L) using an external bottle. The anode (*carbon felt*), where microorganisms adhere to form a biofilm, is wrapped around the membrane externally.

In the case of the *small MEC*, it was initially submerged in a synthetic solution (COD, 16 g/L; N-NH₄⁺, 1 g/L) with continuous feeding. After 50 days, a change in the solution was made, and the test was performed discontinuously using slurries (COD_t, 22 g/L; N-NH₄⁺, 1.2 g/L). The maximum current density achieved with the synthetic feed was 0.18 A/m², with a maximum nitrogen transfer of 0.58 g/m²/d. Once the feed was changed to slurry, the maximum nitrogen transfer reached 1.99, with the highest current density of 0.39 A/m². In the case of the *large MEC*, it was initially submerged in a synthetic solution (COD, 16 g/L; N-NH₄⁺, 1 g/L). After 84 days, the synthetic solution was replaced with slurries (COD_t, 22 g/L; N-NH₄⁺, 1 g/L). With the synthetic solution, the maximum current density achieved was 0.76 A/m², and the highest nitrogen flux transferred through the membrane was 3.2 g/m²/d. When submerged in slurries, the nitrogen transfer increased to 4.9 g/m²/d, with a maximum current density of 1.7 A/m².

In conclusion, it can be said that in both prototypes, both the *small MEC* and *large MEC*, there are much more stable values and a higher recovery of nitrogen in the slurry solution. Based on the obtained results, it can be concluded that scaling up the prototype for its application in slurry ponds will be feasible, although the conditions may vary.

Contingut

Resum.....	2
Resumen.....	3
Abstract	4
Figures	7
Taules	9
Símbols i acrònims.....	10
Agraïments	11
1. INTRODUCCIÓ.....	12
1.1. Sector porcí a Catalunya i problemàtica amb els purins.....	12
1.2. Emissions d'amoniac en l'emmagatzematge dels purins i falta de fertilitzants orgànics	14
1.3. Sistemes bioelectroquímics (BES)	17
1.4. Objectius	21
2. MATERIALS I MÈTODES	22
2.1. Disseny de la MEC	22
2.2. Construcció de la MEC.....	23
2.2.1. Materials MEC petita.....	23
2.2.2. Materials MEC gran	24
2.2.3. Muntatge MEC petita i gran	24
2.3. Potenciostat	28
2.4. Descripció de l'inòcul	31
2.5. Caracterització de l'alimentació.....	32
2.5.1. Catòlit en recirculació.....	32
2.5.2. Substrat en sintètic.....	32
2.5.3. Substrat de purí.....	33
2.6. Operació de la MEC.....	33
2.7. Mètodes analítics	34
2.7.1. Determinació del pH	35
2.7.2. Determinació del nitrogen amoniacal ($N-NH_4^+$)	36
2.7.3. Determinació de la Demanda Química d'Oxigen (DQO soluble i DQO total)	37
2.8. Càlculs.....	39
3. RESULTATS I DISCUSSIÓ	42
3.1. Alimentació en sintètic.....	42
3.1.1. MEC petita	42
3.1.2. MEC gran	48
3.1.3. Comparació entre les MECs	53
3.2. Alimentació en purí.....	53

3.2.1.	MEC petita	53
3.2.2.	MEC gran	60
3.2.3.	Comparació entre les MECs	64
3.3.	Treballs futurs	65
4.	CONCLUSIONS	66
5.	REFERÈNCIES	67
ANNEX A. PUBLICACIONS		70
	Abstract presentat al congrés EU-ISMET 2023. Wageningen, The Netherlands. September 6-8 2023.....	70
	Pòster presentat a la 3ra Nutri2Cycle Summer School, 7-9 Juny 2023.....	71

Figures

Figura 1. Estructura de la producció porcina a Catalunya (Evolució del nombre de places de porcs) (C, Generalitat de Catalunya. Departament d'Acció Climàtica, 2023). Font: Servei d'Estadística i Preus Agroalimentaris. Gabinet Tècnic. DACC (https://agricultura.gencat.cat/ca/inici/).....	12
Figura 2. Estructura de la producció porcina a Catalunya (Evolució del nombre d'explotacions de porcs) (C, Generalitat de Catalunya. Departament d'Acció Climàtica, 2023). Font: Servei d'Estadística i Preus Agroalimentaris. Gabinet Tècnic. DACC (https://agricultura.gencat.cat/ca/inici/).....	13
Figura 3. Explotacions porcines als municipis de Catalunya (C, Generalitat de Catalunya. Departament d'Acció Climàtica, 2023).	13
Figura 4. Esquema d'una MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) amb sistema de recuperació d'amoni (Kuntke et al., 2018).....	17
Figura 5. Esquema de la configuració de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana).	23
Figura 6. Assemblatge del tap de PVC a la membrana de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) gran. Font: Elaboració pròpia.....	25
Figura 7. Sistema de recirculació del càtode a 135 rpm. Font: Elaboració pròpia.....	26
Figura 8. Ampolles de recirculació dels compartiments dels càtodes de les MECs (Cel·les d'Electròlisi Microbiana). Font: Elaboració pròpia.....	26
Figura 9. Fotografies de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) gran (abans i després d'introduir-la al tanc). Font: Elaboració pròpia.....	27
Figura 10. Fotografies de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) petita (abans i després d'introduir-la al pot). Font: Elaboració pròpia.	28
Figura 11. Potenciostat VSP (BioLogic). Font: Elaboració pròpia.....	28
Figura 12. MF-2052 Ag/AgCl (3M NaCl) Reference Electrode BASI	29
Figura 13. Connectors del potenciostat. Font: Elaboració pròpia.	29
Figura 14. Connectors operant en la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) petita (esquerra) i en la MEC gran (dreta). 1. Tub de succió del compartiment del càtode en recirculació. 2. Tub d'entrada al compartiment del càtode en recirculació. 3. Pinça connectada a la malla d'acer inoxidable externa (col·lector de l'ànode). 4. Pinça connectada a la malla d'acer inoxidable interna (càtode). 5. Pinça connectada a l'elèctrode de referència. Font: Elaboració pròpia.	30
Figura 15. Captura del programari EC-LAB al canal de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) gran.	31
Figura 16. Mapa de la granja Mas Puigllong. Font: ICGC, 2023 (https://www.icgc.cat/).	33
Figura 17. pHmetre CRISON MicropH 2000 i electrode 52-02. Font: Elaboració pròpia.	35
Figura 18. Destil·lador Büchi B-324 (esquerra) i valorador automàtic Metrohm 702 SM Titrimò (dreta). Font: Elaboració pròpia.....	36
Figura 19. Digestor HACH LANGE (esquerra) i espectrofotòmetre HACH LANGE DR 2800 (dreta). Font: Elaboració pròpia.	37
Figura 20. Densitat de corrent i N transferit de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) petita en sintètic.....	43
Figura 21. pH de l'anòlit i del catòlit de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) petita en sintètic.....	44
Figura 22. DQO soluble i % d'eliminació DQO del període 1 de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) petita en sintètic.....	45

Figura 23. DQO soluble i % d'eliminació DQO del període 2 de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) petita en sintètic.	45
Figura 24. Càrrega produïda i càrrega que migra amoni dels diferents períodes de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) petita en sintètic.	46
Figura 25. Massa de nitrogen eliminada, recuperada i perduda dels diferents períodes de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) petita en sintètic.	47
Figura 26. Densitat de corrent i N transferit de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) gran en sintètic.	48
Figura 27. pH de l'anòlit i del catòlit de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) gran en sintètic.	49
Figura 28. DQO soluble i % d'eliminació acumulada de DQO soluble del període 1 de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) gran en sintètic.	50
Figura 29. DQO soluble i % d'eliminació acumulada de DQO soluble del període 2 de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) gran en sintètic.	50
Figura 30. DQO soluble i % d'eliminació acumulada de DQO soluble del període 3 de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) gran en sintètic.	51
Figura 31. Càrrega produïda i càrrega que migra amoni dels diferents períodes de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) gran en sintètic.	52
Figura 32. Massa de nitrogen eliminada, recuperada i perduda dels diferents períodes de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) gran en sintètic.	52
Figura 33. Densitat de corrent i N transferit de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) petita en purí.	54
Figura 34. pH de l'anòlit i del catòlit de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) petita en purí.	55
Figura 35. DQO soluble i % d'eliminació acumulada de DQO soluble del període 1 de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) petita en purí.	56
Figura 36. Concentració d'amoni del compartiment de l'ànode en el període 1 de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) petita en purí.	57
Figura 37. DQO total i % d'eliminació acumulada de DQO total del període 2 de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) petita en purí.	58
Figura 38. Càrrega produïda i càrrega que migra amoni dels diferents períodes de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) petita en purí.	59
Figura 39. Massa de nitrogen eliminada, recuperada i perduda dels diferents períodes de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) petita en purí.	60
Figura 40. Densitat de corrent i N transferit de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) gran en purí.	61
Figura 41. pH de l'anòlit i del catòlit de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) gran en purí.	61
Figura 42. DQO total i % d'eliminació acumulada de DQO total del període 1 de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) gran en purí.	62
Figura 43. Càrrega produïda i càrrega que migra amoni de l'únic període de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) gran en purí.	63
Figura 44. Massa de nitrogen eliminada, recuperada i perduda de l'únic període de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) gran en purí.	64

Taules

Taula 1. Composició química dels purins de porc (Bonmatí i Blasi, 2001).....	14
Taula 2. Principals característiques de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) petita i gran. ..	25
Taula 3. Reactius i concentració per preparar l'alimentació en sintètic (Cerrillo, et al., 2016)..	32
Taula 4. Rangs de DQO i volums de reactius que s'han d'afegir (Romero, 2020).....	38
Taula 5. Resum dels diferents paràmetres calculats en els períodes de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) petita en sintètic.	47
Taula 6. Resum dels diferents paràmetres calculats en els períodes de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) gran en sintètic.....	53
Taula 7. Resum dels diferents paràmetres calculats en els períodes de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) petita en purí.....	60
Taula 8. Resum dels diferents paràmetres calculats en l'únic període de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) gran en purí.	64

Símbols i acrònims

AD	Anaeròbic Digestion (Digestió Anaeròbia)
AD – MEC	Anaeròbic Digestion – Microbial Electrolysis Cell (Digestió Anaeròbia – Cel·la d'Electròlisi Microbiana)
AGV	Àcids Grassos Volàtils
ARB	Anode-Respiring Bacteria (Bactèries Ànode Respiratòries)
BES	Bioelectrochemical Systems (Sistemes Bioelectroquímics)
DQO	Demanda Química d'Oxigen
DQOs	Demanda Química d'Oxigen soluble
DQOt	Demanda Química d'Oxigen total
EC	Eficiència Coulombica
IRTA	Institut de Recerca i Tecnologia Agroalimentàries
IT	Instrucció tècnica
MEC	Microbial Electrolysis Cell (Cel·la d'Electròlisi Microbiana)
MFC	Microbial Fuel Cell (Cel·la de Combustible Microbiana)

Agraïments

Vull expressar les meves més sinceres paraules d'agraïment a l'IRTA, i especialment a Míriam Cerrillo i August Bonmatí, els meus tutors, per haver-me ofert l'oportunitat d'aprendre i créixer professionalment durant aquesta etapa tan important de la meva formació. Els seus coneixements, suport i dedicació han estat crucials per a l'èxit del meu treball.

A més, vull agrair també als meus companys de pràctiques per haver-me acollit tan amablement i fer de l'estada al centre una experiència única i enriquidora. La seva ajuda i suport han estat fonamentals per a la meva formació.

Finalment, no puc oblidar-me de la meva família, que sempre ha estat al meu costat i ha donat suport als meus objectius, per la seva confiança i amor incondicional.

1. INTRODUCCIÓ

1.1. Sector porcí a Catalunya i problemàtica amb els purins

El sector porcí a Catalunya ha augmentat molt en els darrers anys. La demanda de productes càrnics cada vegada és major degut a l'augment de la població i, les exportacions produïdes de carn i porcs.

A la Figura 1 s'observa l'evolució del nombre de places de porcs a Catalunya. En una dècada ha incrementat en més de 2 milions el nombre de places. Per altra banda, tal i com es veu en la Figura 2 el nombre d'explotacions de porcs ha disminuït. El fet d'augmentar el nombre de places i disminuir el nombre d'explotacions de porcs és indicatiu de que cada cop les granges són més grans, les anomenades macro-granges (C, Generalitat de Catalunya. Departament d'Acció Climàtica, 2023).

ANY	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022*
PLACES TOTALES	7.770.794	7.845.593	8.031.222	8.406.817	8.721.551	8.989.144	9.166.423	9.414.802	9.572.904	9.731.799	9.772.474

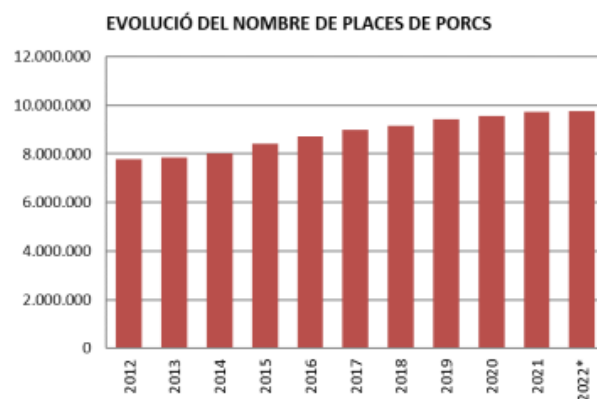


Figura 1. Estructura de la producció porcina a Catalunya (Evolució del nombre de places de porcs) (C, Generalitat de Catalunya. Departament d'Acció Climàtica, 2023). Font: Servei d'Estadística i Preus Agroalimentaris. Gabinet Tècnic. DACC (<https://agricultura.gencat.cat/ca/inici/>).

ANY	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022*
EXPLOTACIONS	5.983	5.919	5.916	5.952	5.972	5.974	5.954	5.930	5.924	5.849	5.788

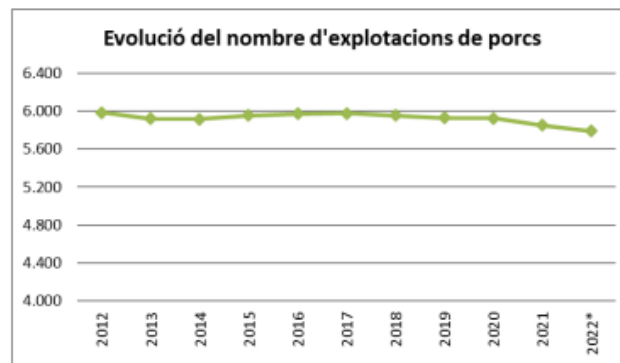


Figura 2. Estructura de la producció porcina a Catalunya (Evolució del nombre d'explotacions de porcs) (C, Generalitat de Catalunya. Departament d'Acció Climàtica, 2023). Font: Servei d'Estadística i Preus Agroalimentaris. Gabinet Tècnic. DACC (<https://agricultura.gencat.cat/ca/inici/>).

En la Figura 3 s'observa que, a més, aquestes explotacions es troben molt localitzades en determinades zones i municipis de Catalunya. La Catalunya central i les terres de Lleida són les zones amb més concentració de granges porcines, ja que presenta grans extensions de terreny i un relleu adequat per a la implantació de granges d'engreix.

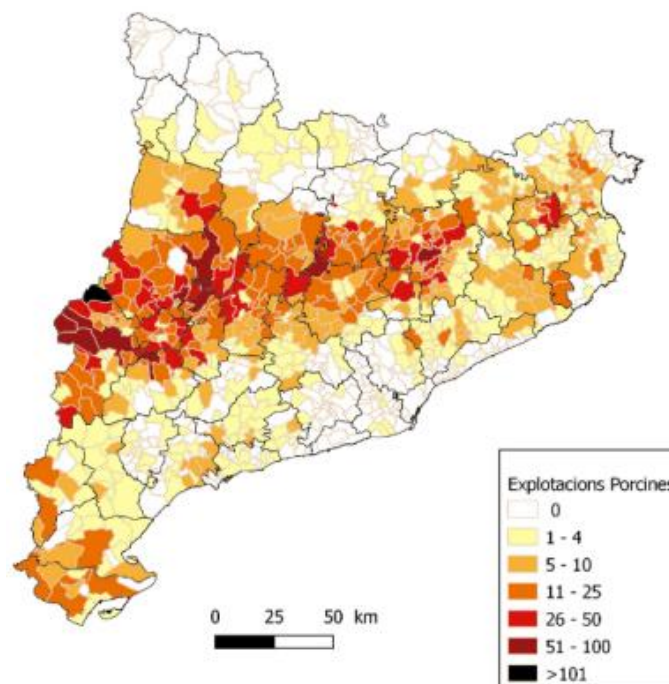


Figura 3. Explotacions porcines als municipis de Catalunya (C, Generalitat de Catalunya. Departament d'Acció Climàtica, 2023).

Tots aquests fets generen una gran problemàtica relacionada amb la gestió i el tractament dels residus produïts a les granges, ja que les quantitats que se'n generen d'aquests són molt elevades (ACA, 2016).

Els purins són tots aquells residus orgànics, per tant, capaços de fermentar, que es generen a les explotacions ramaderes i que són una barreja d'excrements, orins, jaç (palla, serradures, etc.) i aigua de neteja. Tot i que pot variar molt la composició dels purins, presenten característiques molt similars. El contingut d'aigua acostuma a ser més del 90%, tenen una baixa concentració de matèria orgànica, una baixa relació C/N (baix contingut en matèria orgànica i alt contingut en nitrogen amoniacal), una concentració elevada de macro i micronutrient (essencials pel creixement de microorganismes anaerobis) i també tenen capacitat reguladora tampó, és a dir, poden mantenir el pH en addicionar una petita quantitat d'un àcid o d'una base (Redondo, 2015).

Degut a la composició química dels purins de porc (Taula 1), la seva gestió inadequada pot generar diverses problemàtiques ambientals, ja que presenta una elevada quantitat de nitrogen amoniacal i nitrogen orgànic, fòsfor, metalls pesats, etc. Per tal de limitar el seu impacte ambiental en la seva gestió, cal grans volums d'emmagatzematge que també cal gestionar correctament (Suárez, 2019).

Taula 1. Composició química dels purins de porc (Bonmatí i Blasi, 2001).

Parámetro	Unidades	Mínimo	Máximo	Media
Sólidos totales (ST)	g/kg	13,68	169	62,16
Sólidos totales volátiles (STV)	g/kg	6,45	121,34	42,33
Porcentaje STV/ST	%	46	76	65
Demanda química de oxígeno (DQO)	g/kg	8,15	191,23	73,02
Nitrógeno total Kjeldhal (NTK)	g/kg	2,03	10,24	5,98
Nitrógeno amoniacal (N-NH ₄ ⁺)	g/kg	1,65	7,99	4,54
Nitrógeno orgánico (Norg)	g/kg	0,4	3,67	1,54
Porcentaje N-NH ₄ ⁺ /NTK	%	57	93	75
Fósforo (P)	g/kg	0,09	6,57	1,38
Potasio (K)	g/kg	1,61	7,82	4,83
Cobre (Cu)	mg/kg	9	192	40
Zinc (Zn)	mg/kg	7	131	66

1.2. Emissions d'amoniac en l'emmagatzematge dels purins i falta de fertilitzants orgànics

L'ús directe del purí com adob orgànic comporta molts problemes de contaminació del sòl, l'aigua i l'aire si no es realitza de manera adequada. Les principals conseqüències són: (Redondo, 2015)

- Infiltració de nitrats, fosfats i altres compostos en aigües subterrànies que comporten l'eutrofització per un excés de nutrients.
- Emissions d'amoniac i metà durant l'emmagatzematge de grans volums de purins en basses impermeabilitzades. El metà produeix un efecte hivernacle 20 vegades superior al del diòxid de carboni.
- L'oxidació del nitrogen amoniacal a nitrat. Aquest és un anió soluble que absorbeixen les plantes però si s'aplica en excés pot contaminar aqüífers i aigües superficials.
- La dispersió de microorganismes patògens per la salut humana.
- Males olors.
- L'acumulació al sòl de metalls pesats com el coure o el zinc. Altes concentracions d'aquests metalls poden ser fitotòxiques, és a dir, afecten negativament a les espècies vegetals.

Degut als problemes esmentats i per tal de millorar la gestió dels purins com a fertilitzant és necessari emmagatzemar els purins i no contaminar el sòl i l'atmosfera (MAGRAMA, 2015).

Per una banda, en les basses d'emmagatzematge es poden produir infiltracions si la bassa no és impermeable i contaminar el sòl. Per altra banda, per limitar emissions de gasos que es poden produir, hi ha tècniques com la cobertura de les bases amb peces plàstiques flotants per evitar la generació de males olors i les emissions d'amoniac (Aviporc, 2022). L'acidificació és una altra tècnica que permet reduir les emissions a l'atmosfera d'amoniac quan el purí es troba en les bases i també quan s'aplica (Porcat, n.d.). La normativa obliga a aplicar alguna de les millors tècniques disponibles (MTD) per tal de mitigar les emissions a l'atmosfera d'amoniac (*Real Decreto 306/2020*).

Una vegada emmagatzemats els purins, s'han de gestionar correctament. La seva aplicació agrícola com a fertilitzant és la gestió més habitual, però hi ha diverses tècniques de tractament que permeten recuperar els nutrients i/o l'energia i millorar-ne la gestió. Entre aquestes cal destacar-la digestió anaeròbia o la codigestió amb altres residus de la indústria agroalimentària per augmentar la relació C/N (Flotats et al., 2001).

Amb la digestió anaeròbia, s'obté el biogàs que-, es compona principalment per metà (CH_4) i diòxid de carboni (CO_2). L'aprofitament del biogàs suposa una font d'energia renovable i una reducció de les emissions de gasos d'efecte hivernacle (Manufactureros, 2018).

Els mètodes esmentats anteriorment són molt exitosos en la valorització de les dejeccions i la generació d'energia renovable, però no solucionen el problema de l'excés de nitrogen al sòl. La digestió anaeròbia no redueix la concentració de nitrogen ni de fòsfor. Una possible tècnica per recuperar el nitrogen i el fòsfor del digestat o dels purins és la precipitació d'estruvita, un mineral que a les condicions adequades de pH i concentració dels components (amoni, fosfat i

magnesi) es forma espontàniament (Cerrillo et al., 2015; Redondo, 2015). Recentment, s'han desenvolupat altres tècniques per la recuperació de nutrients, com els sistemes bioelectroquímics, tal i com es descriurà a la següent secció.

Una altra problemàtica que es presenta al sector agrari és la falta de fertilitzants orgànics. L'aplicació directa dels purins no és una solució en zones amb excés de generació de purins en relació amb les terres disponibles, ja que ens comporta contaminacions diverses, tot i així, el sòl necessita part dels nutrients que contenen els purins. Per una banda, tenim els fertilitzants inorgànics que són aquells que es sintetitzen en un procés industrial i que tenen unes característiques concretes que s'adapten als requeriments dels cultius; i per altra banda, els fertilitzants orgànics que són aquells obtinguts en la degradació i mineralització de la matèria orgànica (Ortiz-Gama, 2015).

Els anomenats fertilitzants NPK, fertilitzants sintètics, històricament han estat molt exitosos en l'augment productiu dels cultius per la disponibilitat ràpida de nutrients per les plantes. Aquests fertilitzants químics que són rics en nitrogen, fòsfor i potassi presenten alguns dels inconvenients esmentats anteriorment com la contaminació d'aigües subterrànies. Aquests fertilitzants, a diferència dels orgànics, lixivien molt ràpidament els minerals i no aporta riquesa al sòl. Per aquest motiu, cada cop s'han de fer servir en major quantitats (González, 2019).

Els fertilitzants habitualment són -rics en amoníac i fosfats-. L'amoníac es produeix industrialment a partir de la conversió del N_2 atmosfèric a través del cicle de Haber-Bosch. En aquest procés, el nitrogen (N_2) i l'hidrogen (H_2) en estat gasós han d'arribar a altes temperatures (400-500°C) i altes pressions (100-200 atm) per tal de produir l'amoníac (NH_3). A més del cost energètic (normalment procedent de combustibles fòssils) que es requereix per tal d'arribar a pressions i temperatures tan elevades, en la producció de 1 tona d'amoníac, es produeixen 1,87 tones de diòxid de carboni (CO_2), contribuint en un 1,2% a les emissions de CO_2 d'origen antropogènic (Cerrillo et al., 2023). Pel que fa al fòsfor, aquest és un recurs finit que s'extreu d'unes poques mines localitzades en llocs molt concrets del planeta (Estupiñan, 2016).

L'ús de fertilitzants orgànics, per tant, és una bona opció per adobar els cultius i aportar riquesa al sòl. L'economia circular ens permet treure rendiment dels residus i valoritzar-los com a producte. En el cas dels purins, s'ha de fer un tractament previ o posterior per recuperar l'amoni i realitzar la digestió anaeròbia. Les restes, es poder utilitzar per produir biogàs i l'amoni recuperat per produir fertilitzants orgànics rics en nitrogen (Nieto, 2018).

1.3. Sistemes bioelectroquímics (BES)

Com ja s'ha esmentat anteriorment, els sistemes bioelectroquímics poden ser una solució per a la recuperació de l'amoni dels purins.

Els sistemes bioelectroquímics (BES) són bioreactors que estan equipats amb dos elèctrodes, un ànode i un càtode. Aquest sistema fa ús de microorganismes exoelectrogènics (que tenen la capacitat de transferir electrons extracel·lularment) per catalitzar reaccions de reducció i/o oxidació. Amb aquesta tecnologia es poden recuperar i produir nutrients i compostos de les solucions tractades. Aquesta tecnologia es pot combinar amb d'altres, com la digestió anaeròbia, per poder maximitzar la recuperació de compostos o energia i així afavorir l'economia circular (Pant et al., 2016).

Els BES poden operar com cel·les de combustible microbià (MFC) o com cel·les d'electròlisi microbiana (MEC), quan l'energia elèctrica es produeix o quan l'energia elèctrica es proporciona al sistema per promoure reaccions no espontànies, respectivament (Pant et al., 2016).

Existeix una gran varietat d'arquitectures i dissenys de BES, cadascuna amb els seus avantatges i desavantatges. En aquest projecte s'utilitza una MEC tubular (Barbero, 2019).

En la Figura 4 es pot observar l'estructura bàsica i simplificada que presenta una MEC. En aquest cas es tracta d'un sistema de doble càmera separat per una membrana d'intercanvi catiònica (CEM) amb un compartiment per l'ànode i un compartiment pel càtode. A l'ànode s'afegeix el purí o solució sintètica i al càtode una solució tampó o simplement una solució amb NaCl que afavoreixi la conductivitat dels ions. S'aplica una diferència de potencial per tal de proporcionar energia al sistema i promoure la migració dels cations a través de la membrana cap el càtode.

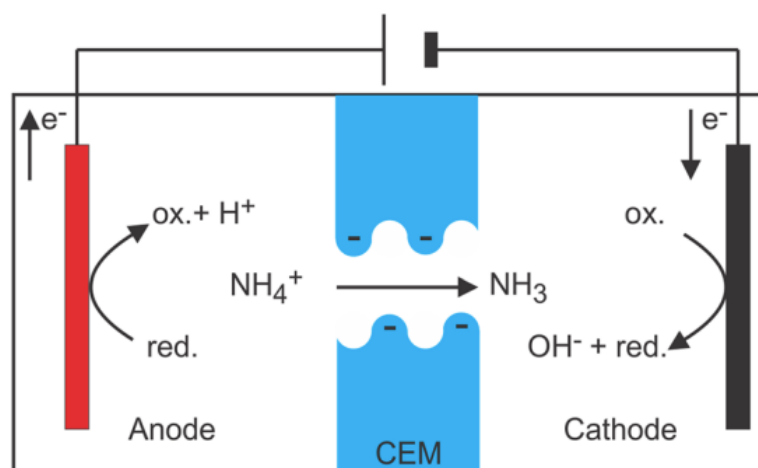


Figura 4. Esquema d'una MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) amb sistema de recuperació d'amoni (Kuntke et al., 2018).

Els bacteris exoelectrogènics creixen sobre l'ànode formant un biofilm o biopel·lícula. El biofilm són comunitats de microorganismes que creixen incrustades en una matriu polimèrica fabricada per ells mateixos i a la qual s'adhereixen. Aquests microorganismes són capaços d'oxidar la matèria orgànica present al compartiment de l'ànode i alliberar electrons al medi. Els electrons i protons produïts en l'oxidació de la matèria orgànica són conduïts al càtode mitjançant el seu pas a través d'un circuit elèctric extern (electrons) i de la membrana (protons). El pas dels ions de l'ànode cap al càtode es produeix per una corrent externa que s'aplica a una malla metàl·lica i que produeix una reacció de reducció. La circulació d'electrons a través del circuit elèctric extern genera electricitat. Es produeix un desequilibri de càrregues en la cel·la quan els electrons es transfereixen de l'ànode cap al càtode, el que provoca una migració de càrregues positives com els protons a través de la membrana per ajustar el desequilibri de càrregues. Quan s'introdueixen al compartiment de l'ànode substrats més complexos que contenen amoni (NH_4^+), la concentració d'aquest hi serà en major proporció que els protons i haurà una transferència més fàcil al compartiment del càtode (Bonmatí & Cerrillo, 2016). D'aquesta manera, les MEC poden usar-se per recuperar amoni de substrats complexos com els purins.

El rendiment de la cel·la es veu influenciat pel disseny de l'equip i els paràmetres operacionals. L'eficiència Coulombica (EC) és el paràmetre que calcula el rendiment dels equips i es defineix com la relació entre el nombre de coulombs mesurats en el circuit elèctric i els coulombs teòrics que podrien generar-se derivats del substrat que es consumeix pels microorganismes.

Valors baixos de EC indiquen una baixa eficiència del sistema. Aquest fet pot ser degut a pèrdues elèctriques a través del sistema i que una gran part de substrat s'ha consumit per altra tipus de bacteries (Martínez et al., 2019).

A continuació es descriuen 3 treballs sobre MECs que tenen una especial rellevància amb l'estudi que s'ha realitzat.

Zhang i Angelidaki (Zhang & Angelidaki, 2015), van desenvolupar una SMDC (Submersible Microbial Desalination Cell) com a mètode innovador per reduir el nivell d'amoni en un digestor anaerobi CSTR (Continuous Stirred Tank Reactor) mitjançant la recuperació *in situ* de l'amoni i la producció d'electricitat. En un experiment en discontinu, la concentració d'amoni en el CSTR va disminuir de 6 a 0,7 g-N/L durant 30 dies, amb una taxa mitjana de recuperació de 80 g-N/m²/dia. Alhora, es va generar una densitat de potència màxima de $0,71 \pm 0,5$ W/m² amb una densitat de corrent de 2,85 A/m². Es van identificar la migració del NH_4^+ impulsada per corrent i la difusió lliure de NH_3 com a mecanismes responsables del transport de l'amoni. Amb un augment de la concentració inicial d'amoni i una disminució de la resistència externa, es va millorar el rendiment de la SMDC. A més, la coexistència d'altres cations en el CSTR o en el càtode no va tenir cap efecte negatiu en el transport de l'amoni.

Tant el purí de porc fresc com el digerit anaeròbiament es van investigar en assajos en discontinus en dos BES de dues cambres que es van operar en mode MFC i en MEC. Es va avaluar l'eliminació de DQO, la recuperació de nitrogen, el transport de cations i l'evolució de la població microbiana de l'ànode. El sistema integrat Digestió Anaeròbia-MEC (DA-MEC) va aconseguir la major eliminació de DQO (60% en 48 h), mentre que l'eficiència màxima d'eliminació de NH_4^+ (40%, amb un flux d'amoni de $8,86 \text{ g N-NH}_4^+/\text{d}\cdot\text{m}^2$) es va aconseguir en mode MFC amb purí de porc digerit en 24 h. D'altra banda, el pH tan elevat (12,1) aconseguit en el mode MEC (amb solució de NaCl com a catòlit), podria afavorir la recuperació de l'amoni en un posterior procés de stripping i absorció. L'amoni va ser el principal catió involucrat en mantenir l'electroneutralitat entre ambdós compartiments. Pel que fa a la població microbiana, es va enriquir la família *Desulfuromonadaceae*, coneguda per ser bacteris exoelectrogènics, en el mode MEC, mentre que els filotips de metanògens hidrogenotròfics i metilotròfics pertanyents a *Thermoplasmatales* també van ser afavorits enfront dels *Metanosaetaceae* acetotròfics. A partir d'aquests resultats, la integració de la digestió anaeròbia en els BES sembla ser una alternativa interessant per al tractament de substrats complexos, ja que es pot obtenir un efluent depurat i l'amoni es pot recuperar simultàniament per a un ús posterior com a fertilitzant (Cerrillo et al., 2016).

S'han realitzat assajos en continu amb una MEC alimentada amb purí de porc digerit per avaluar la seva estabilitat i robustesa en períodes de mal funcionament d'un digestor anaerobi (DA) i la seva viabilitat com a estratègia per recuperar l'amoni. Quan es realitzen polsos puntuals d'àcids grassos volàtils (AGV) en el compartiment de l'ànode de la MEC, simulant un mal funcionament del procés de DA, es produeix un augment en la densitat de corrent (fins a 14 vegades, assolint valors de $3500 \text{ mA}/\text{m}^2$) com a resultat de la DQO afegida, especialment quan s'utilitza l'acetat. A més, la difusió d'amoni del compartiment de l'ànode al compartiment del càtode es veu millorada i s'aconsegueix una eficiència de remoció de fins al 60% durant els polsos d'AGV diaris. Un sistema combinat DA-MEC ha demostrat ser una configuració robusta i estable per obtenir un efluent d'alta qualitat, amb un contingut orgànic i d'amoni més baix (Cerrillo et al., 2016).

L'ús d'una MEC pot tenir diversos avantatges sobre altres mètodes per recuperació d'amoni (Jiménez, 2022).

Les MEC utilitzen microorganismes per convertir el substrats orgànics en electricitat, aprofitant eficientment l'energia. A més, té baixos costos d'operació, ja que utilitzen residus orgànics com a alimentació, com ara purins o aigües residuals, reduint així els costos associats a la compra de productes químics. Les MEC poden ser dissenyades per ser selectives en la recuperació de substàncies específiques, com l'amoni, i evitar així la recuperació d'altres components no desitjats (Pant et al., 2016).

Vistos aquests estudis, es planteja la idea que l'ús d'una MEC submergida en una bassa d'emmagatzematge de purins pugui ser útil per recuperar el nitrogen amoniacal contingut en els purins alhora que controlem les emissions d'amoni.

1.4. Objectius

L'estudi s'emmarca dins del projecte GEMBESH (RTA-PID2020-118830RR-I00) que té com a principal objectiu la recuperació d'amoni dels purins a través de l'ús de sistemes bioelectroquímics. L'amoni recuperat es vol utilitzar com a fertilitzant orgànic en l'agricultura.

La idea d'aquest projecte és finalment escalar la MEC a les basses on s'emmagatzemen els purins, i així evitar la contaminació atmosfèrica que produeixen els gasos (amoni i gasos d'efecte hivernacle). Aquest projecte segueix un model d'economia circular on es vol valoritzar els residus generats al sector agroalimentari.

Per tant, l'objectiu general d'aquest treball és el disseny, la construcció i operació d'una MEC submergida per la recuperació d'amoni en l'emmagatzematge de purins.

Els objectius específics són:

- Construcció d'una MEC submergida a petita escala i operació amb solució sintètica per determinar la densitat de corrent assolida i l'eficiència de recuperació d'amoni.
- Operació de la MEC submergida amb purins porcins per avaluar la seva eficiència en la recuperació d'amoni i efectes sobre el purí.
- Escalat del disseny com a primer pas d'un prototip de MEC submergida per instal·lació en basses d'emmagatzematge de purins, operació i avaluació de l'eficiència en la recuperació d'amoni i dels efectes sobre el purí.

2. MATERIALS I MÈTODES

En aquest apartat s'explicaran el disseny, construcció, materials i metodologies analítiques emprades en la fase experimental del projecte.

En aquest estudi s'han operat dos reactors al laboratori simultàniament, una MEC d'un volum menor, i una altra amb un volum major. Per facilitar el tractament de dades hem anomenat MEC petita i MEC gran als dos prototips experimentals que hem utilitzat. En aquesta fase s'han realitzat assajos inicialment amb substrat sintètic i posteriorment amb purí porcí.

2.1. Disseny de la MEC

En el nostre cas, el disseny de la MEC submergida consisteix en una membrana d'intercanvi catiònic de forma tubular submergida en un tanc. La membrana separa el compartiment catòdic, que és el volum que hi ha dins d'aquesta, de l'ànode, que queda en contacte amb el volum que hi ha a l'exterior. Envoltant la membrana per la part interior hi ha una malla d'acer inoxidable (el càtode) i una segona malla per la part exterior de la membrana actua com a col·lector d'electrons de l'ànode. A l'exterior també es recobreix amb *carbon felt*, que és pròpiament l'ànode, per l'adhesió dels microorganismes i la formació de biofilm.

A la part superior de la membrana tubular hi ha una tapa de PVC que segella la membrana i en la que hi ha dos tubs connectats amb l'interior del compartiment del càtode que permet la recirculació del catòlit amb una ampolla que connecta exteriorment.

A la Figura 5 es pot observar l'esquema de la configuració de la MEC submergida que s'ha dissenyat per aquest projecte i els seus components.

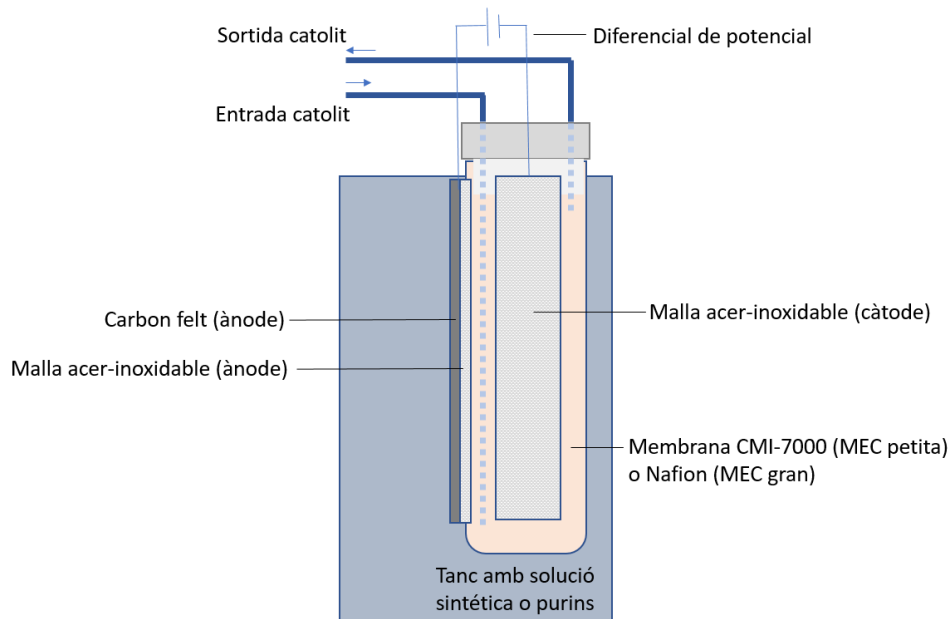


Figura 5. Esquema de la configuració de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana).

2.2. Construcció de la MEC

2.2.1. Materials MEC petita

Aquests són els materials que s'han fet servir per la construcció de la MEC petita:

- Membrana d'intercanvi catiònic CXM-200 (CMI-7000) Cation Exchange Membranes Technical Specifications
- Carbon felt: CYMIT QUÍMICA (3,18 mm)
- Malla metàl·lica (15x15 cm)
- Pot de plàstic (1,7 litres)
- Elèctrode de referència: BASI MF-2052 Ag/AgCl (3M NaCl)

- Ordinador connectat per emmagatzemar les dades

Material de ferreteria:

- Registre roscat PVC
- Abraçadora inox Asfa L-W2, DIN 3017, 40 - 60 mm
- Tap registre roscat PVC evacuació, Ø40
- Pattex Adhesiu de contacte universal, 50 g
- Ceys Total Tech Massilla adhesiva, transparent, 290 ml

- Barrina manual
- Pasamurs / connectors
- Brides

2.2.2. Materials MEC gran

Aquests són els materials que s'han fer servir per la construcció de la MEC gran:

- Sac membrana Nafion 5cm radi 60 cm longitud: Ion Power GmbH (Tubes Made From Nafion™ Membranes)
- Carbon felt: CYMIT QUÍMICA (3,18 mm)
- Malla metàl·lica (71x23 cm)
- Tanc de metacrilat de 50 litres: SUMEPLAST
- Elèctrode de referència: BASI MF-2052 Ag/AgCl (3M NaCl)
- Ordinador connectat per emmagatzemar les dades

Material de ferreteria:

- Registre roscat PVC
- Abraçadora inox Asfa L-W2, DIN 3017, 40 - 60 mm
- Tap registre roscat PVC evacuació, Ø50
- Pattex Adhesiu de contacte universal, 50 g
- Ceys Total Tech Massilla adhesiva, transparent, 290 ml
- Barrina manual
- Pasamurs / connectors
- Brides

2.2.3. Muntatge MEC petita i gran

El muntatge de la MEC petita i gran són en ambdós casos molt similars i, únicament varien en mida i membrana utilitzada. Per aquest motiu s'explicarà el muntatge tenint com a referència la MEC gran i els seus material.

La Taula 2 indica les principals característiques de la MEC petita i gran; el volum del tanc on es troben submergides, el volum del compartiment del càtode i la superfície de la membrana.

Taula 2. Principals característiques de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) petita i gran.

	CARACTERÍSTIQUES		
	Tanc (volum del tanc (L))	Volum compartiment càtode (L)	Superfície de membrana (m ²)
MEC petita	1,70	0,22	0,019
MEC gran	40,00	1,22	0,096

En la Figura 6 es pot observar l'assemblatge del tap de PVC al sac membrana de Nafion amb Pattex Adhesiu de contacte universal i, reforçat amb Ceys Total Tech Massilla Adhesiva. Una vegada s'ha unit i s'ha deixat reposar una estona, s'assegura el segellat amb una abraçadora inoxidable Asfa. Es realitza el mateix procediment amb el tap de la part superior de la membrana.



Figura 6. Assemblatge del tap de PVC a la membrana de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) gran. Font: Elaboració pròpia.

Una vegada s'ha comprovat que no hi han pèrdues i que la membrana és estanca, es procedeix a obrir uns forats al tap de dalt amb una barrina manual per tal de passar a través del tap els tubs de recirculació del càtode. S'obre el tap i es col·loca dins del compartiment del càtode la malla metàl·lica envoltant la part interna de la membrana. Per cobrir la part externa de la membrana, facilitar l'adhesió dels microorganismes i formar un biofilm, s'ha d'envoltar amb Carbon felt i assegurar amb unes brides.

Finalment queda introduir la membrana muntada dins el tanc de metacrilat de 50 litres i, establir les connexions amb el potenciostat, una vegada s'ha omplert els compartiments de l'ànode i el càtode amb l'alimentació corresponent.

La Figura 7 mostra el sistema de recirculació del catòlit (bomba de dispensació peristàltica LP-WT600-1F) amb els tubs de la MEC petita i de la MEC gran, units mitjançant connectors, que permeten certa agitació i barreja del catòlit i, un major volum total de líquid en recirculació. Tal i com es mostra a la Figura 8, hi ha dues ampolles de recirculació que, externament al sistema de la MEC, permet la seva recirculació i millora el seu maneig a l'hora de realitzar qualsevol canvi en la solució.



Figura 7. Sistema de recirculació del càtode a 135 rpm. Font: Elaboració pròpia.



Figura 8. Ampolles de recirculació dels compartiments dels càtodes de les MECs (Cel·les d'Electròlisi Microbiana). Font: Elaboració pròpia.

A la

Figura 9 i Figura 10 es pot observar el muntatge definitiu de la MEC gran i de la MEC petita.



Figura 9. Fotografies de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) gran (abans i després d'introduir-la al tanc). Font: Elaboració pròpia.

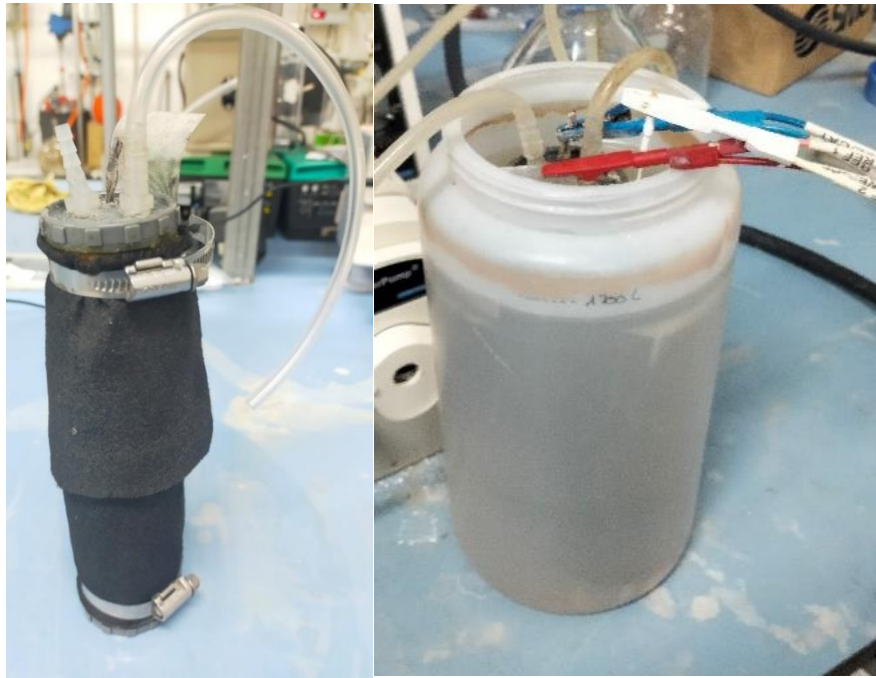


Figura 10. Fotografies de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) petita (abans i després d'introduir-la al pot). Font: Elaboració pròpia.

2.3. Potenciostat

Per dur a terme l'experiment hem connectat la MEC a un potenciostat (VPS, Biologic) (Figura 11) per fixar un potencial a l'ànode que afavoreixi que hi hagi flux d'electrons en el circuit elèctric. Tota aquesta informació generada (potencials dels elèctrodes i intensitat generada) s'ha recollit al software EC-LAB.

Tal i com es mostra a la Figura 13, hi ha diversos connectors que utilitzarem a la MEC. El cable de color negre és la pressa a terra. El cable de color blanc és l'elèctrode de referència, que és aquell que té un potencial d'equilibri estable i conegut. La Figura 12 ens mostra el model de l'elèctrode que es fa servir en aquest projecte. Aquest elèctrode s'utilitza per mesurar el potencial entre altres dos elèctrodes.



Figura 11. Potenciostat VSP (BioLogic). Font: Elaboració pròpia.



Figura 12. MF-2052 Ag/AgCl (3M NaCl) Reference Electrode BASI

El cable vermell, elèctrode de treball, es connecta a la malla metàl·lica externa de la membrana (ànode) i el cable blau, elèctrode auxiliar, es connecta a la malla metàl·lica interna de la membrana (càtode). A l'ànode es fixa un potencial determinat, el que genera una diferència de potencial entre ambdós elèctrodes i la circulació d'electrons des del cable vermell cap al cable blau, de l'exterior cap a l'interior, de l'ànode cap al càtode. Aquest potencial fa que hi hagi transferència d'electrons cap al càtode i per migració a través de la membrana hi ha la recuperació de l'ió amoni en el compartiment del càtode. La Figura 14 mostra els connectors operant de la MEC petita i gran amb els números que indiquen els components en funcionament que tenen.



Figura 13. Connectors del potenciostat. Font: Elaboració pròpia.

La Figura 14 mostra els connectors i tubs en la MEC petita i la MEC gran.

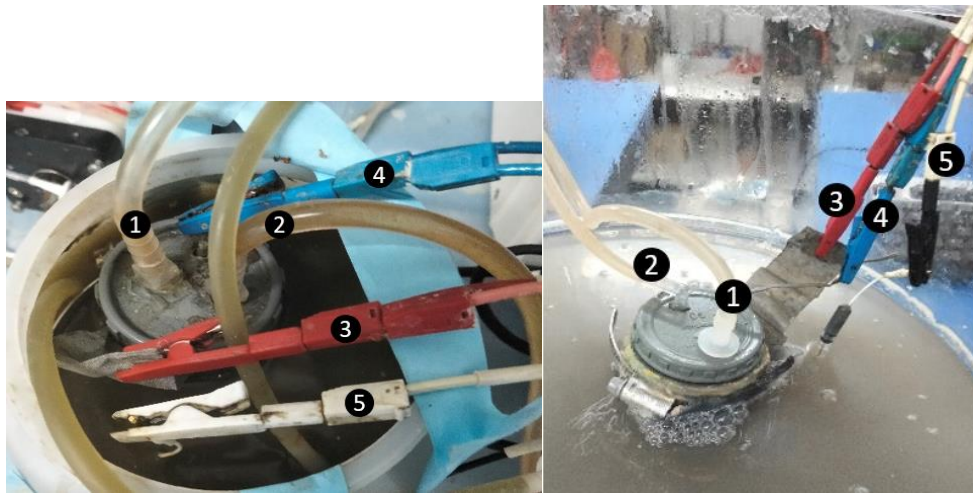


Figura 14. Connectors operant en la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) petita (esquerra) i en la MEC gran (dreta). 1. Tub de succió del compartiment del càtode en recirculació. 2. Tub d'entrada al compartiment del càtode en recirculació. 3. Pinça connectada a la malla d'acer inoxidable externa (col·lector de l'ànode). 4. Pinça connectada a la malla d'acer inoxidable interna (càtode). 5. Pinça connectada a l'elèctrode de referència. Font: Elaboració pròpia.

En les fotografies anteriors no apareix la pressa a terra perquè queda penjant a la part més externa, tot i així, és un element que consta en ambdós sistemes.

Una vegada s'ha instal·lat el programa (EC-Lab) a l'ordinador que connecta amb el potenciostat i que emmagatzema les dades, s'ha de programar i escollir el canal que s'utilitzarà.

Hi ha diverses tècniques voltamperomètriques que poden ser aplicades a la MEC amb aquest software i equip potenciostat, però en aquest estudi s'ha fet servir la cronoamperometria (CA).

En aquesta tècnica es fixa un potencial a l'elèctrode de treball i es registra la intensitat generada per la cel·la en el temps. Ei és el potencial que volem aplicar respecte l'elèctrode de referència. Utilitzarem l'elèctrode de referència Ag/AgCl, que al seu torn té un potencial respecte l'elèctrode estàndard d'hidrogen (SHE) de +197 mV. Per tant, aplicant un potencial de -197 mV respecte l'elèctrode Ag/AgCl, el potencial que apliquem realment respecte el SHE és de 0 V. En el cas de la MEC petita amb alimentació en purí, s'ha aplicat un potencial de +350 mV perquè en aplicar un potencial negatiu es produïa una transferència d'electrons a la inversa, és dir, del càtode cap a l'ànode. Ti és el temps que s'aplica aquest potencial, el qual està programat fins a 800h, però que s'ha d'aturar més freqüentment per descarregar les dades. En l'apartat "Record" s'indica que es vol registrar cada 5 minuts el valor de la intensitat.

A la Figura 15 es pot observar el programari EC-LAB amb la gràfica de la intensitat registrada en funció del temps de la MEC gran. Es pot observar la diferència de

potencial que s'ha establert (-197 mV) i la tècnica de la cronoamperometria (CA) que s'ha escollit per aplicar a la MEC a l'esquerra de la captura.

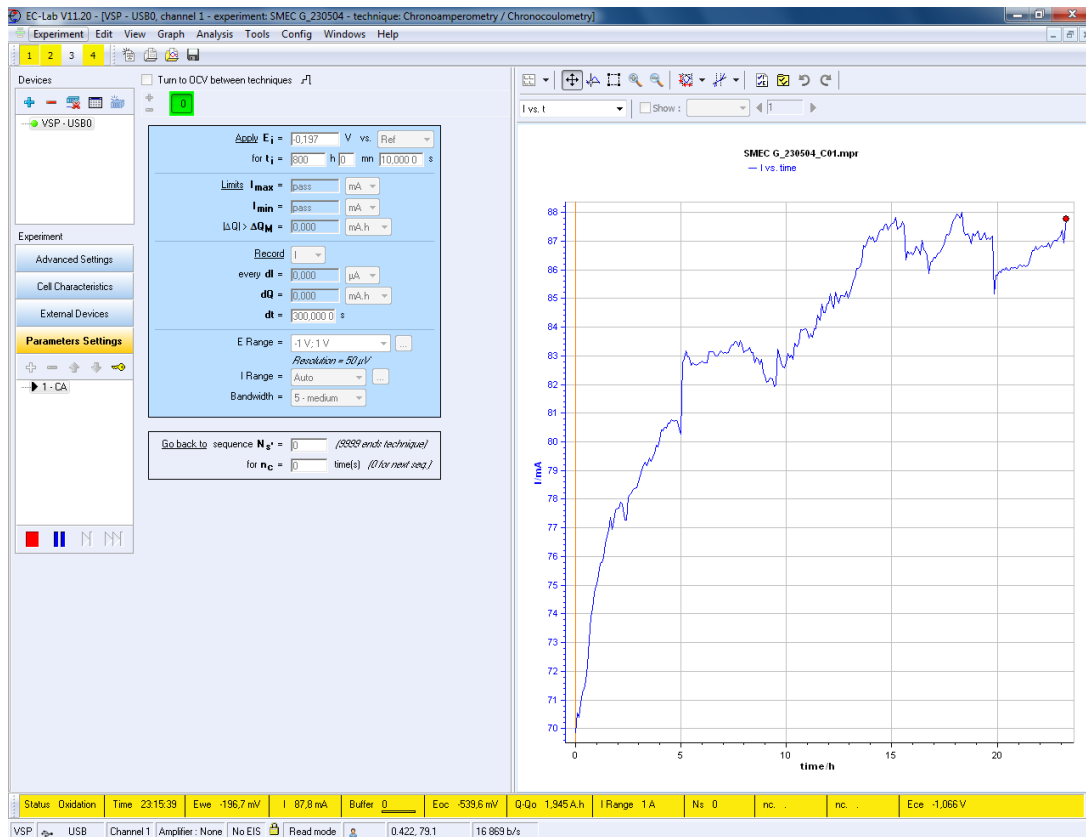


Figura 15. Captura del programari EC-LAB al canal de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) gran.

2.4. Descripció de l'inòcul

L'inòcul emprat en aquest estudi és l'efluent de l'ànode d'una MEC existent al laboratori que porta en funcionament des del 2017 (Cerrillo et al., 2016). Amb l'alimentació d'aquest inòcul amb solució sintètica o purins, aconseguim facilitar el creixement bacterià en l'ànode i la migració de l'amoni cap al compartiment del càtode. En aquest projecte no es té per objectiu l'estudi dels microorganismes que presenta la MEC ja que no és un cultiu pur i n'hi ha contaminacions externes. L'efluent de la MEC inicial que porta des del 2017 en funcionament, conté uns microorganismes que no han de ser necessàriament els mateixos que creixen al biofilm de la membrana de la MEC actual. Tot i així, i en base a un estudi, la família de bacteries més abundant és la família *Desulfuromonadaceae* en les cel·les d'electròlisi microbiana (Cerrillo, et al., 2016).

2.5. Caracterització de l'alimentació

2.5.1. Catòlit en recirculació

Per preparar la solució que recircula a l'interior del compartiment del càtode es prepara una dissolució de 0,1g de NaCl / litre d'aigua destil·lada. Aquesta solució permet que hagi conductivitat i, per tant, moviment de càrregues.

2.5.2. Substrat en sintètic

El substrat en sintètic que s'ha preparat al laboratori per omplir els tancs de les dues MECs és una solució que simula la composició del purí, rica en amoni i altres substàncies que permeten el creixement dels microorganismes i que afavoreix la recuperació d'amoni mitjançant la membrana cap el càtode.

A la Taula 3 es detallen les concentracions dels reactius emprats en la preparació de l'alimentació sintètica de la MEC submergida.

Taula 3. Reactius i concentració per preparar l'alimentació en sintètic (Cerrillo, et al., 2016).

	Concentració (g/L)
NH_4Cl	3,82
Na_2HPO_4	6,00
CH_3COONa	15,00
KH_2PO_4	3,00
$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	0,28

Per tal de preparar l'alimentació, en una balança, es pesen tots els reactius que es van afegint dins d'un bidó on, posteriorment es dissolien aquestes quantitats per L d'aigua destil·lada. Amb un agitador magnètic s'acabarà de dissoldre tots els components de la mescla.

En el cas de l'alimentació de la MEC petita en sintètic es realitza en continu, és a dir, en un bidó es col·loca el substrat preparat al laboratori i, amb un sistema com el de la Figura 7, s'alimenta a 0,3 mL/min des del bidó preparat i s'extreu un efluent a les mateixes revolucions per mantenir constant el volum del tanc on es troba submergida la MEC.

En el cas de l'alimentació de la MEC petita en purí i de la MEC gran en sintètic i en purí s'ha realitzat en discontinu, és a dir, que no hi ha flux d'entrada ni de sortida, i el bidó on es troba submergida la MEC és manté sense variacions de volum. Únicament, es substitueix o s'afegeix aliment en moments concrets que s'especifiquen com a batchs diferents.

2.5.3. Substrat de purí

En finalitzar la fase experimental en sintètic vam començar a treballar amb substrat de purí fresc, que és realment l'objectiu del treball que volem aconseguir.

Aquest purí procedeix de la granja d'engreix de Mas Puigllong situada a la comarca d'Osona, al municipi de Gurb (Vic) (Figura 16).



Figura 16. Mapa de la granja Mas Puigllong. Font: ICGC, 2023 (<https://www.icgc.cat/>).

Aquest purí prèviament tamisat, a 500 μm , i amb una dilució 1/4 es va introduir en el dipòsit on es submergeix la MEC amb condicions similars a les que podem tenir en una bassa de purins, sense agitació, decantant així la part més grollera dels purins.

2.6. Operació de la MEC

La MEC petita ha operat en sintètic des del 19 de desembre de 2022 fins el 29 de març de 2023, i en purí s'ha operat des del 29 de març de 2023 fins el 30 de maig del 2023. En el cas de la MEC gran, ha operat en sintètic des del 20 de febrer del 2023 fins el 15 de maig del mateix any. En el cas del purí es realitza el canvi de solució anòdica el dia 15 de maig i també s'ha operat fins el 30 de maig del 2023.

Inicialment hi ha un temps de posada en marxa de la MEC on la densitat de corrent és quasi nul·la perquè els microorganismes han de començar a créixer en forma de biofilm sobre l'ànode i a degradar la matèria orgànica, per això a les gràfiques on es representa la densitat de corrent, hi ha aquest període inicial.

En el cas de la MEC petita en sintètic, l'única amb alimentació en continu, es van dividir els períodes segons l'estabilitat que va presentar la densitat de corrent (donada per un bon funcionament de l'elèctrode de referència i del potenciostat).

En els següents casos, tots els assajos es van realitzar en discontinu, i els períodes es van diferenciar per diferents batch que es van programar. En el cas de la MEC gran en sintètic, inicialment la MEC s'inocula amb efluent de la MEC 17 i s'afegeix proporcionalment els reactius de la Taula 3 per omplir el tanc de 40 L. Posteriorment a la posada en marxa, on hi ha una adaptació i creixement per part dels microorganismes, comença el període 1, el primer batch. El període 2 comença quan s'extreuen 20 L del tanc i s'afegeixen 20 L amb les proporcions dels reactius de la Taula 3 per a aquest volum indicat. Per últim, el 3r període s'inicia en buidar 5 L i la quantitat de reactius proporcionals per a un volum de 40 L de la Taula 3 (aquests reactius es van dissoldre en 5 L d'aigua destil·lada i posteriorment es van abocar i homogeneïtzar amb la solució present al tanc).

En els darrers batch, en purí, tant de la MEC petita com la gran, es va submergir la cel·la en una solució de purí diluïda a $\frac{1}{4}$ amb aigua destil·lada. A l'hora de canviar la solució, es retirava el purí i s'introduïa dins el tanc una nova solució on es submergia directament la MEC. Aquest canvi de solució s'ha de realitzar en observar que la DQO i la recuperació d'amoni disminueix substancialment.

El manteniment de la MEC gran i petita s'ha realitzat diàriament i s'ha revisat si el funcionament ha estat el correcte, excepte els caps de setmana. S'ha agafat mostra, del catòlit i del contingut del tancs, 3 cops en setmana per tenir un millor control de què succeeix amb la determinació de la DQO, amoni i pH.

2.7. Mètodes analítics

S'han utilitzat mètodes analítics i les instruccions tècniques (ITs) segons les especificacions del manual de qualitat del programa de Sostenibilitat en Biosistemes de l'IRTA (ISO 9001) per caracteritzar les diferents mostres obtingudes de la MEC i fer-ne el seguiment. Això inclou l'adaptació de les metodologies específiques dels Standard methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005).

- Determinació del pH mitjançant elèctrode específic, IT-M100-L-003.
- Contingut de formes amoniacals (NH_4^+) per destil·lació-valoració, IT-M100-L-010.
- Contingut de matèria orgànica mitjançant la determinació de la Demanda Química d'Oxigen (DQO), IT-M100-L-033.

Per garantir la fiabilitat dels resultats obtinguts, cada mètode analític disposa d'una plantilla elaborada pel programa de Sostenibilitat en Biosistemes de l'IRTA, que inclou les dades i realitza el càlcul directament del resultat. Aquestes plantilles també incorporen anàlisi estadístic per assegurar que els resultats obtinguts siguin els més representatius possible, segons els criteris generals d'acceptació de resultats analítics establerts pel programa.

Per obtenir els resultats més fiables, és recomanable utilitzar mostres fresques. En cas de no poder-les analitzar immediatament, es poden conservar a la nevera a 4°C durant 24 hores en recipients tancats amb taps hermètics. El temps màxim de conservació de les mostres en aquestes condicions és de 14 dies. Si no es pot realitzar l'anàlisi passades les 24 hores, és convenient congelar la mostra a -20°C.

2.7.1. Determinació del pH

Per a la caracterització de la MEC, s'ha mesurat el pH de les mostres dels compartiments de l'ànode i del càtode mitjançant un pHmetre CRISON MicropH 2000 i elèctrode 52-02 amb una resolució de $\pm 0,01$ unitats (Figura 17).



Figura 17. pHmetre CRISON MicropH 2000 i electrode 52-02. Font: Elaboració pròpia.

El pH és una magnitud que indica el grau d'acidesa o alcalinitat d'una solució. Aquesta magnitud es basa en la concentració d'ions H^+ presents en la solució i s'expressa en una escala de valors que va de 0 a 14. La teoria àcid-base de Brønsted i Lowry defineix el pH com a:

$$pH = -\log[H^+].$$

Per mesurar el pH d'una solució, es fa servir un elèctrode de vidre, el qual conté una solució de referència que es manté a un potencial constant. La diferència de potencial que es mesura a través de la membrana de vidre entre la solució d'assaig i la solució de referència està directament relacionada amb el pH del medi extern. Així, per a determinar el pH d'una solució, es submergeix l'elèctrode en la solució i es mesura la diferència de potencial amb un pHmetre.

Per assegurar la precisió de les mesures, abans de la mesura del pH d'una solució, es calibra l'elèctrode amb solucions tampó de pH conegut. La calibració consisteix en submergir l'elèctrode en solucions tampó de pH 7,02 i pH 4,00 successivament, i ajustar els valors de pHmetre fins que coincideixen amb els

valors esperats. Així, l'equip estarà a punt per mesurar el pH de les solucions problema amb una elevada precisió i fiabilitat.

2.7.2. Determinació del nitrogen amoniacal (N-NH_4^+)

La determinació del nitrogen amoniacal es realitza mitjançant un destil·lador Büchi B-324 i un valorador automàtic Metrohm 702 SM Titrino (Figura 18). Aquesta anàlisi es basa en la transformació de l'ió amoni (NH_4^+) en amoníac (NH_3) en presència d'una base com l'hidroxid de sodi (NaOH) en medi líquid. El NH_3 és destil·lat i recollit com a NH_4^+ en un volum conegut i en excés d'àcid bòric de concentració coneguda, formant borat amònic. La valoració de l'ió borat mitjançant un àcid de normalitat coneguda permet quantificar el NH_4^+ inicialment present a la mostra.



Figura 18. Destil·lador Büchi B-324 (esquerra) i valorador automàtic Metrohm 702 SM Titrino (dreta). Font: Elaboració pròpia.

La determinació del nitrogen amoniacal es realitza mitjançant destil·lació. Abans de començar la destil·lació de les mostres, cal netejar el circuit del destil·lador per assegurar-se que està net i calibrar el valorador. Un cop net i escalfat el destil·lador, es realitza un blanc destil·lant només aigua desionitzada fins que es mantingui el valor. Seguidament, es comprova al principi i al final de l'anàlisi que l'equip funciona correctament, destil·lant un patró comercial que conté 778 ppm N-NH_4^+ . Un cop enllestit el blanc i el patró, i el destil·lador està en correcte funcionament, es posen a destil·lar les mostres, aproximadament un gram dins d'un tub Kjeldahl. El destil·lat es recull sobre la solució fixadora (àcid bòric) i es valora amb àcid clorhídric 0,1N amb el valorador automàtic.

Els volums i condicions utilitzats durant la destil·lació són els següents:

5mL d'aigua desionitzada

5 mL NaOH 40%

15 mL d'àcid bòric 2%

El resultat obtingut ve donat per volum d'àcid clorhídric, i per tal de conèixer el nitrogen amoniacal de les mostres analitzades s'ha d'aplicar el següent factor de conversió:

$$N_{NH_4^+} (mg/L) = 14000 \cdot \frac{[(V_{HCl})_{mostra} - (V_{HCl})_{blanc}] \cdot N_{HCl}}{V_{mostra} (mL)}$$

On:

V_{HCl} (mL): volum d'àcid clorhídric consumit en la valoració de la mostra o del blanc.

N_{HCl} (N): normalitat de l'àcid clorhídric emparat en la valoració.

V_{mostra} (mL): volum de mostra destil·lat.

2.7.3. Determinació de la Demanda Química d'Oxigen (DQO soluble i DQO total)

La DQO s'ha determinat a partir d'un digestor HACH LANGE i un espectrofotòmetre HACH LANGE DR 2800 (Figura 19).



Figura 19. Digestor HACH LANGE (esquerra) i espectrofotòmetre HACH LANGE DR 2800 (dreta). Font: Elaboració pròpia.

La DQO és una mesura de la quantitat de matèria orgànica que pot ser oxidada a partir de la quantitat d'oxigen necessària per oxidar la matèria orgànica d'una mostra en presència d'agents oxidants específics, temps i temperatura. Aquesta mesura es basa en el fet que tots els compostos orgànics poden ser oxidats a diòxid de carboni i aigua mitjançant l'ús d'agents oxidants forts com el dicromat de potassi en un medi àcid.

Per realitzar la DQO soluble, prèviament, s'ha de filtrar o centrifugar la mostra per obtenir únicament la matèria orgànica dissolta que és el que analitzarem al laboratori. En el primer cas, la mostra passa a través d'un filtre de xeringa de 0,45 micròmetres. En el segon cas, la mostra es centrifuga 10 minuts a 13000 rpm i per fer la DQO s'agafa el sobrenedant que queda al tub eppendorf. En cas de realitzar la DQO total no s'ha de filtrar ni centrifugar la mostra prèviament.

Per realitzar la DQO, és necessari estimar la quantitat de matèria orgànica en la mostra per determinar el rang en què es farà la mesura. A la taula que es proporciona, es mostren les quantitats de cada component necessàries per realitzar la DQO, segons el rang. Si la mostra conté més matèria orgànica, es requereix un rang més alt, el que implica una menor quantitat de mostra per a una major concentració d'agent oxidant ($K_2Cr_2O_7$).

Per obtenir els resultats de la DQO, es realitzen lectures de l'absorbància de les mostres juntament amb un blanc i un control a través de l'espectrofotòmetre, a una longitud d'ona específica. Finalment, els resultats de la DQO de les diferents mostres són calculats interpolant la recta de calibració obtinguda a través dels patrons de fcalat, utilitzant una equació específica. A continuació, a la Taula 4 es mostren els rangs de DQO i els volums de reactius que s'han d'afegir.

Taula 4. Rangs de DQO i volums de reactius que s'han d'afegir (Romero, 2020).

	Rang	Unitats	Mostra	Ag_2SO_4	$K_2Cr_2O_7$
molt baix	15 - 250	mg	3,5	3,5	0,5
baix	25 - 850	mg	2,5	3,5	1,5
mig	500 - 10000	mg	0,5	1,5	1,5
alt	5000 - 65000	mg	0,2	3,6	3,6

Per realitzar l'anàlisi de la DQO, es segueixen diversos passos. Primer, s'escull el rang i es seleccionen tubs de vidre PYREX de 10 mL amb tapa de rosca, que es netegen i es posen la quantitat de mostra requerida. Després, s'afegeixen el sulfat de plata i el dicromat en aquest ordre per evitar la reacció exotèrmica i facilitar la manipulació, mentre es tapen els tubs per evitar pèrdues. Finalment, els tubs es tanquen bé i s'agiten per mesclar els components i es posen en un digestor a 150°C durant 120 minuts.

Per a l'anàlisi també es realitza un blanc i un control. El blanc és substituir la quantitat de mostra per aigua Mili Q, i en el control s'utilitza un patró de concentració coneguda segons el rang.

Després de les dues hores, els tubs es deixen refredar i se'ls pren la lectura de l'absorbància a l'espectrofotòmetre amb una longitud d'ona de 605 nm (per als rangs mitjà i alt) o 426 nm (per al rang molt baix) dels patrons de calibrat i de les mostres juntament amb el blanc i el control.

Els resultats de la DQO de les diferents mostres es calculen interpolant en la recta de calibratge obtinguda amb els patrons de ftalat, aplicant l'equació següent:

$$y=a+bx$$

On:

y: és el valor de l'absorbància en l'espectrofotòmetre

a: és l'ordenada en l'origen (la intercepció)

b: és la pendent de la recta

x: és la variable, en aquest cas la concentració de DQO en mg O₂/Kg presents en el tub.

Finalment, es fa una correcció per tenir en compte el pes exacte de la mostra i es calcula la concentració de DQO en mg O₂/Kg.

2.8. Càlculs

Per obtenir resultats sobre els assajos fets al laboratori, prèviament s'han de realitzar càlculs per determinar certs paràmetres.

En aquest estudi s'ha realitzat un assaig amb alimentació en continu i la resta d'assajos s'han realitzat en batch. Això fa variar els càlculs de l'eficiència Coulombica (EC) i de les eficiències d'eliminació d'amoni i DQO.

L'eficiència Coulombica (EC) és un paràmetre que determina la fracció d'energia elèctrica o electrons que circulen pel circuit extern de la MEC respecte els que s'han generat en la cel·la amb la degradació de la matèria orgànica per part dels microorganismes. Amb aquest valor es pot comparar el rendiment que tenen els diversos sistemes bioelectroquímics. Amb l'equació (1) es pot calcular l'eficiència Coulombica d'un assaig amb alimentació en continu i, amb l'equació (2), es calcula l'eficiència Coulombica d'un assaig en batch.

$$EC = \frac{M \cdot I}{F \cdot b \cdot q \cdot \Delta DQO} \quad (1)$$

$$EC = \frac{M * I * t}{F * b * V_{an} * \Delta DQO} \quad (2)$$

On la M és l'acceptor final d'electrons (g/mol), la I és la intensitat de corrent (A), la F és la constant de Faraday (96485 C/mol), la b és el nº d'electrons transferits per mol de O₂, q és la taxa de flux d'entrada volumètrica (L/dia), V_{an} és el volum del compartiment de l'ànode (m³), ΔDQO és la variació de DQO en el temps (mg/L/dia) i la t és el temps que dura el batch (dies).

Amb l'equació (3) es calculen les càrregues transferides en forma de cations a través de la membrana catiònica. En aquest projecte només s'ha comptabilitzat el NH₄⁺ com a catió participant en la difusió a través de membrana, tot i que altres cations també difonen.

$$Q^+ = \varepsilon_{cat} \left((X^{cat,t} - X^{cat,0}) * V * Z^{cat} * F \right) \quad (3)$$

Per calcular la càrrega del catió (Q⁺) es té en compte; X^(cat,t) i X^(cat,0) que són les concentracions molars de les espècies catiòniques al final i al principi de l'experiment, respectivament (mol/L). V que és el volum del compartiment del càtode de líquid (L), Z^{cat} que és la valència de les espècies catiòniques i F que és la constant de Faraday (96485 C/mol).

Per calcular l'eficiència d'eliminació de NH₄⁺ i de DQO en l'assaig en continu es calcula de la mateixa forma en ambdós casos. Amb les analítiques que es realitzen durant l'assaig a l'efluent del tanc es fa un promig i es resta al valor de la concentració de DQO o amoni (en mg/L) amb el que s'està alimentant. Aquest valor es divideix entre el valor de la concentració que s'alimenta (sempre és constant) i s'obté l'eliminació en % de DQO o NH₄⁺ com s'observa a les fórmules (4) i (5).

$$\% \text{ eliminació DQO} = \frac{\text{DQO alimentació} - \text{DQO promig}}{\text{DQO alimentació}} \quad (4)$$

$$\% \text{ eliminació amoni} = \frac{\text{amoni alimentació} - \text{amoni promig}}{\text{amoni alimentació}} \quad (5)$$

En el cas dels assajos en discontinu o batch es calcula de forma diferent, tenint en compte valors inicials i finals de cada batch. L'eliminació de DQO i d'amoni es calcula de la mateixa manera amb els valors respectius. En aquest cas, per a cada període (cada batch diferent) s'agafa el valor inicial de la concentració de DQO o amoni al tanc i es resta pel valor final del període que s'analitza. Aquest resultat finalment es divideix entre el valor inicial que va començar el batch i s'obté el % d'eliminació tant pel cas de l'amoni com pel cas de la DQO com es mostra a les fórmules (6) i (7).

$$\% \text{ eliminació } DQO = \frac{DQO \text{ inicial} - DQO \text{ final}}{DQO \text{ inicial}} \quad (6)$$

$$\% \text{ eliminació } \text{amoni} = \frac{\text{amoni inicial} - DQO \text{ final}}{DQO \text{ inicial}} \quad (7)$$

3. RESULTATS I DISCUSSIÓ

3.1. Alimentació en sintètic

L'alimentació en sintètic es prepara amb els reactius i proporcions indicades a la Taula 3. En el cas de la MEC petita es va fer un assaig en continu, amb una bomba que alimentava el compartiment de l'ànode amb la solució preparada i, altra bomba que extreia el mateix volum que entrava. En el cas de la MEC gran es va fer un assaig en batch, amb 3 períodes diferents on es va canviar el volum de solució sintètica on es submergia la MEC. La solució preparada manté les mateixes proporcions que en el cas anterior.

3.1.1. MEC petita

Tal i com es pot observar en la Figura 20 es representa la densitat de corrent en el temps. Aquesta densitat de corrent és el flux de intensitat entre la superfície d'ànode que presenta la MEC. En augmentar el flux d'electrons cap al càtode (increment de la densitat de corrent) es transfereix nitrogen mitjançant el mecanisme de migració a través de la membrana per compensar càrregues.

Inicialment, hi ha un període de posada en marxa, que tot i obtenir un pic entre els dies 5 i 10 no és representatiu, ja que l'estabilitat del sistema pot variar ràpidament degut a la sensibilitat de l'elèctrode. Aquest assaig, que es realitza en continu, té 2 períodes clarament marcats. Aquests períodes es divideixen per una baixada sobtada al voltant del dia 40 que, segurament, tal i com s'ha esmentat anteriorment, és deguda al funcionament d'alguna interferència de l'elèctrode de referència que hi ha a la cel·la o degut a la pèrdua de biomassa.

En ambdós períodes el N transferit es manté entre valors de 0,2 i 0,6 gN/m²/ dia. Tant al període 1 com al període 2 la densitat de corrent màxima assolida és quasi de 0,20 A/m².

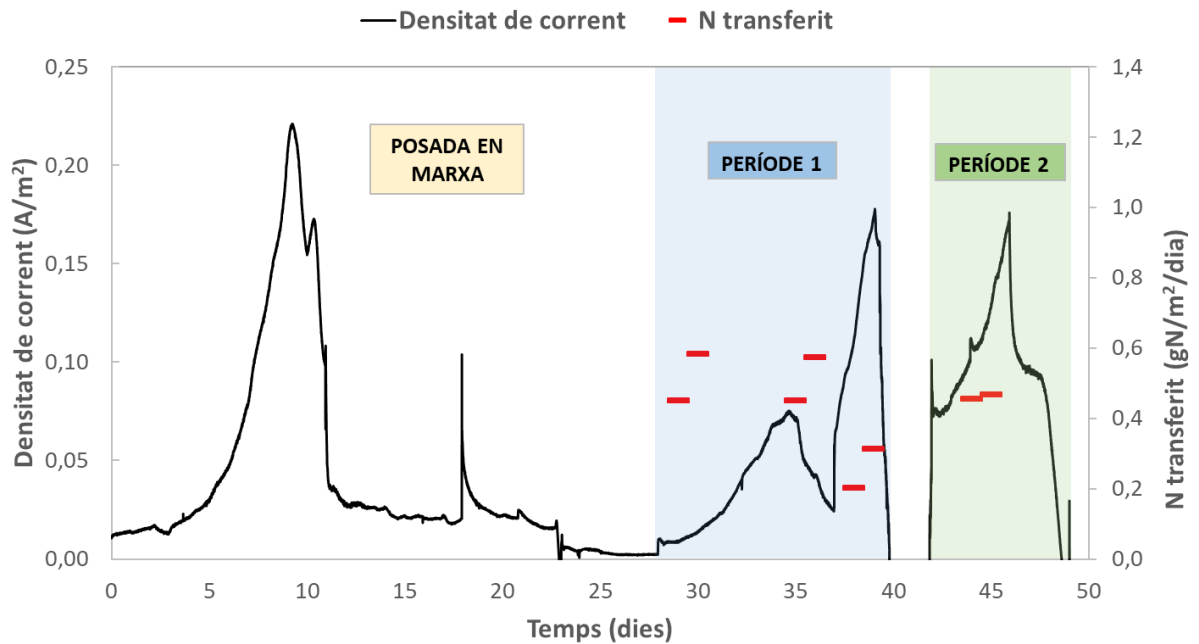


Figura 20. Densitat de corrent i N transferit de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) petita en sintètic.

A la Figura 21 s'observa la fluctuació del pH de l'anòlit i del catòlit.

El pH de la solució de l'anòlit tendeix a baixar, perquè es generen H^+ al degradar la matèria orgànica. Aquests protons haurien d'anar cap al càtode, però com difon l'amoni, els protons es queden al compartiment anòdic i per això baixa el pH. Al compartiment del càtode, es consumeixen protons al combinar-se amb els electrons que arriben, que es generen per electròlisi de l'aigua, així que es generen hidroxils que fan pujar el pH del catòlit (Cerrillo et al., 2016).

El nitrogen present en una solució pot variar la seva forma química depenent si el pH és més bàsic o més àcid. En cas d'augmentar el pH per sobre de 9,25 més del 50% del nitrogen present es transforma en NH_3 , una forma molt volàtil i que genera moltes emissions a l'atmosfera. Una tècnica, ja esmentada anteriorment, és acidificar la solució per obtenir el nitrogen en forma de NH_4^+ . En aquest cas, es mostren pH al catòlit que no són superiors a 9,5 i, tot i que n'hi hagi nitrogen en forma de NH_4^+ , no hi haurà tant risc de volatilització.

Puntualment, durant el 1r període i durant tot el 2n període, es pot observar que el pH de l'anòlit és més elevat que el pH del catòlit. Entre els dies 32 i 35 sabem que va haver un problema amb la recirculació del catòlit i els tubs, on probablement van haver-hi pèrdues. La mostra que correspon al dia 39 va mostrar una gran pujada en el pH de l'anòlit, i pot ser deguda a les pèrdues ocasionals els dies previs. Aquest fet no és un bon indicatiu perquè teòricament està havent un flux de cations cap el ànode, fet que fa pujar el pH (segons el

mecanisme que s'està fent servir el flux ha d'anar de l'ànode cap el càtode). Posteriorment, el dia 50, també es registra novament errors en el mecanisme de recirculació que torna a produir pèrdues. Tot i així, segons la Figura 20, hi ha densitat de corrent, per lo que hi ha difusió d'amoni.

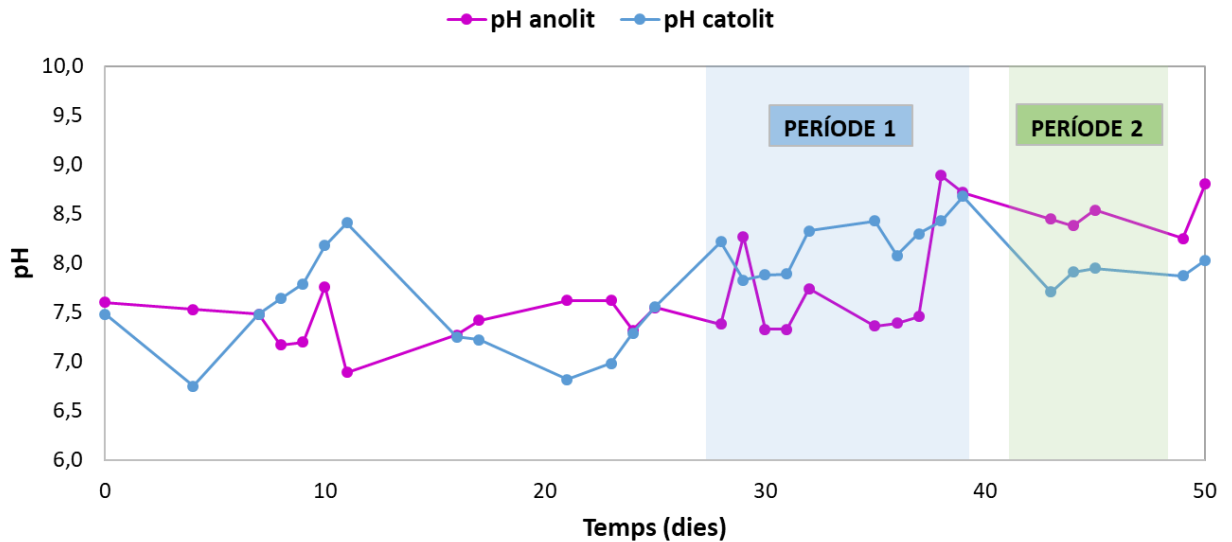


Figura 21. pH de l'anòlit i del catòlit de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) petita en sintètic.

En la Figura 22 i Figura 23 es representa la DQO soluble i el % d'eliminació de DQO soluble. En el 1r període hi ha una disminució de la DQO d'aproximadament 3500 mg/L i una eliminació de DQO soluble promig de 13,07% en 3 dies.

En el 2n període disminueix al voltant de 3500 mg/L amb una eliminació de DQO promig de 44,46%. Aquesta eliminació té un percentatge tan elevat perquè l'alimentació presenta una DQO al voltant de 21000 mg/L i la DQO de l'efluent inicial presenta un valor de 14335 mg/L. La variació entre el 1r període i el 2n període pot ser degut a que hi ha molta més biomassa que permet degradar més ràpidament la matèria orgànica que no pas en el primer període.

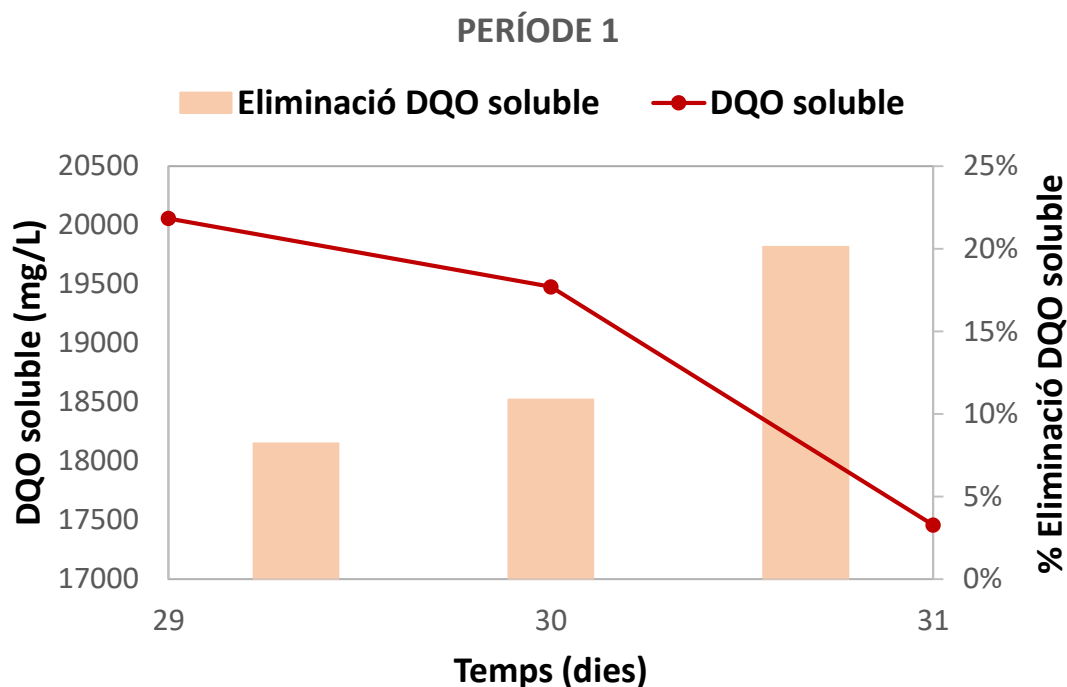


Figura 22. DQO soluble i % d'eliminació DQO del període 1 de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) petita en sintètic.

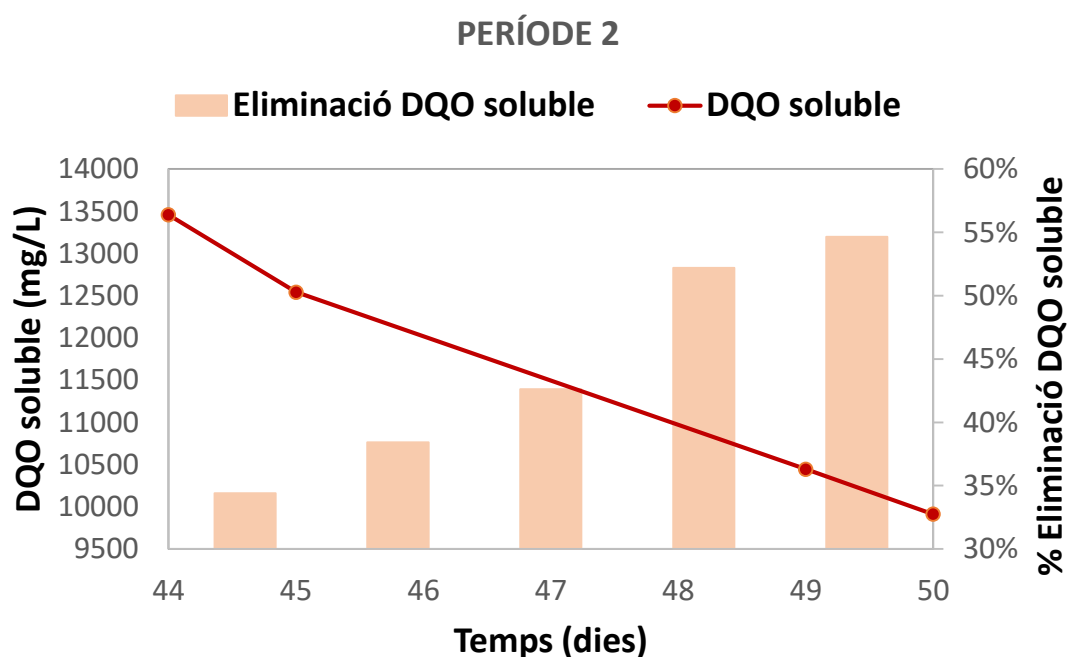


Figura 23. DQO soluble i % d'eliminació DQO del període 2 de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) petita en sintètic.

La gràfica de Figura 24 representa la càrrega produïda. Quan es calcula la càrrega, es fa una distinció entre el transport de les càrregues negatives en forma d'electrons a través del circuit elèctric (Q^-) i el transport de les càrregues positives en forma de les espècies catióniques dominants del sistema a través de la membrana (Q^+). En aquest estudi només s'ha realitzat el seguiment dels cations de NH_4^+ , tot i que sabem que n'hi ha d'altres cations com K^+ , Na^+ i Ca^{2+} .

En el període 1, un 62,77% de la càrrega produïda s'utilitza per traspasar l'amoni. En el període 2, en canvi, tot i que es produeix molta més càrrega diàriament (quasi 160 C/dia), només un 37,89% serveix per migrar l'amoni, tot i que potser altres cations s'estan movent a través de la membrana.

Altres estudis obtenen resultats similars, informant que entre un 30-50% de la càrrega transferida es va neutralitzar amb la migració d'amoni quan s'utilitza aigües residuals sintètiques i orina real (Haddadi et al., 2013).

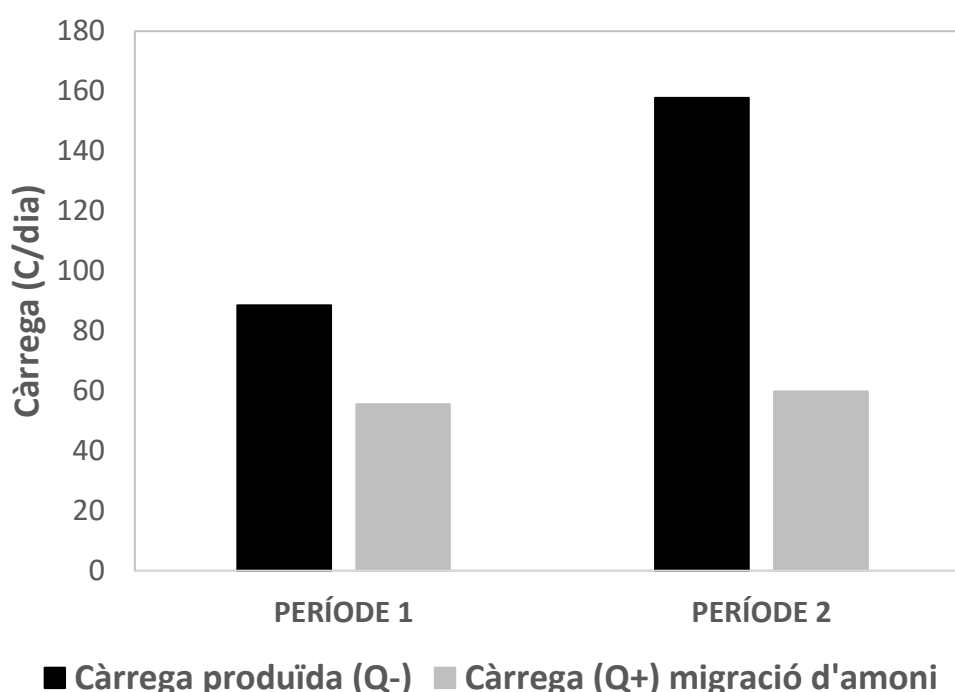


Figura 24. Càrrega produïda i càrrega que migra amoni dels diferents períodes de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) petita en sintètic.

En la Figura 25 es representa la massa de nitrogen eliminada, recuperada i perduda en cada període. Pot semblar que hi ha molta diferència entre ambdós períodes, tot i així, en el període 2 hi ha la meitat de dies respecte el primer període. Per tant, tal i com s'observa a la Taula 5 la transferència de N mitjana és molt similar.

En algun període el pH de l'anòlit va pujar bastant, cosa que pot afavorir la volatilització del NH_3 . També pot haver un factor de dilució, ja que es va observar

que l'aigua del catòlit difonia per la membrana cap a la solució del tanc. Altres factors poden ser que, al catòlit, es volatilitzés el NH_3 mentre està a l'ampolla, ja que el pH continua pujant. També s'ha de tenir en compte que es poden produir pèrdues de volum a la cel·la que no s'observen.

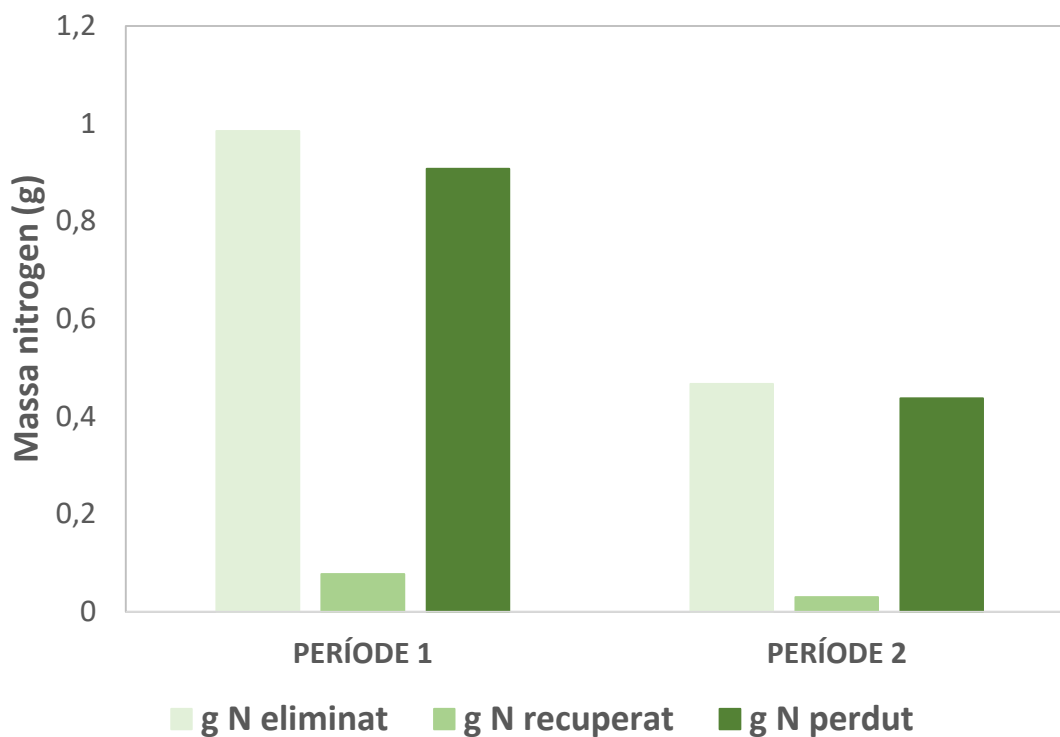


Figura 25. Massa de nitrogen eliminada, recuperada i perduda dels diferents períodes de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) petita en sintètic.

La Taula 5 resumeix els paràmetres que s'han controlat durant l'assaig de la MEC petita en sintètic en els períodes 1 i 2 amb una durada de 12 i 7 dies, respectivament. Es pot observar que l'eliminació tant de DQO com de NH_4^+ és molt millor en el segon període, igual que la densitat de corrent i la transferència de N mitjana. Tot i així, l'eficiència Coulombica té un valor més elevat en el primer període.

Taula 5. Resum dels diferents paràmetres calculats en els períodes de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) petita en sintètic.

	DIES	EC	Eliminació DQO	Eliminació NH_4^+	Densitat de corrent mitjana (A/m^2)	Transferència de N mitjana ($\text{gN/m}^2/\text{dia}$)
PERÍODE 1	12	1,28%	13,07%	14,79%	0,05	0,43
PERÍODE 2	7	0,67%	44,46%	35,07%	0,10	0,46

3.1.2. MEC gran

En la Figura 26 s'observa la representació gràfica de la MEC gran en sintètic. Amb el potenciostat es recullen dades cada 5 minuts de la intensitat de corrent. A la figura s'indiquen els diferents períodes que venen determinats pel canvi de solució al compartiment de l'ànode.

En la Taula 6 es mostren els valors promig de cada període tant de la densitat de corrent com del N transferit. Teòricament, a més densitat de corrent es produeix, més N es transfereix. A l'hora d'analitzar els resultats es pot observar com en el període 1 i 3 aquesta proposició s'acompleix. En el cas del període 2, el N transferit no és tan elevat com densitat de corrent s'està produint. Aquest fet també coincideix amb un període que presenta un pH al catòlit molt elevat. Per tant, la baixa transferència de N es pot donar pel fet de que l'amoni es presenta en forma d'amoniac i, com a gas pot tornar a travessar la membrana cap a l'anòlit.

A més, la Figura 26 mostra una pujada progressiva de la densitat de corrent, fet que demostra el creixement dels microorganismes i la degradació de la matèria orgànica.

Els valors màxims assolits en aquest assaig són de quasi 1,8 A/m² de densitat de corrent i de poc més de 3,2 gN/m²/dia de N transferit.

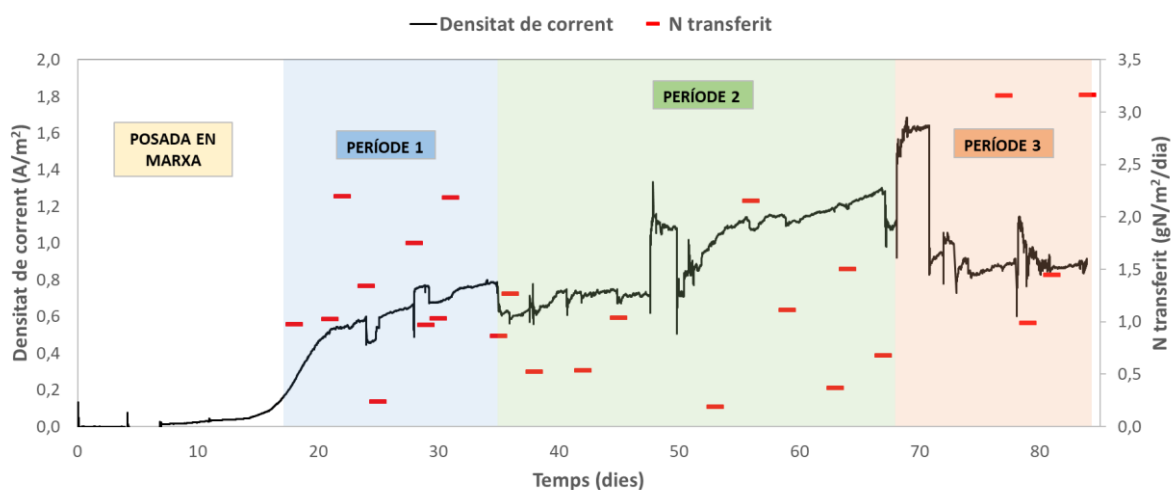


Figura 26. Densitat de corrent i N transferit de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) gran en sintètic.

En la Figura 27 es pot veure reflectit el pH del catòlit molt per sobre del pH de l'anòlit. Aquest fet no es considera del tot aconsellable ja que en tenir un pH molt bàsic s'afavoreix la transformació del nitrogen recuperat a NH₃, un compost molt volàtil i que genera moltes emissions. Aquest paràmetre és important tenir-ho ben controlat per acidificar i reduir el pH per transformar el nitrogen en NH₄⁺. Entre els dies 67-73 el pH és massa elevat per facilitar la transferència d'amoni.

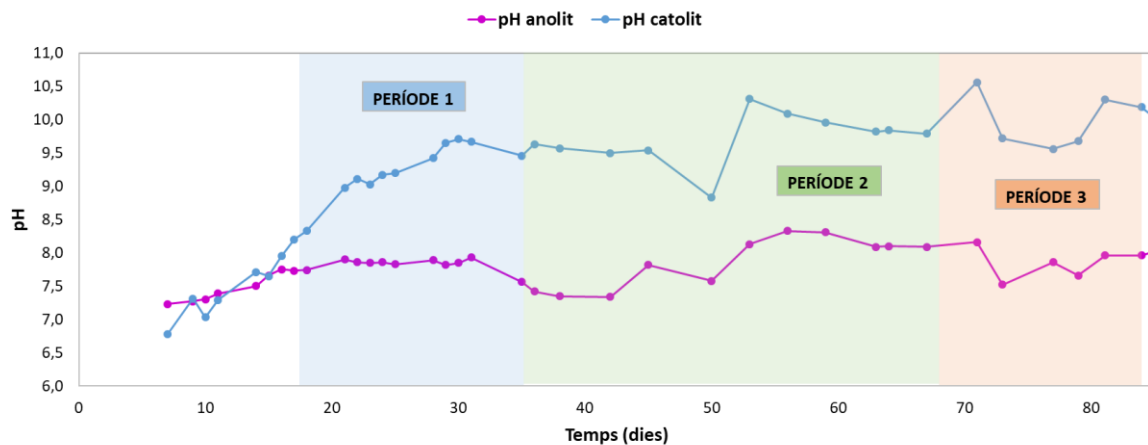


Figura 27. pH de l'anòlit i del catòlit de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) gran en sintètic.

Tal i com es pot observar a les següents Figures (Figura 28, Figura 29, i Figura 30) a mesura que van passant els dies, la concentració de DQOs de la solució del tanc va baixant per l'acció dels microorganismes en degradar la matèria orgànica. En disminuir els valors de DQOs, el % d'eliminació de DQO es veu afavorit i cada vegada puja més. Al període 2, que consta de 33 dies, arriba a % d'eliminació molt més elevats que la resta de períodes i és degut a un major pas de temps que permet que els microorganismes degradin molta més matèria orgànica.

Puntualment, s'observa un augment de la DQO soluble respecte la mostra analitzada anteriorment. Aquest fet pot ser degut a un error de mostreig o a un error en l'anàlisi de mostra, ja que aquest valor ha d'anar disminuint amb el pas de temps.

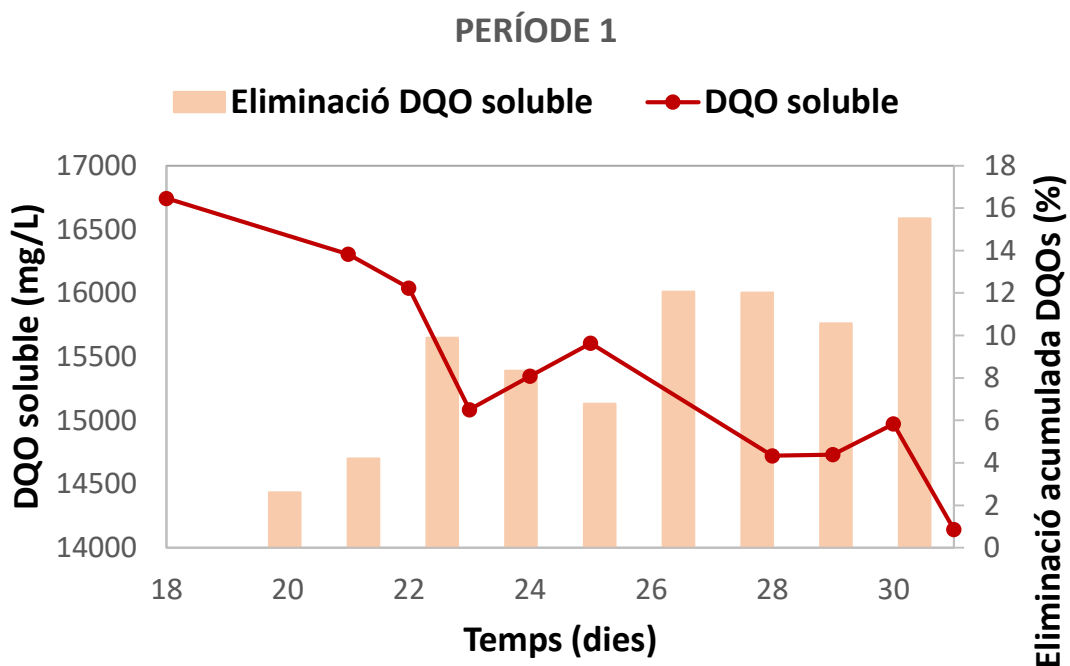


Figura 28. DQO soluble i % d'eliminació acumulada de DQO soluble del període 1 de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) gran en sintètic.

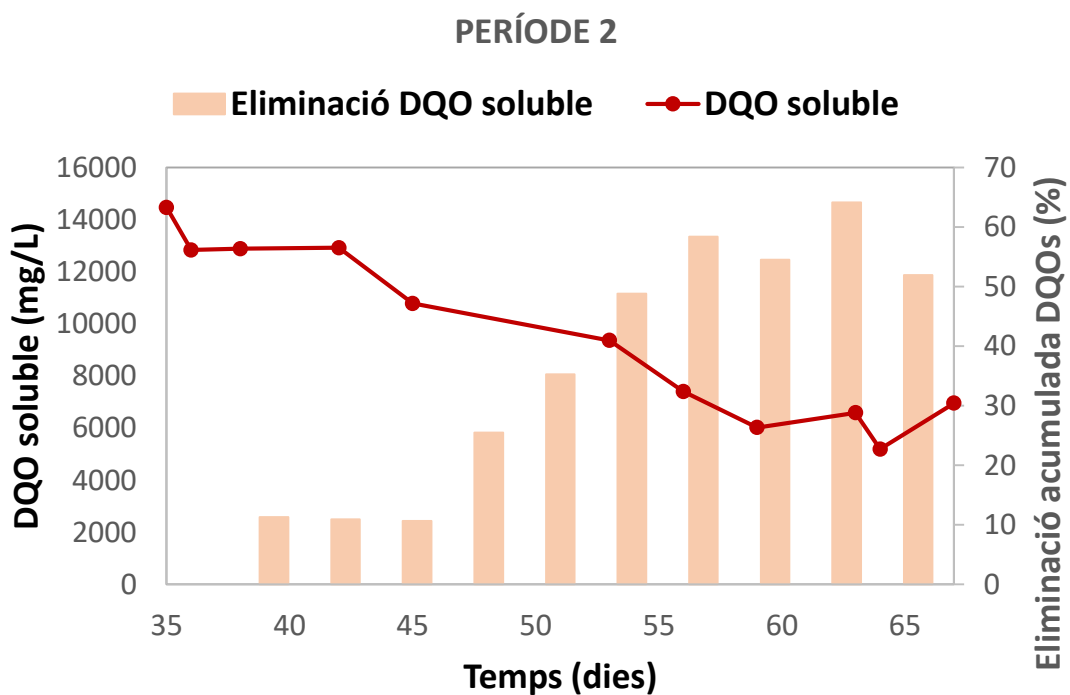


Figura 29. DQO soluble i % d'eliminació acumulada de DQO soluble del període 2 de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) gran en sintètic.

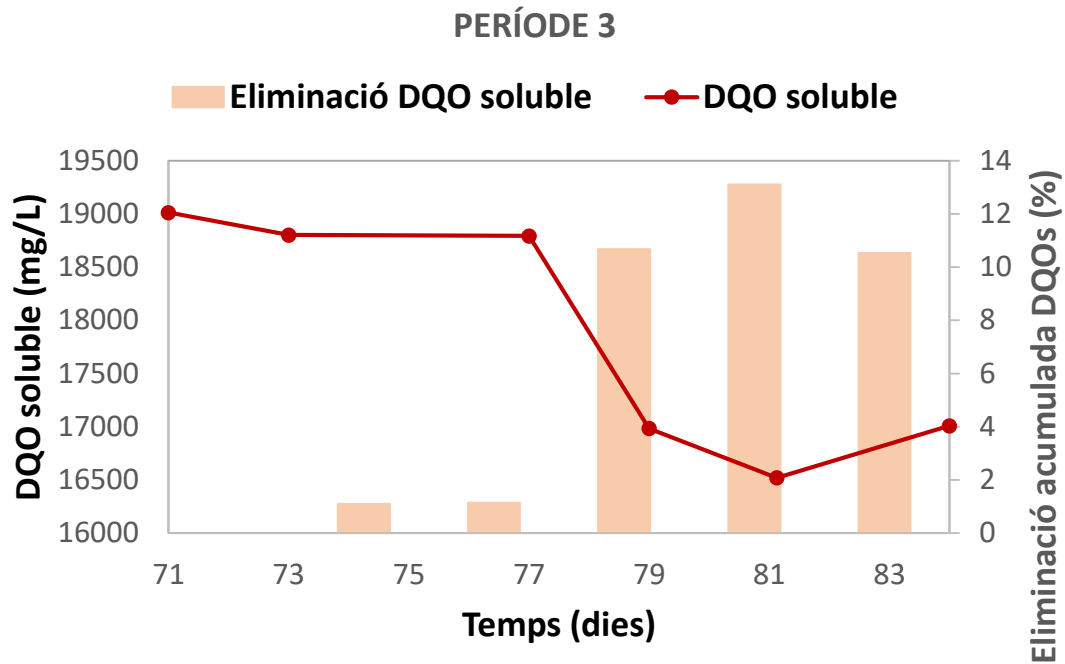


Figura 30. DQO soluble i % d'eliminació acumulada de DQO soluble del període 3 de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) gran en sintètic.

La Figura 31 presenta la càrrega total produïda, els electrons, i la càrrega deguda a la migració del catió amoni. En el primer període, un 16,91% de la càrrega és deguda a la migració d'amoni; en el segon, és d'un 4,96% i en el tercer, d'un 17,09%. Aquests percentatges mostren que tot i que en el segon període hi ha una gran producció de càrrega, la migració d'amoni, en comparació, és molt petita i que en el 1r i 3r període el percentatge de migració d'amoni respecte la càrrega produïda és molt similar.

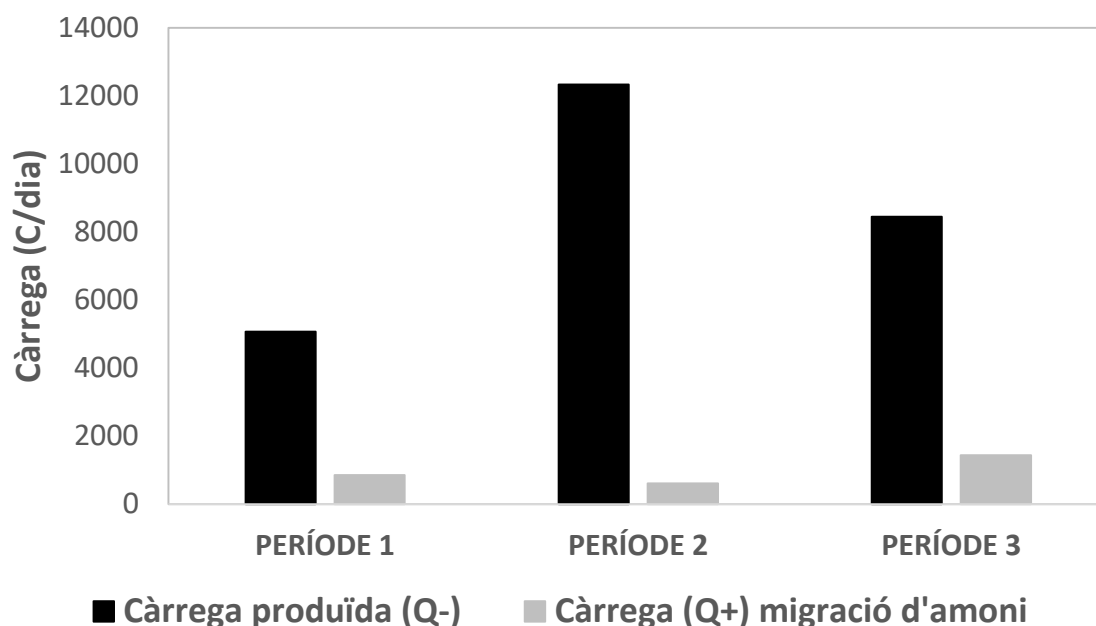


Figura 31. Càrrega produïda i càrrega que migra amoni dels diferents períodes de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) gran en sintètic.

En la Figura 32 s'observen els 3 períodes i la massa de nitrogen eliminada, recuperada i perduda. Com indica la gràfica, el 2n període és el que més massa de N recupera, i el 1r el que menys N recupera (de tot el que elimina, una gran part es perd i no es recupera en el compartiment del càtode). Aquest paràmetre es pot relacionar amb l'esmentat anteriorment on, a pH més elevat, major capacitat de transformar el nitrogen present en NH_3 i volatilitzar (perdre) el nitrogen que era present a la solució sintètica preparada.

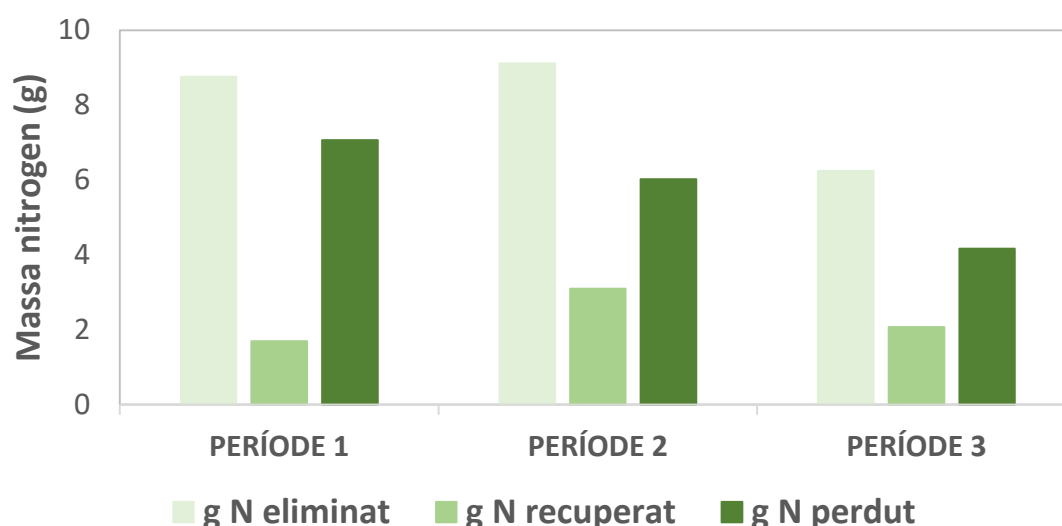


Figura 32. Massa de nitrogen eliminada, recuperada i perduda dels diferents períodes de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) gran en sintètic.

La Taula 6 presenta un resum de tots els paràmetres que s'han estudiat en aquest assaig. S'ha de tenir en compte que no tots els períodes tenen els mateixos dies de durada. Cal assenyalar que en el 3r període hi ha una gran EC produïda, fet que es pot relacionar amb els valors mitjans de densitat de corrent i de transferència de N, ja que són en ambdós casos els més elevats per als dos períodes.

Taula 6. Resum dels diferents paràmetres calculats en els períodes de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) gran en sintètic.

	DIES	EC	Eliminació DQO	Eliminació NH ₄ ⁺	Densitat de corrent mitjana (A/m ²)	Transferència de N mitjana (gN/m ² /dia)
PERÍODE 1	17	6,86%	15,52%	20,72%	0,61	1,30
PERÍODE 2	33	7,12%	51,94%	27,37%	0,95	0,93
PERÍODE 3	16	13,92%	10,54%	10,12%	1,02	2,19

3.1.3. Comparació entre les MECs

Tal i com mostra la Taula 5 i la Taula 6, es pot observar que en la MEC gran hi ha una major densitat de corrent mitjana i transferència de N mitjana en tots els períodes en comparació amb la MEC petita. Com ja s'ha esmentat, la MEC petita, en l'últim període va presentar problemes amb el pH de l'anòlit, ja que tenia valors més elevats que el pH del catòlit. Aquest fet pot estar implicat en un pitjor funcionament de la cel·la, que es tradueix en uns resultats menys fiables.

A l'hora de comparar aquests assajos s'ha de tenir en compte que, tot i que la solució sintètica ha estat la mateixa, la MEC petita s'alimentava en continu i la MEC gran es va realitzar en batch.

3.2. Alimentació en purí

Tant el cas de la MEC petita com de la MEC gran, s'ha realitzat l'assaig en batch. En la MEC petita hi ha 2 períodes i en la MEC gran hi ha 1 període.

3.2.1. MEC petita

Posteriorment als resultats obtinguts en la MEC petita en sintètic, la intensitat recollida pel potenciostat era contínuament negativa. Després de dies fent canvis en la solució i comprovant l'estructura de la MEC, es va decidir canviar el potencial que s'estava aplicant. Teòricament quan hi ha un flux d'intensitat positiu, hi ha una transferència de cations del compartiment de l'ànode cap el càtode. Si aquest valor és negatiu, el procés que s'està produint és l'invers. Per aquest motiu es va canviar el potencial de -197mV a +350mV. Després de dies

d'adaptació es va observar que amb aquest potencial sí que funcionava la cel·la correctament i es va decidir fer l'assaig en purí amb aquest potencial.

En l'assaig en purí que es realitza a la MEC petita es consideren 2 períodes diferents clarament marcats per diferents batch de purí.

En la Figura 33 es pot observar que durant els primers 4 dies hi ha un període de posada en marxa. Tot i que al començament del 1r període no hi ha una gran pujada de densitat de corrent com succeeix al 2n període (degut al canvi de batch que es realitza), sí que va disminuint la densitat de corrent amb el pas dels dies, ja que la matèria orgànica es va degradant i el N es va transferint o volatilitzant. Respecte al N transferit, es pot observar una diferència clara entre els valors obtinguts en el 2n període respecte el 1r. Aquestes magnituds són directament proporcionals, i la gràfica demostra que a valors més grans de N transferit, valors més grans de densitat de corrent. Puntualment es presenten valors de N transferit molt baixos en comparació a la densitat de corrent que s'està produint, i aquests, poden ser deguts a una saturació de la solució present al catòlit. Aquesta saturació no permet la difusió d'amoni a través de la membrana amb normalitat i després d'uns dies on el N transferit presenta valors molt elevats, posteriorment hi ha una gran baixada. Per exemplificar, es mostra el nitrogen transferit del període 2 del dia 42.

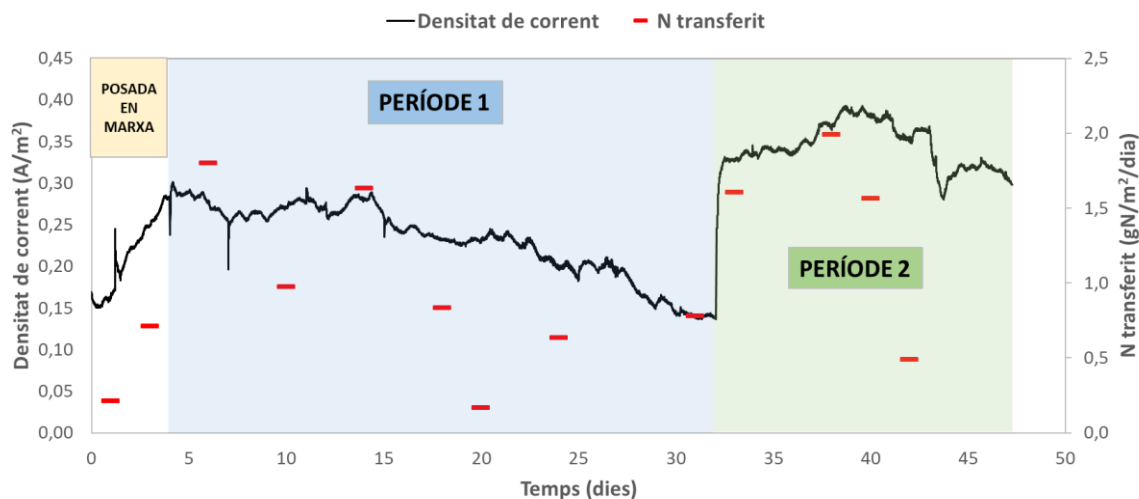


Figura 33. Densitat de corrent i N transferit de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) petita en purí.

En un estudi s'observa que el pic de densitat de corrent màxim assolit durant l'assaig és de $0,41 \text{ A/m}^2$, dada que coincideix amb els resultats obtinguts en el batch de la MEC petita en purí (Pant et al., 2016).

En la Figura 34 es representa el pH de l'ànode i del catòlit. Inicialment, s'observa que el pH del compartiment de l'ànode baixa degut a la presència de N que

ràpidament migra cap el compartiment del càtode. Durant tots els dies representats es veu una tendència creixent de la gràfica del pH del catòlit, tot i que l'última mostra cauen molt els valors; fet que pot explicar-se segurament en un error de mostreig o a l'hora d'analitzar. El pH de l'anòlit es manté més o menys estable amb petites fluctuacions en el petit últim període de 15 dies aproximadament.

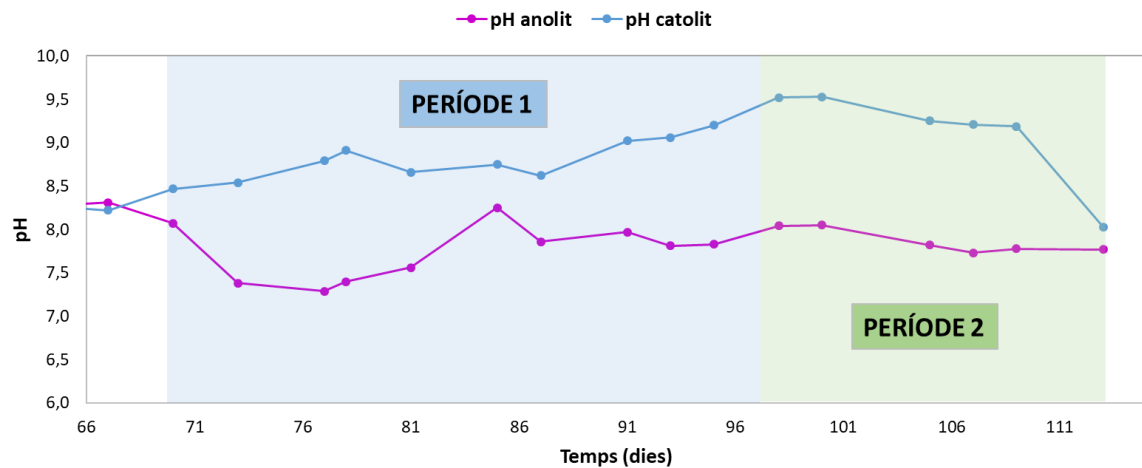


Figura 34. pH de l'anòlit i del catòlit de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) petita en purí.

En la Figura 35 es mostra la DQO soluble i el percentatge d'eliminació de DQO soluble de la MEC petita en purí en el 1r període. El promig d'eliminació de DQO soluble és d'un 59,14% i la DQO soluble eliminada durant el batch és de 6000 mg/L aproximadament.

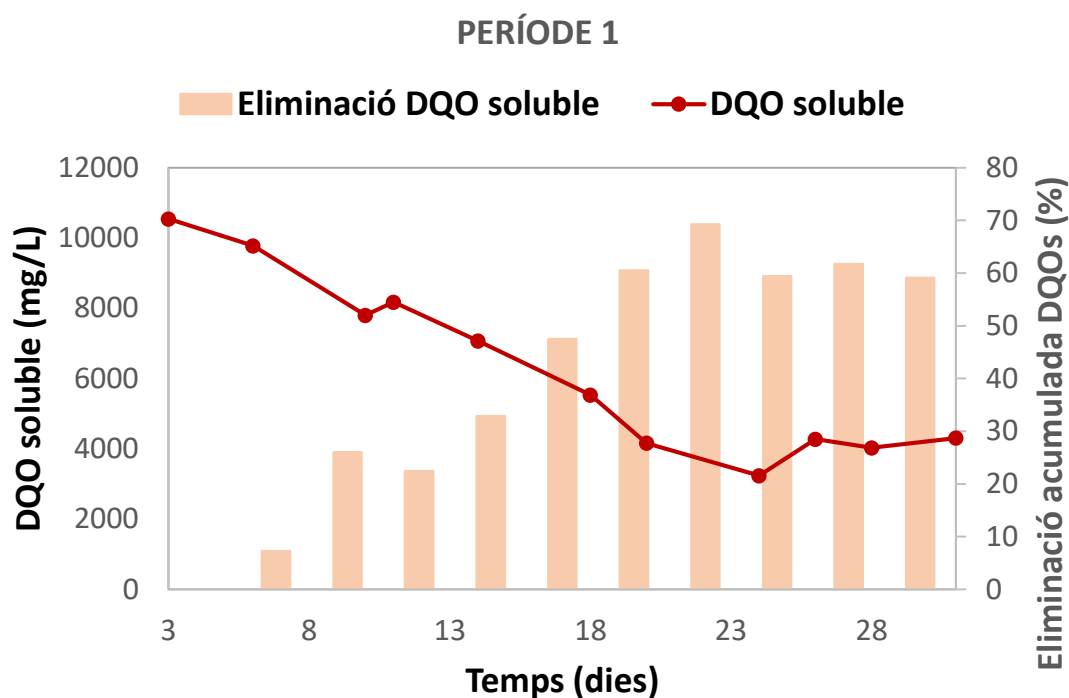


Figura 35. DQO soluble i % d'eliminació acumulada de DQO soluble del període 1 de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) petita en purí.

La següent gràfica (Figura 36) és una mostra de les tendències que presenten les corbes dels amonis en la solució sintètica o de purí continguts al tanc on es submergeix la MEC en un període. En aquest cas, es representa la disminució de la concentració d'amoni en el temps del primer període (o batch) que es realitza en la MEC petita en purí. En la Taula 7 es recull el % d'eliminació d'amoni durant el mateix temps.

En un assaig amb una MEC per recuperació d'hidrogen a partir d'aigües residuals han obtingut valors similars de reducció de DQO, amb uns mínims del 19% i uns màxims del 72% (Pant et al., 2016).

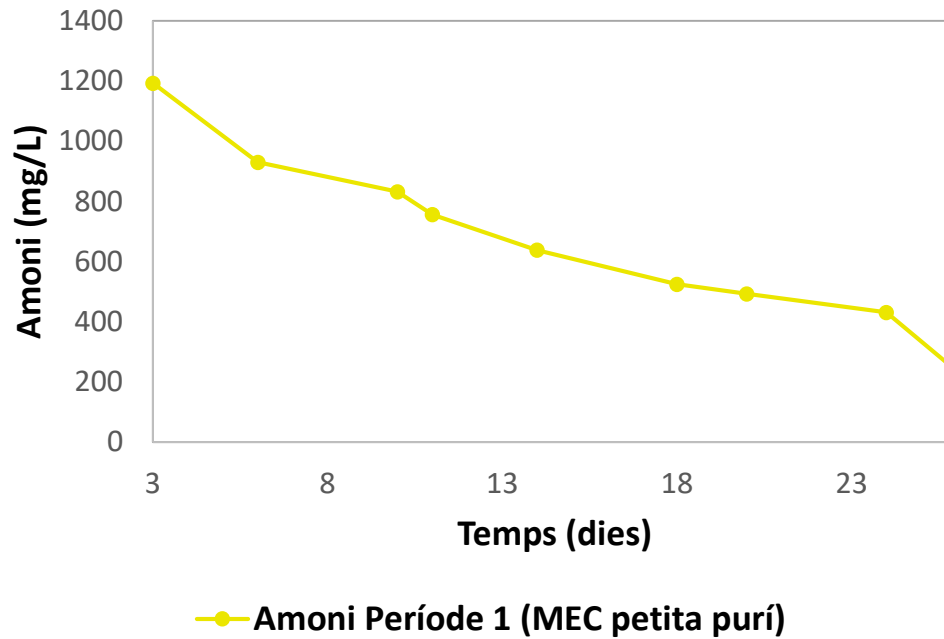


Figura 36. Concentració d'amoni del compartiment de l'ànode en el període 1 de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) petita en purí.

La Figura 37 mostra la DQO total i el % d'eliminació de DQO total de la MEC petita en purí del període 2.

Respecte al període anterior, en aquest batch l'anàlisi realitzada és la DQO total. La DQO total és més representativa a l'hora de tractar amb purins, i per aquest motiu es va decidir canviar, tot i que el període anterior, ja estava analitzat amb DQO soluble. Els purins es tamisen prèviament a tractar amb ells, tot i així, poden decantar. La decantació falseja els resultats tan de l'eliminació de DQO com de l'eliminació d'amoni, ja que realment tot i que es produeixi aquesta eliminació, una part decanta i no es pot comptabilitzar. Tot i així, l'amoni decanta en menor mesura ja que és molt soluble, i la majoria es trobarà a la part líquida.

En aquest període, tal i com s'indica a la Taula 7, hi ha una eliminació de DQO d'un 42,03%.

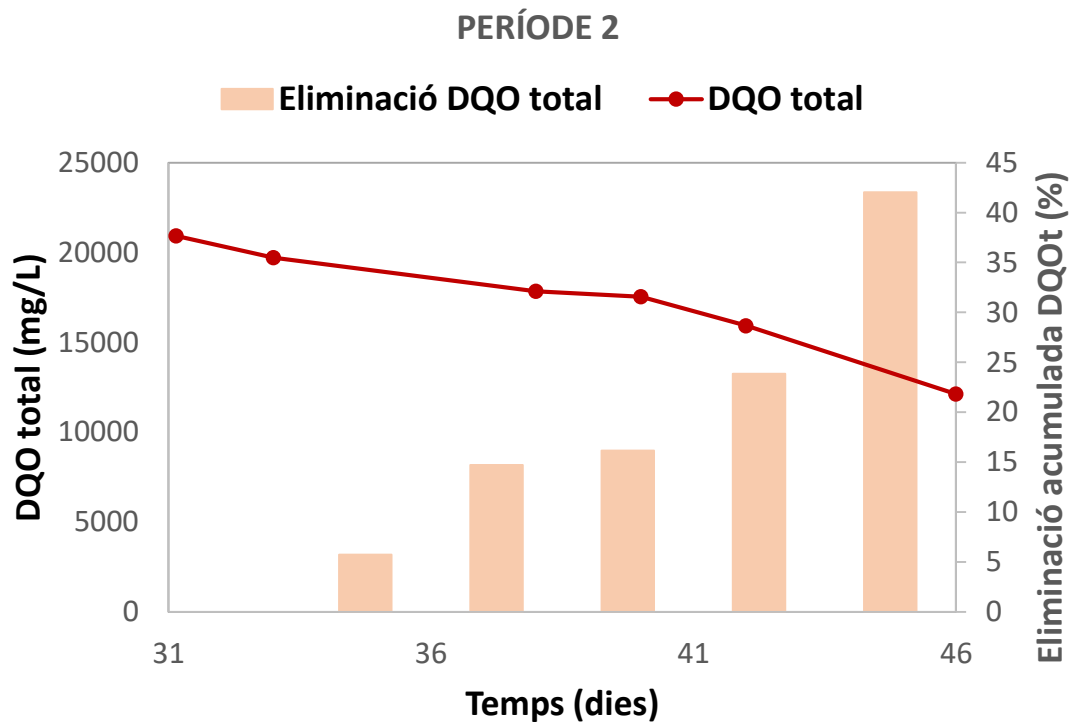


Figura 37. DQO total i % d'eliminació acumulada de DQO total del període 2 de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) petita en purí.

La càrrega que migra d'amoni és del 29,53% en el període 1 i la càrrega que migra d'amoni respecte la càrrega produïda en el període 2 és del 32,76%. Tal i com es pot observar a la Figura 38, hi ha una gran diferència entre els 2 períodes representats, ja que el 1r dura 31 dies i el 2n dura 15 dies. Possiblement per l'adaptació dels microorganismes, al segon període es recullen uns resultats molt més eficients.

En un estudi d'una MEC amb purí digerit es va recuperar un 64%, 55% i 45% en la càrrega que migra d'amoni en comparació amb la càrrega total produïda quan el potencial estava fixat a 0, -100 i -200 mV, respectivament (Cerrillo et al., 2016).

En aquest cas, tenim un potencial aplicat de +350 mV, però tenint en compte el valor absolut del potencial, s'observa que presenta una tendència a disminuir el percentatge de càrrega que migra d'amoni en augmentar el potencial aplicat. Per això, en aquest cas, obtenim valors al voltant del 30%.

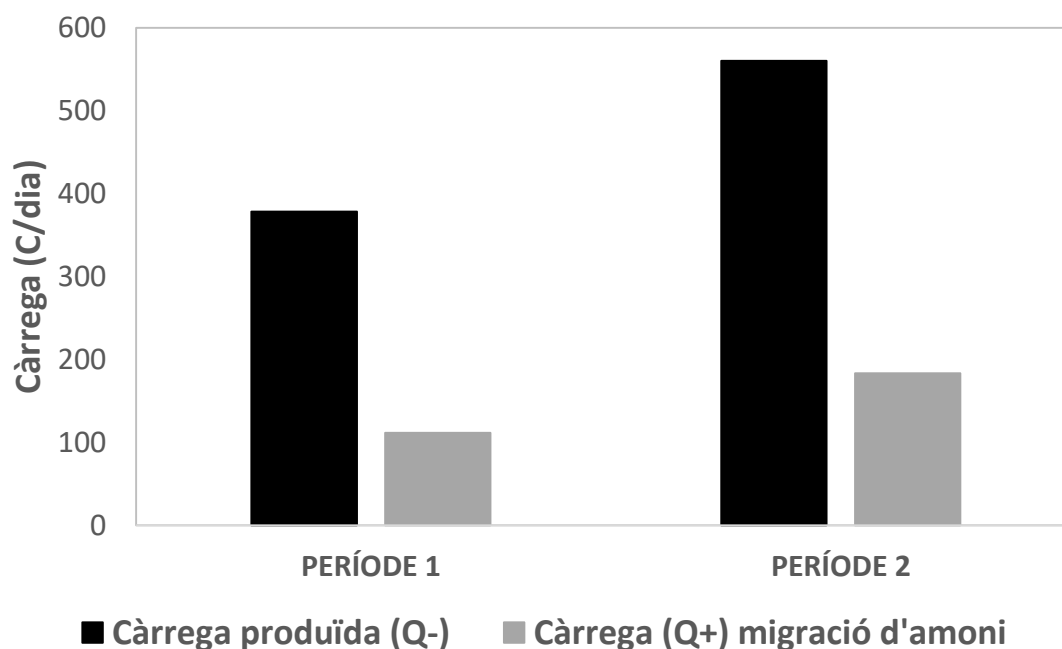


Figura 38. Càrrega produïda i càrrega que migra amoni dels diferents períodes de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) petita en purí.

En la Figura 39 es recullen les masses de nitrogen eliminada, recuperada i perduda dels 2 períodes de la MEC petita en purí. Es pot observar que tot i presentar valors en grams molt baixos, ja que la superfície de la MEC és molt petita, en relació, hi ha una gran quantitat de N recuperat en comparació a la massa de N eliminada. El període 2 de la gràfica reflecteix l'eficiència més alta de N recuperat de tots els assajos realitzats en el projecte.

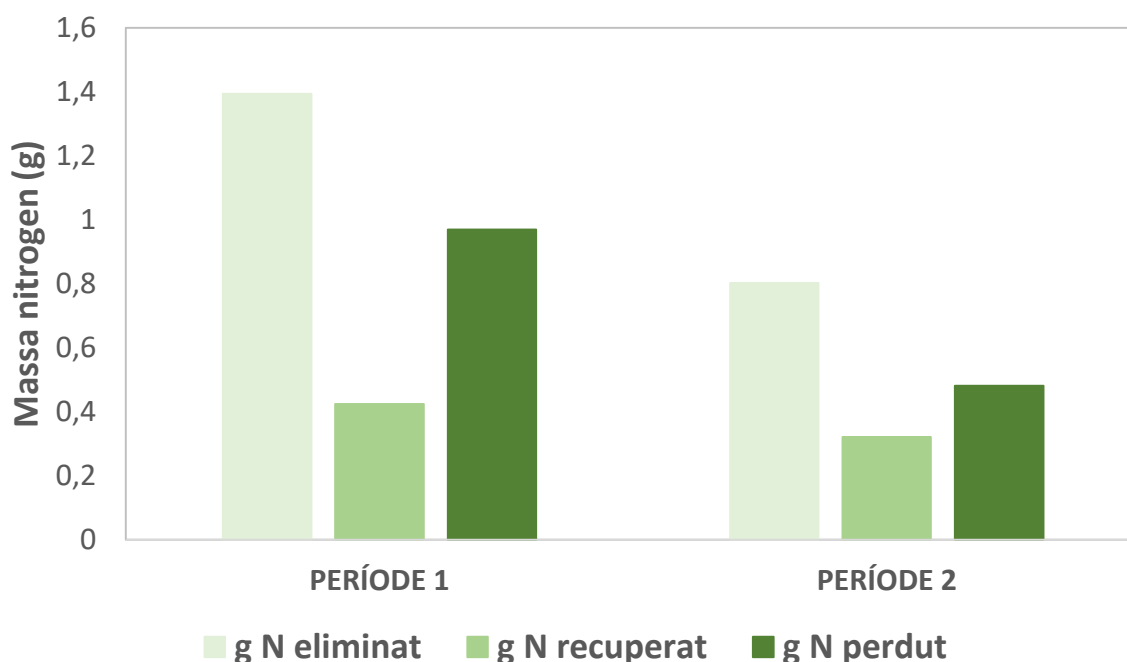


Figura 39. Massa de nitrogen eliminada, recuperada i perduda dels diferents períodes de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) petita en purí.

La Taula 7 recull el resum dels diferents paràmetres calculats en els 2 períodes que té la MEC petita en purí. S'ha d'observar que la durada dels períodes influeix en alguns paràmetres calculats.

Taula 7. Resum dels diferents paràmetres calculats en els períodes de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) petita en purí.

	DIES	EC	Eliminació DQO	Eliminació NH_4^+	Densitat de corrent mitjana (A/m^2)	Transferència de N mitjana ($\text{gN}/\text{m}^2/\text{dia}$)
PERÍODE 1	31	8,60%	59,14%	68,73%	0,23	0,86
PERÍODE 2	15	4,71%	42,03%	44,53%	0,34	1,41

3.2.2. MEC gran

L'últim assaig que es realitza del projecte és la MEC gran en purí. Per realitzar aquest batch, s'omple el tanc de 40 L amb una dilució de $\frac{1}{4}$ de purí. Aquest assaig consta d'un únic període.

La densitat de corrent és molt lineal i no presenta la típica corba inicial on puja la intensitat i posteriorment va disminuint amb el pas del temps, tal i com s'observa al període 2 de la MEC petita en purí. El N transferit, també es manté

més o menys estable, amb petites fluctuacions tal i com la densitat de corrent presenta.

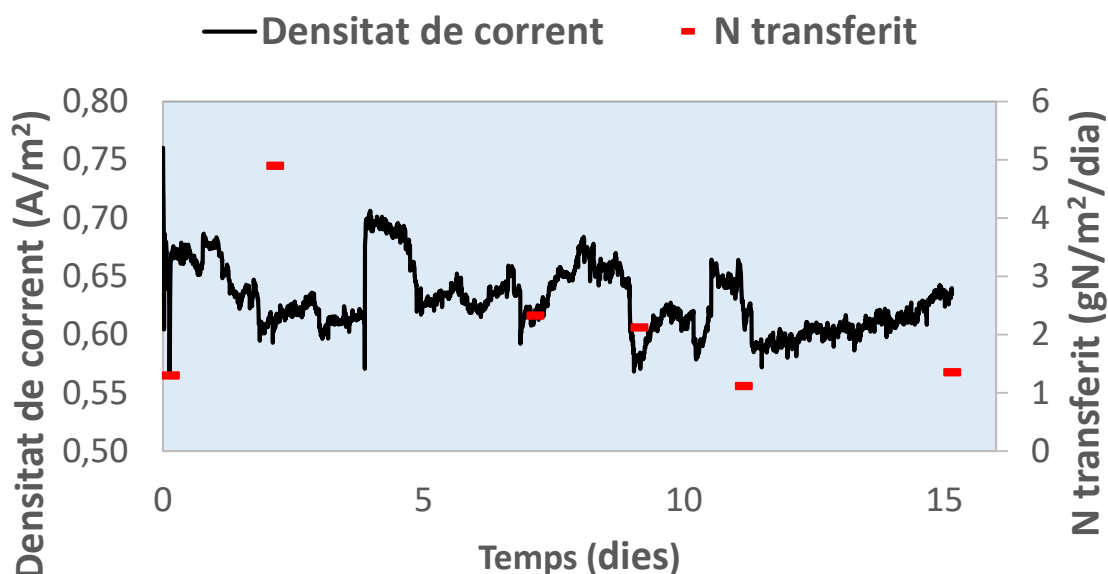


Figura 40. Densitat de corrent i N transferit de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) gran en purí.

Tot i ser un batch curt i amb poques mostres, la Figura 41 mostra el pH de l'anòlit i del catòlit de la MEC gran en purí. En aquesta gràfica es pot observar la linealitat del pH en ambdós compartiments. Les dues corbes es troben lleugerament desplaçades cap a pH més elevats que la resta d'assajos. Anteriorment ja s'ha esmentat que un pH molt elevat del càtode pot provocar emissions d'amoni cap a l'atmosfera.

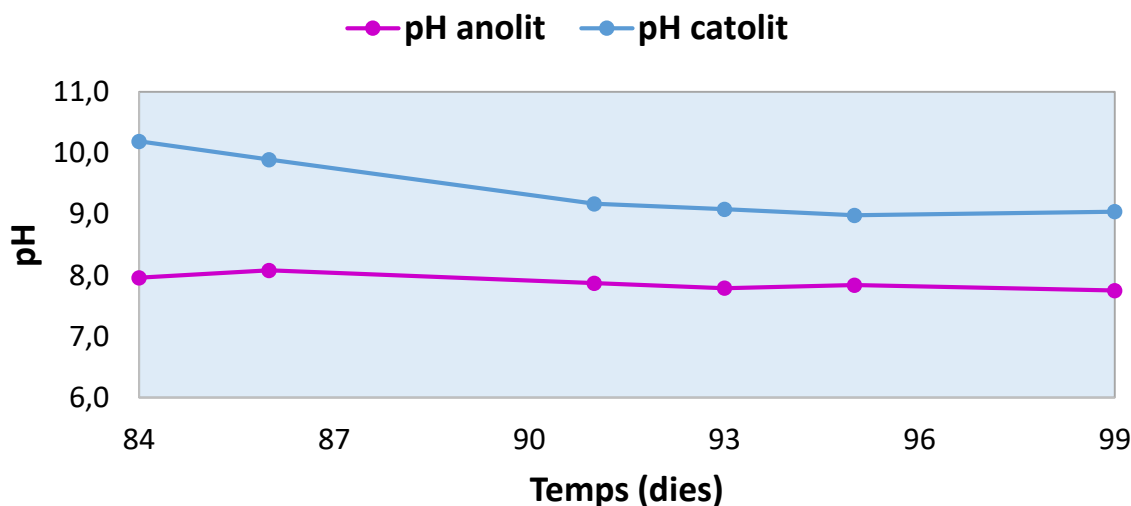


Figura 41. pH de l'anòlit i del catòlit de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) gran en purí.

La Figura 42 mostra la DQO total i l'eliminació acumulada de DQO total en el temps. En la gràfica representada es pot observar com l'última mostra analitzada disminueix notablement en relació amb els valors de les mostres anteriors. Com ja s'ha parlat anteriorment, i tenint en compte també que hi ha un pas de temps major entre aquestes últimes mostres, pot haver-hi una decantació que faci que tant la DQO total com l'amoni disminueixi perquè es diposita al fons del tanc o bé, també s'ha de tenir en compte la heterogeneïtat dels purins.

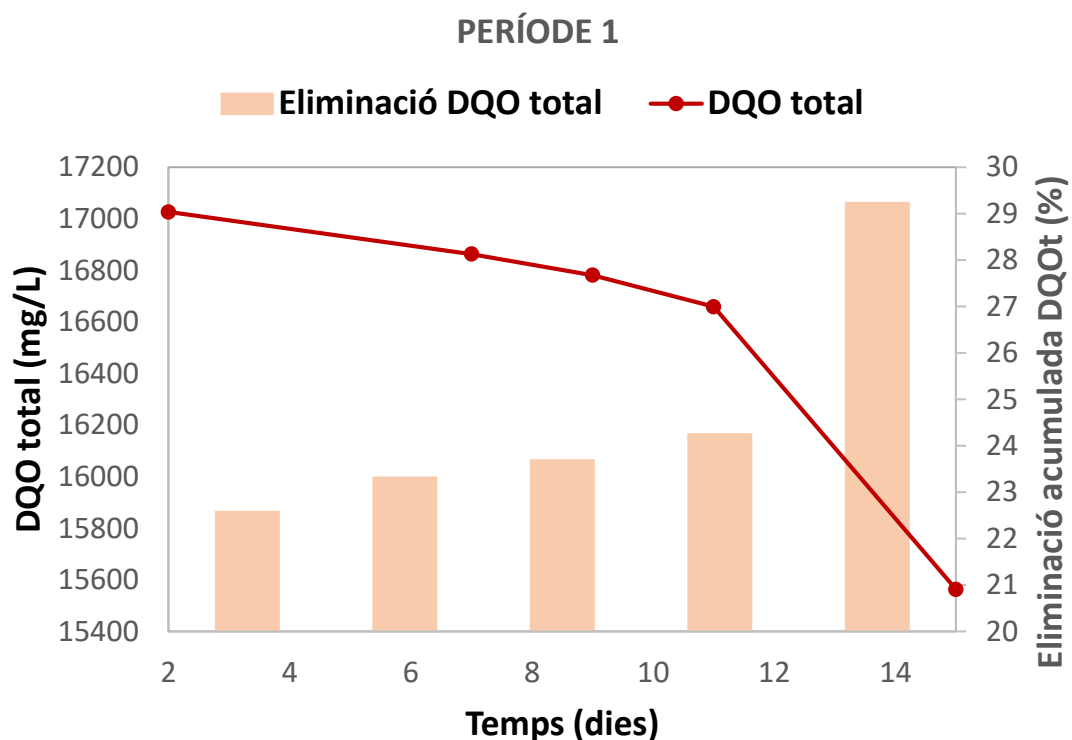


Figura 42. DQO total i % d'eliminació acumulada de DQO total del període 1 de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) gran en purí.

En aquest assaig que consta d'un únic període, la càrrega produïda és de 5213 C/dia i la càrrega que migra d'amoni és de 1440 C/dia, és a dir, un 27,64% de la càrrega que es produeix s'aprofita per traspasar l'amoni del compartiment de l'ànode cap al càtode; tal i com es reflecteix a la Figura 43.

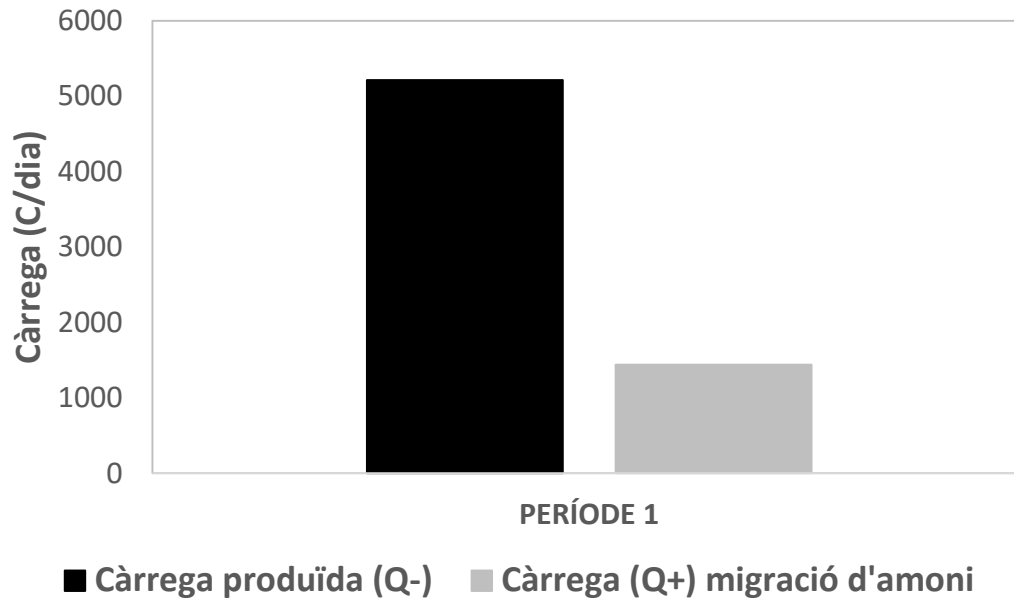


Figura 43. Càrrega produïda i càrrega que migra amoni de l'únic període de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) gran en purí.

En tots els assajos que s'han realitzat en el projecte, l'anàlisi feta per determinar l'amoni present ha estat el nitrogen amoniacal. En aquest últim assaig en batch de la MEC gran en purí s'ha observat que l'amoni present en el compartiment dels purins no ha disminuït en el temps i s'ha mantingut molt estable. Tot i així, al compartiment del càtode sí que ha hagut recuperació d'amoni.

Aquest fet pot produir-se perquè el nitrogen orgànic present als purins pot transformar-se en nitrogen amoniacal i per aquest motiu no s'observa una disminució de l'amoni tot i estar recuperant part de l'ió al catòlit. Posteriorment, es va realitzar una nova anàlisi per obtenir més informació, el NTK (Nitrogen Total Kjeldahl). El NTK reflexa la quantitat total de nitrogen, la suma del nitrogen orgànic en totes les seves formes i el nitrogen en forma d'ió amoni.

En realitzar l'anàlisi es va observar que efectivament hi havia una disminució entre el NTK inicial del batch (1700 mg N/kg) i el final (1348 mg N/kg). Aquest fet ens confirma que hi ha una transformació de N orgànic a amoniacal i que la diferència és amoni que s'està acumulant al compartiment del càtode o bé s'està perdent per evaporació o per decantació en el tanc.

En la Figura 44 es pot observar la massa de nitrogen eliminada (que s'ha calculat mitjançant l'anàlisi realitzada del NTK) i la massa de nitrogen recuperada i perduda.

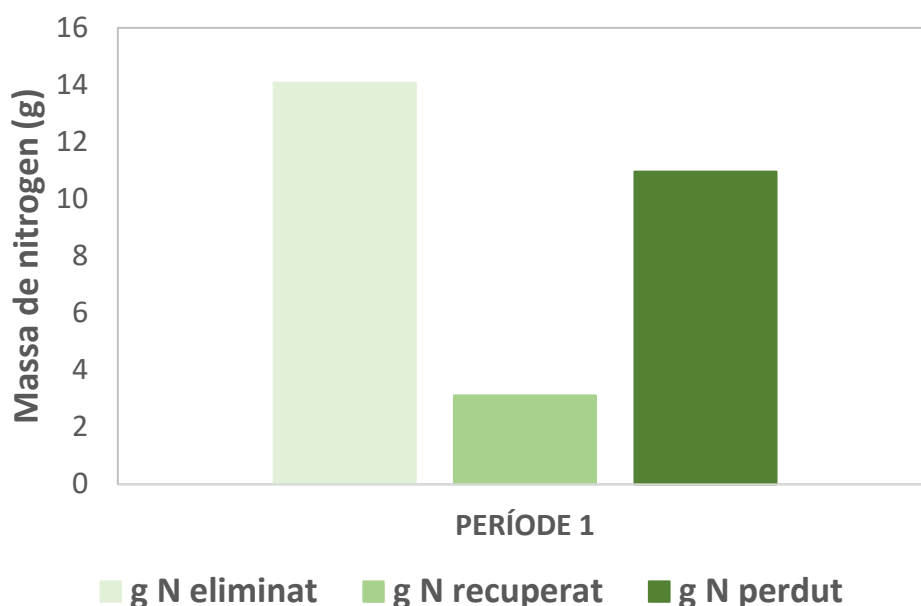


Figura 44. Massa de nitrogen eliminada, recuperada i perduda de l'únic període de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) gran en purí.

A la següent taula, la Taula 8, es presenta un resum dels diferents paràmetres calculats per a l'únic període de la MEC gran en purí.

Taula 8. Resum dels diferents paràmetres calculats en l'únic període de la MEC (Cel·la d'Electròlisi Microbiana) gran en purí.

	DIES	EC	Eliminació DQO	Eliminació NH_4^+	Densitat de corrent mitjana (A/m^2)	Transferència de N mitjana ($\text{gN}/\text{m}^2/\text{dia}$)
PERÍODE 1	15	2,55%	29,23%	3,87%	0,63	2,18

3.2.3. Comparació entre les MECs

En un estudi amb una MEC en batch es van obtenir densitats de corrent màximes de 600, 750, 700 mA/m^2 per a potencials aplicats de -200, -100 i 0 mV. En el cas de l'eliminació d'amoni s'aconsegueixen valors de fins al 31% per a potencials aplicats de -200 mV (Cerrillo et al., 2016).

Observant la Taula 7 i la Taula 8, es pot concloure que en la MEC petita hi ha una major EC, eliminació de DQO i eliminació de NH_4^+ . En canvi, la densitat de corrent mitjana i la transferència de N mitjana és major en la MEC gran.

En el cas de la MEC petita s'afavoreix la transferència d'amoni (eliminació) de cations NH_4^+ tot i que no es veu reflectit en la densitat corrent, ja que obtenim valors menors que en el cas de la MEC gran. Tal i com s'observa en l'estudi esmentat anteriorment, pot semblar que a valors majors (en valor absolut) de

potencial aplicat, menor és la densitat de corrent que s'obté. Possiblement, aquest fet fa que en el cas de la MEC petita, com es mostra a la Taula 7, hi hagi una major eliminació de DQO i NH_4^+ , però que la densitat de corrent sigui menor. En canvi, en el cas de la MEC gran, que tal i com s'observa en la Taula 8, presenta valors menors d'eliminació de DQO i NH_4^+ , però la densitat de corrent augmenta respecte els valors observats en l'anterior assaig. Proporcionalment, la MEC gran és molt més petita respecte el tanc que la MEC petita. L'eficiència d'eliminació serà més baixa perquè hi ha menys superfície de membrana proporcionalment, però la transferència de N per exemple és més alta.

3.3. Treballs futurs

Dins d'aquest projecte, a més d'escalar el prototip de la MEC es poden fer altres proves per obtenir resultats més precisos. Actualment, els assajos amb purí, s'han fet amb purí fresc, però es podrien fer amb purí digerit. Tal i com indica (Cerrillo et al., 2016) als assajos amb purí fresc s'han obtingut millors rendiments en l'eliminació de DQO, però als assajos amb purí digerit s'obtenen millors rendiments en l'eliminació de NH_4^+ .

Així mateix, si s'escala el prototip i es pot fer una prova en una escala major, per exemple en un dipòsit de 1000 L es podria comprovar si el fet de recuperar part del nitrogen amoniacal dels purins fa que disminueixin les emissions d'amoniac a l'atmosfera.

4. CONCLUSIONS

La realització d'aquest projecte ha permès conèixer i aprofundir en el tema de les MEC; el seu disseny i funcionament. Les conclusions a les que s'ha arribat són les següents:

S'ha operat una MEC submergida a petita escala (volum del càtode de 0,22 L) en medi sintètic amb valors màxims de densitat de corrent de 0,18 A/m² i d'eficiència de recuperació d'amoni màxima de 0,58 gN/m²dia. Una vegada s'ha realitzat el canvi a purí, els valors màxims de densitat de corrent obtinguts són de 0,39 A/m² i de N màxim transferit de 1,99 gN/m²dia.

S'ha fet l'escalat del disseny, MEC gran amb un volum del càtode de 1,70 L, com a primer pas per fer un prototip de MEC submergida per la seva instal·lació en basses de purins. En aquest cas, es van obtenir valors màxims de densitat de corrent de 0,76 A/m² i valors màxim de nitrogen transferit de 3,2 gN/m²dia, que tal i com es pot veure són valors millors que la MEC petita. La operació de la MEC gran amb purí, obté una densitat de corrent màxima produïda de 1,7 A/m² i el nitrogen màxim transferit de fins a 4,9 gN/m²dia.

Es pot concloure que les MEC submergides són un bon sistema bioelectroquímic que es pot utilitzar com a mètode de recuperació d'amoni de basses de purins, i cal determinar en el futur la seva capacitat per evitar les emissions que poden generar en volatilitzar-se el NH₃.

5. REFERÈNCIES

- ACA. (2016). *Avaluació de la problemàtica originada per l'excés de nitrats d'origen agrari en les masses d'aigua subterrània a Catalunya: informe tècnic*. 8. https://aca.gencat.cat/web/.content/20_Aigua/04_estat_del_medi_hidric/04_zones_vulnerables_nitrats/01_Avaluacio_problemativa_nitrats_DCQA_03_2016.pdf
- Aviporc. (2022). *Cubiertas para Balsas de Purines*. 22 Abril. <https://www.aviporc.com/cubiertas-para-balsas-de-purines/>
- Barbero, M. (2019). *Diseño y aplicación de sistemas bioelectroquímicos para la optimización de la gestión de humedales construidos*.
- Bonmatí, A., & Cerrillo, M. (2016). *Presentación: Integración de los sistemas bioelectroquímicos con la digestión anaerobia para optimizar la recuperación de energía y nutrientes*.
- Bonmatí i Blasi, A. (2001). *Usos de l'energia tèrmica per a la millora del procés de diestió anaeròbia de purins de porc i per a la recuperació de productes d'interès*. 171.
- C, Generalitat de Catalunya. Departament d'Acció Climàtica, A. i A. R. (2023). *Recull estadístic PORCÍ*. Abril. https://agricultura.gencat.cat/web/.content/de_departament/de02_estadistiques_observatoris/02_estructura_i_produccio/03_estadistiques_ramaderes/recull-estadistic-ramaderes-taules-sectorials/fitxers-estatics/recull-Porci.pdf
- Cerrillo, M., Oliveras, J., Viñas, M., & Bonmatí, A. (2016). Comparative assessment of raw and digested pig slurry treatment in bioelectrochemical systems. *Bioelectrochemistry*, *110*, 69–78. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2016.03.004>
- Cerrillo, M., Palatsi, J., Comas, J., Vicens, J., & Bonmatí, A. (2015). Struvite precipitation as a technology to be integrated in a manure anaerobic digestion treatment plant - removal efficiency, crystal characterization and agricultural assessment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, *90*(6), 1135–1143. <https://doi.org/10.1002/jctb.4459>
- Cerrillo, M., Riau, V., & Bonmatí, A. (2023). Recent Advances in Bioelectrochemical Systems for Nitrogen and Phosphorus Recovery Using Membranes. In *Membranes* (Vol. 13, Issue 2). MDPI. <https://doi.org/10.3390/membranes13020186>
- Cerrillo, M., Viñas, M., & Bonmatí, A. (2016). Removal of volatile fatty acids and ammonia recovery from unstable anaerobic digesters with a microbial electrolysis cell. *Bioresource Technology*, *219*, 348–356. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.07.103>
- Estupiñan Silva, R.-, & Quesada, B. (2016). *Eod* 35. 42. www.clacso.edu.ar
- Flotats, X., Campos, E., & Bonmatí, J. P. A. (2001). Digestión anaerobia de purines de cerdo y co-digestión con residuos de la industria alimentaria. *Monografías de Actualidad*, 51–65.

- González, P. (2019). Consecuencias ambientales de la aplicación de fertilizantes. *Asesoría Técnica Parlamentaria*, 1–5.
https://obtienearchivo.bcn.cl/obtienearchivo?id=repositorio/10221/27059/1/Consecuencias_ambientales_de_la_aplicacion_de_fertilizantes.pdf
- Haddadi, S., Elbeshbishy, E., & Lee, H. S. (2013). Implication of diffusion and significance of anodic pH in nitrogen-recovering microbial electrochemical cells. *Bioresource Technology*, 142, 562–569.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.05.075>
- Jiménez López, S. (2022). *GENERACIÓN BIOELECTROQUÍMICA DE FERTILIZANTES A PARTIR DE ORINA SEPARADA DE ORIGEN*. 1–40.
- Kuntke, P., Sleutels, T. H. J. A., Rodríguez Arredondo, M., Georg, S., Barbosa, S. G., ter Heijne, A., Hamelers, H. V. M., & Buisman, C. J. N. (2018). (Bio)electrochemical ammonia recovery: progress and perspectives. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 102(9), 3865–3878. <https://doi.org/10.1007/s00253-018-8888-6>
- MAGRAMA. (2015). Evaluación de técnicas de gestión de deyecciones en ganadería. *Mapa*, 114.
- Manufactureros, S. (2018). *Realidad, Impacto y Oportunidades de los Biocombustibles en Guatemala (Sector Productivo)*. 93–186. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-350720-4.50008-9>
- Martín, E., Baeza, J., & González, R. (2019). Modelo Bioelectroquímico del Cátodo de una Celda de Combustible Microbiana. *RECERCAT (Dipòsit de La Recerca de Catalunya)*. <https://recercat.cat/handle/2072/351527>
- Nieto, C. (2018). Residuos orgánicos en una economía circular. *Tesis*, 58.
<http://repository.uamerica.edu.co/handle/20.500.11839/6726>
- Ortiz-Gama, C., Parera-Pous, J. (2015). Fertilització i dejeccions ramaderes. Eines per a una bona aplicació de purins. *RuralCat2*, 79(5), 22–28.
- Pant, D., Singh, A., Van Bogaert, G., Irving Olsen, S., Singh Nigam, P., Diels, L., & Vanbroekhoven, K. (2016). Bioelectrochemical systems (BES) for sustainable energy production and product recovery from organic wastes and industrial wastewaters. *RSC Advances*, 2(4), 1248–1263.
<https://doi.org/10.1039/c1ra00839k>
- Porcat. (n.d.). *Proyecto ACIDEMO*. https://www.porcat.org/es/noticias/nace-el-proyecto-acidemo-para-evaluar-la-eficacia-de-la-acidificacion-para-mitigar-las-emisiones-de-los-purines_3170/
- Redondo, L. B. (2015). Análisis y caracterización de purines para la obtención de estruvita y biogás. *Universidad Politécnica de Valencia*.
https://m.riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/71857/48587893W_TFG_14733867190452810241282594269288.pdf?sequence=3&isAllowed=y
- Romero, E. (n.d.). *IT-M100-L-033*.
- Suárez, F. (2019). *PROBLEMÁTICA Y ALTERNATIVAS*. 1–6.

Zhang, Y., & Angelidaki, I. (2015). Submersible microbial desalination cell for simultaneous ammonia recovery and electricity production from anaerobic reactors containing high levels of ammonia. *Bioresource Technology*, 177, 233–239. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.11.079>

ANNEX A. PUBLICACIONS

Abstract presentat al congrés EU-ISMET 2023. Wageningen, The Netherlands. September 6-8 2023

A. ABSTRACT FOR FLASH ORAL PRESENTATION

A submerged microbial electrolysis cell for ammonium recovery from pig slurry storage pits: towards gaseous emissions mitigation

M. Cerrillo^{1,2}, N. Ruiz², M. Moreno², L. Burgos², V. Riau² and A. Bonmatí²

* miriam.cerrillo@irta.cat

² Sustainability in Biosystems, Institute of Agrifood Research and Technology (IRTA), Torre Marimon, E-08140 Caldes de Montbui, Barcelona (Spain)

HIGHLIGHTS:

- A submerged MEC has been designed for ammonia recovery from pig slurry storage pits.
- The submerged MEC is intended to gaseous emissions mitigation.
- The first prototype, of 1.2 L, has achieved a nitrogen removal flux of 2.2 g/m²/d.

BACKGROUND: The open-air farm's storage of livestock manure presents a major problem in terms of emissions of greenhouse gases and ammonia into the atmosphere. Bioelectrochemical systems have been widely studied for the recovery of ammonium from wastewater [1], so this project prospects the application of a submerged Microbial Electrolysis Cell (MEC) into livestock manure storage pits for the mitigation of ammonia emissions. The aim of this work is the design, construction, and operation of a new configuration MEC, which can be submerged in a livestock manure storage pit in order to recover ammonium. In a second phase, the potential effect of the extraction and recovery of ammonium by the MEC on emissions into the atmosphere from the storage of slurry in pits will be evaluated.

RESULTS & DISCUSSION: A tubular submerged MEC has been designed, consisting of a NAFION™ membrane bag containing the cathode compartment (1.2 L) inside. Carbon felt is wrapped around the outside of the membrane as an anode. The MEC has been immersed in a 40 L container filled with a high strength synthetic solution (COD, 16 g/L; N-NH₄⁺, 1 g/L); the cathode compartment has been filled with a NaCl solution (0.1 g/L) and has been recirculated with an external reservoir. The MEC has been in operation for 50 days, achieving a maximum current density of 0.76 A/m² and a nitrogen flux across the membrane of 2.2 g/m²/d.

Once the first prototype has been validated with synthetic solution, now it is planned to place the submerged MEC in a raw pig slurry container. Finally, this basic module will be replicated to stack in order to be tested in a 1 m³ container and evaluate its potential effect on the mitigation of ammonia emissions of open-air storage of livestock manure.

CONCLUSION: The new design of submerged MEC has achieved a nitrogen recovery of 2.2 g/m²/d, which is a first step towards the upscaling of this technology for the application in the recovery of ammonia from outdoor storage of livestock manure. The recovered ammonia solution can be reused as a fertilizer in order to close the nutrient cycle. Furthermore, the prototype will be evaluated in the following phases regarding its potential to reduce the impact of livestock manure storage over ammonia emissions to the atmosphere.

This research was funded by the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (PID2020-118830RR-I0). The support of the CERCA Program and of the Consolidated Research Group of Sustainability in Biosystems (ref. 2021 SGR 01568), both from the Generalitat de Catalunya, is also acknowledged.


REFERENCES

1. Cerrillo, M., Riau, V., Bonmatí, A. Recent Advances in Bioelectrochemical Systems for Nitrogen and Phosphorus Recovery Using Membranes. *Membranes* (2023), 13, 186.



EU-ISMET: 2023 Conference, Wageningen, Netherlands, Sept 6 – 8, 2023

Pòster presentat a la 3ra Nutri2Cycle Summer School, 7-9 Juny 2023



Generalitat de Catalunya
Government of Catalonia

3rd Nutri2Cycle Summer School, 7-9 June 2023

AMMONIUM RECOVERY FROM PIG SLURRY STORAGE PITS USING A SUBMERGED MICROBIAL ELECTROLYSIS CELL

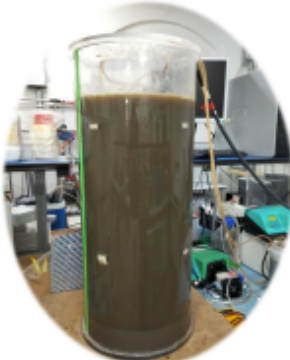
Ruiz, N.^o, Moreno, M.^o, Burgos, L.^o, Cerrillo, M.^o, Riau, V.^o & Bonmati, A.^{o*}

* Sustainability in Biosystems, Institute of Agrifood Research and Technology (IRTA), Torre Marimón, E-08140 Caldes de Montbui, Barcelona (Spain), august.bonmati@irta.cat

Bioelectrochemical systems have been widely studied for ammonia recovery from wastewater. In a Microbial Electrolysis Cell (MEC), exoelectrogenic microorganism in the anode compartment degrade organic matter and release electrons to the cathode. This electron movement promotes the ammonium migration through the cation exchange membrane that divides the anode and the cathode compartment. As livestock manures have high nitrogen content, a submerged MEC could be a promising technology to recover ammonia from storage pits.

The objective of this study is the design, construction and operation of a submerged MEC when it is placed into a livestock manure storage pit to recover ammonium and diminish its emissions.

METHODOLOGY



Batch assay design

Tubular submerged MEC consisting of a NAFION membrane bag containing the cathode compartment (1.2 L) inside. Carbon felt is wrapped around the outside of the membrane as an anode. The MEC has been immersed in a 40 L container, first with synthetic solution (COD, 16 g/L; N-NH₄⁺, 1 g/L) and, after 84 days, with pig slurry (COD, 22 g/L; N-NH₄⁺, 1 g/L).

RESULTS

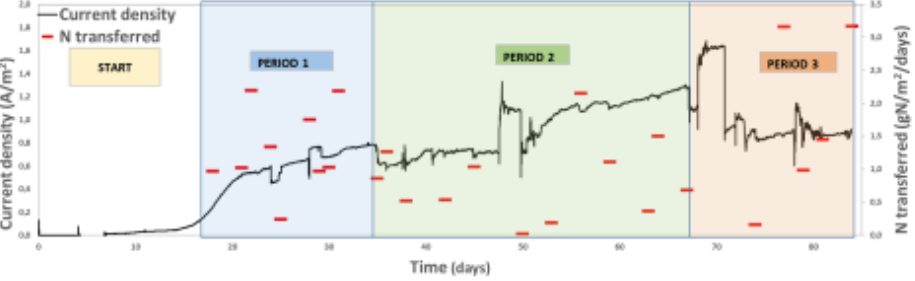


Figure 1. Current density and N transferred in the different batches of the submerged MEC in synthetic solution.

CONCLUSIONS

The new design of submerged MEC is a first step towards the upscaling of this technology for the application in the recovery of ammonia from outdoor storage of livestock manure. The recovered ammonia solution can be reused as a fertilizer in order to close the nutrient cycle. Furthermore, the prototype will be evaluated in the following phases regarding its potential to reduce the impact of livestock manure storage over ammonia emissions to the atmosphere.

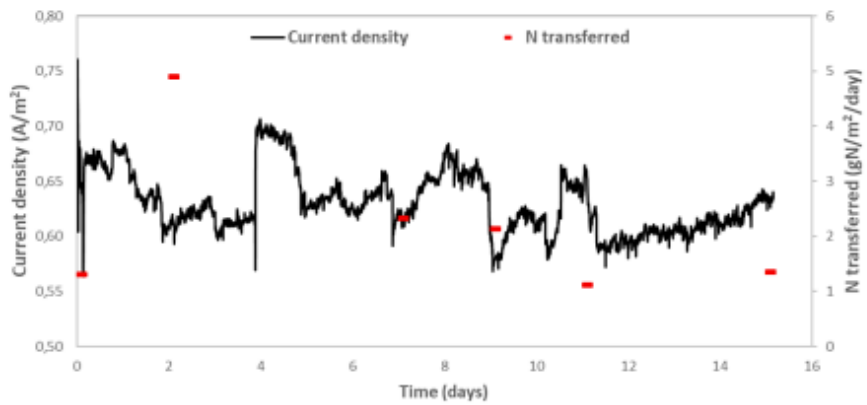


Figure 2. Current density and N transferred in the batch assay of the submerged MEC in pig slurry.

Synthetic solution

With synthetic solution, the maximum current density achieved was 1.69 A/m² and a nitrogen flux across the membrane of 3.2 g/m²/d.

Pig slurry

The maximum nitrogen flux when the MEC was submerged into pig slurry increased to 4.9 g/m²/d, with a maximum current density of 0.76 A/m².

Acknowledgements: This research was funded by the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (PID2020-118830RR-I0). The support of the CERCA Program and of the Consolidated Research Group of Sustainability in Biosystems (ref. 2021 SGR 01568), both from the Generalitat de Catalunya, is also acknowledged.

