

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 684 978**

51 Int. Cl.:

<b>C02F 3/00</b>	(2006.01)
<b>C02F 3/34</b>	(2006.01)
<b>C02F 3/02</b>	(2006.01)
<b>C02F 1/461</b>	(2006.01)
<b>C02F 101/16</b>	(2006.01)
<b>C02F 103/06</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.11.2013 PCT/EP2013/074711**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.06.2014 WO14082989**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.11.2013 E 13795504 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.06.2018 EP 2925679**

54 Título: **Tratamiento bioelectroquímico de agua y aparato**

30 Prioridad:

**28.11.2012 EP 12382471**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**05.10.2018**

73 Titular/es:

**UNIVERSITAT DE GIRONA (100.0%)  
Plaça Sant Domènec, 3 Edifici Les Aligues  
17071 Girona, ES**

72 Inventor/es:

**COLPRIM GALCERÁN, JESÚS;  
BALAGUER CONDOM, MARIA DOLORS;  
PUIG BROCH, SEBASTIÀ y  
POUS I RODRÍGUEZ, NARCÍS**

74 Agente/Representante:

**SUGRAÑES MOLINÉ, Pedro**

Observaciones :

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 684 978 T3**

Aviso:En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Tratamiento bioelectroquímico de agua y aparato

- 5 La presente invención se refiere a métodos y dispositivos para el tratamiento de agua contaminada, por reducción de compuestos oxidados de nitrógeno a gas nitrógeno.

**Estado de la técnica anterior**

- 10 La contaminación del agua es un problema medioambiental en todo el mundo hoy en día. El consumo de agua que contiene altos niveles de nitrato como agua potable puede provocar muchas enfermedades (es decir, un aumento del riesgo de las infecciones del tracto respiratorio y desarrollo de bocio en los niños). La Directiva sobre Nitratos (91/767/EU), la Directiva Marco del Agua (Directiva 2000/60/EC), y la Directiva sobre Aguas Subterráneas (Directiva 2006/118/EC) todas consideran la contaminación por nitratos como una de las principales amenazas para la calidad del agua, que necesita un control urgente e intensivo y políticas sólidas.

- 15 Para eliminar los nitratos del agua, se pueden usar diferentes tecnologías. En la actualidad, la Agencia para la Protección Medioambiental (EPA) solamente considera que el intercambio iónico, la ósmosis inversa y la electrodiálisis inversa son métodos eficaces para la disminución de la concentración de nitrato por debajo de su límite en el agua potable. Estas tecnologías tienen algunos inconvenientes, tales como las altas necesidades de energía y la generación de salmuera residual (nitrato/nitrito se separan del agua, no se eliminan), lo que necesita un tratamiento adicional.

- 20 El agua subterránea contaminada con nitrato/nitrito casi no contiene materia orgánica. Como resultado, el uso de desnitrificación biológica en los sistemas de lodo heterotrófico activado necesita la adición de una fuente de carbono externa produciendo una cantidad de lodo considerable que se debería tratar antes de su eliminación. Por consiguiente, la desnitrificación heterótrofa biológica solamente es adecuada para la eliminación de una concentración relativamente baja de nitratos debido a la necesidad de la relación apropiada de carbono a nitrógeno (C/N). Por lo tanto, se necesitan técnicas complementarias para la obtención de una corriente sin nitrato/nitrito en el agua contaminada.

- 25 La desnitrificación heterótrofa biológica es un método adecuado para tratar el agua residual que contiene nitrato/nitrito, porque el nitrato se transforma en gas nitrógeno inofensivo, con la presencia de un donador de electrones. Las bacterias desnitrificantes son responsables de la desnitrificación biológica y usan nitrato/nitrito como aceptor de electrones durante su proceso respiratorio en lugar de oxígeno en condiciones anóxicas y producen gas N<sub>2</sub> inofensivo mediante la reducción de nitrato/ nitrito a través de tres/cuatro etapas. Sin embargo, la eficacia de la recuperación biológica de aguas residuales con alta concentración de nitrato y baja demanda química de oxígeno (COD) como fuente de carbono es limitada. En estas circunstancias, es indispensable la utilización de una fuente externa como donador de electrones.

- 30 La desnitrificación autótrofa es una solución más sostenible porque el carbono no es necesario, y así no se libera dióxido de carbono, lo que conduce a una mejor bioestabilidad. La desnitrificación autótrofa también se puede conseguir mediante donadores inorgánicos de electrones tales como hidrógeno a través de electrólisis pero necesitando una gran aportación de energía. El cátodo de los sistemas bioelectroquímicos puede llevar a cabo la eliminación autótrofa del nitrato.

- 35 Las células de combustible microbianas (MFC) y la célula de electrólisis microbiana (MEC) son sistemas diferentes que funcionan después de diferentes procedimientos. MFC genera electricidad y MEC usa electricidad para impulsar reacciones.

- 40 Una MFC convierte la energía química, disponible en un sustrato bio-convertible, directamente en electricidad. Para lograr esto, las bacterias se usan como un catalizador para convertir sustratos en electrones. Las bacterias se unen en el ánodo y se convierten en un sustrato como la glucosa, el acetato y las aguas residuales en dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), protones y electrones. En condiciones aeróbicas, las bacterias usan oxígeno o nitrato como aceptor de electrones final para producir agua. Sin embargo, en el ánodo de una MFC, no hay oxígeno presente y es fácilmente aceptable para un aceptor insoluble (electrodo), como el ánodo de una MFC. Debido a la capacidad de transferir electrones a un aceptor de electrones insoluble, podemos usar una MFC para recoger los electrones del metabolismo microbiano. La transferencia de electrones puede ocurrir a través de componentes asociados a la membrana. Los electrones fluyen a través de un circuito eléctrico con una carga o una resistencia al cátodo. La diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo, junto con el flujo de electrones, resulta en la generación de energía eléctrica. Los protones fluyen a través del protón o la membrana de intercambio catiónico al cátodo. En el cátodo, un aceptor de electrones se reduce químicamente. Idealmente, el oxígeno se reduce a agua.

- 45 En una MEC, microbios exoelectrogénicos en el ánodo o un catalizador metálico oxidan la materia orgánica para producir CO<sub>2</sub>, protones y electrones. La electrólisis del agua tiene lugar en condiciones de una baja disponibilidad de materia orgánica. Los electrones viajan del ánodo al cátodo donde reducen los protones de la solución del reactor,

produciendo gas de hidrógeno. Para que la producción de hidrógeno ocurra en el cátodo, se debe agregar un pequeño voltaje al sistema para que la evolución del hidrógeno sea termodinámicamente favorable. Las aplicaciones prácticas de las MEC requerirán el uso de sistemas de electrodos múltiples que operen en condiciones de flujo continuo.

5 El documento WO2012012647 describe una célula de combustible microbiana, en la que el material orgánico se oxida a dióxido de carbono en el ánodo, mientras que el nitrato se reduce en el cátodo. Ambos, ánodo y cátodo están conectados eléctricamente por resistencia eléctrica. Además, el compartimiento anódico y el compartimiento catódico tienen flujos independientes. En este sistema, la eficiencia de eliminación de nitratos depende de los  
10 electrones producidos en el compartimiento anódico. A bajas relaciones C/N, se puede oxidar la baja cantidad de carbono (materia orgánica) y se producirá una baja cantidad de electrones y protones. El documento EP2000000 describe una célula de combustible microbiana, construcción para la generación de energía eléctrica, en la que tanto el electrodo anódico como la cámara catódica se sumergen en un entorno anaeróbico para generar energía eléctrica. En el que los microorganismos en el ambiente anaeróbico oxidan el material orgánico o inorgánico  
15 reducido, produciendo así una pluralidad de electrones.

Ninguno de los documentos de la técnica anterior mencionados anteriormente describe un método en el que se controla el potencial catódico, en estos documentos el potencial catódico se establece mediante la operación del ánodo.

20 La publicación "Biocathodic Nitrous Oxide Removal in Bioelectrochemical Systems" (Joachim Desloover et al., Environmental Science & Technology, vol. 45, n.º 24, 15 diciembre 2011) describe (ver Lote E) una célula de electrólisis microbiana con un cátodo y un ánodo compartimentados en donde se fija un potencial catódico. Durante la configuración de la célula, cada compartimento se llena individualmente y se vacía de forma continua, el sistema funciona entonces como una célula de combustible microbiana (resistencia fija y flujo de electrones dependiente de la oxidación del acetato en el compartimento del ánodo).  
25

Sin embargo, los métodos bioelectroquímicos conocidos en la técnica no autorregulan las variaciones de la concentración de nitrato en el agua contaminada. Así, el consumo energético en los procedimientos bioelectroquímicos convencionales no se optimiza.  
30

Por consiguiente, existe una necesidad de mejores métodos y sistemas que puedan eliminar de forma eficaz y de forma económica los compuestos oxidados de nitrógeno de las corrientes de agua con las emisiones mínimas de gases de efecto invernadero (gas de óxido nitroso: N<sub>2</sub>O).  
35

### Sumario de la invención

La presente invención proporciona sistemas y métodos de células de electrólisis microbianos mejorados para la eliminación de los compuestos oxidados de nitrógeno de las corrientes de agua, preferentemente agua subterránea y aguas residuales.  
40

En particular, según un primer aspecto, la presente invención proporciona un método para el tratamiento de agua que contiene compuestos oxidados de nitrógeno como se menciona en la reivindicación 1 adjunta. En un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un sistema de célula de electrólisis microbiana (MEC) especialmente diseñado para el tratamiento de agua que contiene compuestos nitrogenados oxidados, como se menciona en la reivindicación 10 adjunta.  
45

### Breve descripción de los dibujos

50 Figura 1: Vista esquemática del sistema de célula de electrólisis microbiana (MEC) de la presente invención. Leyenda: Bomba para alimentar el cátodo de la MEC 1, bomba para homogeneizar el cátodo de la MEC 2, electrodo de referencia 3, compartimento del cátodo 4, electrodo de trabajo 5, membrana de intercambio catiónico 6, compartimento del ánodo 7, electrodo de medición 8, bomba para homogeneizar el ánodo de la MEC 9, potencióstato 10, panel de control 11 y MEC 12.  
55

Figura 2. A) Relación entre el nitrato eliminado de las aguas residuales a diferentes potenciales del cátodo. Las barras de error representan desviaciones estándar de muestras repetidas (n = 3). B) Porcentajes de compuestos de nitrógeno en el efluente respecto al nitrato eliminado a diferentes potenciales del cátodo.

### Exposición detallada de la invención

60 El sistema célula de electrólisis microbiana (MEC) según la presente invención (véase la figura 1) comprende los compartimentos de un ánodo 7 y de un cátodo 4 colocados en lados opuestos de una cámara. Los electrodos de trabajo 5 y de referencia 3 están colocados en el compartimento del cátodo. El contraelectrodo 8 está colocado en el compartimento del ánodo. El electrodo de trabajo 5 comprende bacterias unidas al mismo capaces de reducir los compuestos oxidados de nitrógeno. Una membrana de intercambio catiónico 6 está colocada entre los  
65

compartimentos del ánodo y el cátodo, y un potencióstato 10, conectado operativamente al electrodo de trabajo 5, el electrodo de referencia 3 y el electrodo de medición 8, que equilibra el potencial del cátodo en un intervalo comprendido entre -0,20 y 0,0 V frente al Electrodo Normal de Hidrógeno (SHE).

5 El agua contaminada con compuestos oxidados de nitrógeno se alimenta de forma continua en el compartimento del cátodo 4 usando una bomba 1. El efluente del cátodo se dirige al compartimento del ánodo 7, en el cual finaliza el tratamiento. Se colocó en cada compartimento un bucle de recirculación interna (2 y 9) para mantener las condiciones de buena mezcla y evitar gradientes de concentración. El potencióstato 10 regula el funcionamiento del sistema usando tres electrodos (contraelectrodo, referencia y trabajo). Finalmente, un panel de control 11 supervisa y controla el funcionamiento del tratamiento.

10 El panel de control 11 se puede usar para encender y apagar el sistema después de un periodo de tiempo predeterminado, controlar el potencial anódico, el potencial catódico, el potencial de la pila, la corriente y/o las medidas de sondas en línea (es decir la temperatura, el pH, la conductividad, el oxígeno disuelto del sistema), medidas de la eliminación del nitrógeno oxidado.

15 Como se ha mencionado anteriormente, el sistema electroquímico es una pila de tres electrodos, que comprende un electrodo de referencia, un contraelectrodo (o auxiliar) y un electrodo de trabajo. Un electrodo de referencia es un electrodo que tiene un potencial del electrodo estable y bien conocido.

20 El electrodo normal de hidrógeno (abreviado SHE), es un electrodo redox en el cual se calcula que su potencial del electrodo absoluto es  $4,44 \pm 0,02$  V a 25 °C, pero para formar una base para la comparación con todas las otras reacciones de electrodo, se manifiesta que el potencial del electrodo normal de hidrógeno ( $E^0$ ) es cero en todas las temperaturas. Los potenciales de cualquier otro electrodo se comparan con el del electrodo normal de hidrógeno a la misma temperatura.

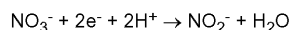
25 El electrodo de trabajo es el electrodo en un sistema electroquímico en el cual se está produciendo la reacción de interés.

30 El contraelectrodo, también llamado a menudo electrodo auxiliar, es un electrodo usado en una pila electroquímica de tres electrodos en la que se espera que fluya una corriente eléctrica. El electrodo auxiliar es distinto del electrodo de referencia, que establece el potencial eléctrico frente al que se pueden medir otros potenciales, y el electrodo de trabajo, en el cual tiene lugar la reacción de la pila.

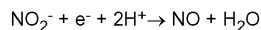
35 Cuando se usa una pila de tres electrodos para llevar a cabo la química electroanalítica, el electrodo auxiliar, junto con el electrodo de trabajo, proporciona un circuito sobre el que se aplica o se mide la corriente. Aquí, el potencial del electrodo auxiliar normalmente no se mide y se ajusta para equilibrar la reacción que se produce en el electrodo de trabajo. Esta configuración permite que se mida el potencial del electrodo de trabajo frente a un electrodo de referencia conocido sin comprometer la estabilidad de dicho electrodo de referencia mediante el paso de una corriente a través de él.

40 El agua contaminada con compuestos oxidados de nitrógeno (es decir nitrato, nitrito y óxido nítrico) se reduce en el compartimento del cátodo. La desnitrificación del nitrato a nitrito es la primera de cuatro etapas de reducción (reacciones 1-4, potenciales normales expresados frente al electrodo normal de hidrógeno (SHE)) hacia el gas nitrógeno ( $N_2$ ) usando 5 moles de electrones por mol de nitrógeno. Las reacciones de reducción en el cátodo son las siguientes:

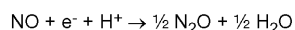
## ES 2 684 978 T3



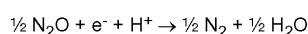
$$E^\circ = +0,433 \text{ V frente a SHE (1)}$$



$$E^\circ = +0,350 \text{ V frente a SHE (2)}$$



$$E^\circ = +1,175 \text{ V frente a SHE (3)}$$



$$E^\circ = +1,355 \text{ V frente a SHE (4)}$$

5 Las etapas de reducción se catalizan mediante bacterias autótrofas capaces de reducir los compuestos oxidados de nitrógeno unidos al electrodo de trabajo 5. Las condiciones de operación aplicadas influyen en la capacidad del tratamiento. El potencióstato regula el flujo de electrones al cátodo y por consiguiente, la velocidad de eliminación. El punto clave es la identificación de la cantidad de electrones necesarios para reducir todo el nitrato/nitrito/óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) a gas dinitrógeno ( $\text{N}_2$ ).

10 De acuerdo con el método de la presente invención, como el potencial del cátodo se fija a valores más bajos, la diferencia entre el potencial del electrodo del cátodo y el potencial del par redox del cátodo (reducciones secuenciales desde  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{N}_2$ ) se agranda. Cuanto mayor es la diferencia entre el potencial del electrodo del cátodo y el potencial del par redox, mayor es el flujo de electrones entre ellos para alcanzar el equilibrio potencial. Como este flujo de electrones proviene de donde las bacterias obtienen su energía, cuanto mayor sea el flujo de electrones, mayor será la energía disponible para las bacterias. Por lo tanto, se pueden reducir más nitratos. Sin embargo, un mayor potencial de cátodo negativo no da como resultado una mayor reducción de nitrato al  $\text{N}_2$  deseado. La población de bacterias es inestable a potenciales más altos o más bajos que los propuestos en este estudio.

20 La modificación del potencial del cátodo no solo da como resultado un cambio en el rendimiento de la tasa de eliminación de nitratos, sino que también modifica la composición de los productos de reducción de nitratos ( $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ). Mediante el control del potencial del cátodo dentro del rango reivindicado, la reducción de nitrato se movió de la producción de productos intermedios como  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{N}_2\text{O}$ , para producir el producto final deseado,  $\text{N}_2$ .

25 Según una realización de la presente invención, el potencióstato controla el potencial del cátodo en un intervalo comprendido entre -0,18 a -0,02 V frente al electrodo normal de hidrógeno (SHE); más preferentemente el potencióstato controla el potencial del cátodo en un intervalo comprendido entre -0,16 a -0,06 V frente al SHE; siendo particularmente preferente en el cual el potencióstato fija el potencial del cátodo a -0,10 V frente al SHE. Según una realización particular de la presente invención, el potencióstato controla el potencial del cátodo en un intervalo comprendido entre -0,220 y 0,0 V frente a SHE; preferiblemente de -0,215 a -0,06 V frente a SHE; más  
30 preferiblemente de -0,210 a -0,100 V frente a SHE.

35 Se ha observado que con el método de la presente invención, entre -103 y -203 mV frente a SHE, la calidad del agua potable se logró en términos de nitratos y nitritos de acuerdo con la Organización Mundial de la Salud. A -123 mV frente a SHE se produjo la reducción más alta de nitratos a  $\text{N}_2$  (93,9%), con un costo operacional similar al de las tecnologías convencionales ( $0,68 \cdot 10^{-2}$  kWh/gN- $\text{NO}_3^-$  eliminado). Por lo tanto, el potencial del cátodo influyó en la reducción de nitratos pero el donador de electrodos del ánodo no lo hizo. Por lo tanto, es particularmente preferido cuando el potencióstato controla el potencial del cátodo en el intervalo comprendido entre -0,103 y -0,203 V frente a SHE, siendo el más preferido cuando el potencióstato fija el potencial del cátodo a -0,123 V frente a SHE.

40 En consecuencia, el agua contaminada con nitrato se puede tratar con éxito en el MEC de la invención a un costo competitivo.

45 A través del control del potencial del cátodo, el potencióstato dosifica los electrones necesarios para la aplicación de corriente al sistema. Así, el sistema 12 es capaz de adaptarse a la dinámica del agua. Si la concentración de los compuestos oxidados de nitrógeno en agua aumenta, el potencióstato aplicaría alta corriente para encontrar el

potencial óptimo del cátodo, y viceversa.

Por lo tanto, según una realización del método de la presente invención, cuando se produce una variación en la concentración de los compuestos oxidados de nitrógeno o en la conductividad y en el pH del agua, entonces el potencióstato varía la corriente aplicada para encontrar el potencial fijado del cátodo.

El ánodo se alimenta con el efluente del compartimento del cátodo. En este compartimento se produce una reacción de oxidación del agua a gas oxígeno. Por lo tanto, no se debe añadir al agua contaminada ningún sustrato (tal como acetato o materia orgánica) como un donador de electrones.

Así, el método de la presente invención es particularmente útil para la eliminación de los compuestos oxidados de nitrógeno del agua mediante reducción catalizada por bacterias a gas nitrógeno, en aguas subterráneas o en aguas residuales contaminadas de origen industrial o municipal.

Según una realización, el método de la presente invención se aplica a agua contaminada con compuestos oxidados de nitrógeno con una baja relación de C:N, preferentemente en agua subterránea o en agua residual industrial o municipal contaminada con una baja relación de C:N, estando dicha baja relación de C:N preferentemente entre 0-6 p/p. En una realización particular preferente, el método de la presente invención se aplica a agua subterránea o agua residual industrial o municipal contaminada con una relación de C:N entre 0-3 p/p.

Según una realización de la presente invención, el método se aplica a agua contaminada con compuestos oxidados de nitrógeno, en el cual el agua contaminada contiene una concentración media de nitrógeno comprendida 2 mg de  $\text{N-NO}_3\text{-L}^{-1}$  a 200,0 mg de  $\text{N-NO}_3\text{-L}^{-1}$ , comprendido preferentemente de 2 mg de  $\text{N-NO}_3\text{-L}^{-1}$  a 50 de  $\text{N-NO}_3\text{-L}^{-1}$ , incluso más preferentemente de 5,0 a 40,0 mg de  $\text{N-NO}_3\text{-L}^{-1}$ .

Una de las ventajas del método de la presente invención, es el corto tiempo de retención hidráulica (TRH) de la alimentación de agua contaminada (también denominado influente del cátodo), es decir el agua contaminada que se introduce en el compartimento del cátodo. El TRH es una medida de la duración media del tiempo que el influente del cátodo permanece en el compartimento del cátodo. Por lo tanto, el TRH es el volumen neto del compartimento dividido entre el caudal del influente:

#### **TRH= Volumen del compartimento/caudal influente**

Cuando se usa Volumen con Unidades del SI, se encuentra en  $[\text{m}^3]$  y el caudal Influyente se encuentra en  $[\text{m}^3/\text{h}]$ . El TRH normalmente se expresa en horas. Según una realización de la presente invención, el TRH está comprendido entre 30 minutos y 12 h, preferentemente entre 1 y 6 h, siendo particularmente preferente el comprendido entre 1 y 4 h. Este TRH es suficiente para conseguir una eficacia en el rendimiento de la eliminación de los compuestos de nitrógeno oxidados comprendida entre un 60 y un 100 %, comprendida preferentemente entre un 75 y un 98%.

Los materiales del electrodo deben ser conductores, biocompatibles, y químicamente estables en la solución del reactor. Se pueden usar los ánodos metálicos que consisten en malla de acero inoxidable no corrosiva. El material para electrodo más versátil es el carbono, disponible como placas, varillas, o gránulos de grafito compacto, como material fibroso (fieltro, tela, papel, fibras, espuma), y como carbono vítreo. Mientras que la elección del material del cátodo afecta en gran medida al rendimiento. La fibra de carbono y de grafito granular son relativamente baratas, fáciles de manejar, y tienen un área superficial definida.

Según una realización de la presente invención, los electrodos se pueden construir a partir del mismo o de diferente material; estando compuestos el ánodo y el cátodo de uno o más materiales que incluyen pero no se limitan a carbono, malla de acero inoxidable y las mezclas de los mismos; en la que el carbono se selecciona entre:

- carbono en forma de placas, varillas y gránulos de grafito;
- carbono en forma de material fibroso seleccionado entre fieltro, tela, papel, fibras, y espuma; y
- carbono en forma de carbono vítreo.

Según una realización, uno o más de los materiales del electrodo comprenden un soporte sólido (por ejemplo, grafito) recubierto en al menos un lado con un material conductor, tal como material de carbono o de acero inoxidable.

Según una realización preferente, los electrodos se construyen a partir de diferentes materiales. Más preferentemente, el ánodo es de acero inoxidable o de material de carbono, mientras que el cátodo se selecciona entre fibra de carbono y grafito granular.

Como se ha mencionado anteriormente, una membrana de intercambio iónico se coloca entre los compartimentos del ánodo y el cátodo. Las membranas de intercambio iónico adecuadas para la separación de los compartimentos del cátodo y del ánodo en un sistema bioelectroquímico se conocen en la técnica.

Según una realización de la presente invención, la membrana de intercambio iónico (6) es una membrana de intercambio catiónico. Los ejemplos no limitantes de las membranas de intercambio catiónico son Nafion N117 (Dupont Co., Estados Unidos de América) y Ultrex CMI-7000 (Membranes International Incorp., Glen Rock, NJ, Estados Unidos de América). Alternativamente, también se puede usar una membrana de intercambio de protones.

5 El espesor, la longitud y la anchura de los electrodos, de la membrana, y de los compartimentos puede ser cualquier espesor, longitud y anchura adecuados, que oscilan desde varios centímetros a varios metros, para tratar de volúmenes pequeños a grandes volúmenes de agua.

10 En el sistema MEC según la presente invención, el electrodo de trabajo 5 comprende bacterias capaces de catalizar la reducción de los compuestos oxidados de nitrógeno unidos al mismo, es decir bacterias desnitrificantes. Por lo tanto, el sistema según la presente invención comprende un electrodo de trabajo 5 que tiene al menos una superficie sobre la que están presentes bacterias desnitrificantes. Las bacterias desnitrificantes se definen únicamente por su capacidad facultativa para desnitrificar. Los organismos desnitrificantes pertenecen a varios grupos taxonómicos y a  
15 varios grupos fisiológicos tales como litótrofos, organótrofos, y fotótrofos. Las bacterias desnitrificantes son comunes entre las clases alfa y beta gram-negativa de las Proteobacterias, tales como Pseudomonas, Alcaligenes, Paracoccus, y Tiobacillus. Algunas bacterias gram-positivas son desnitrificantes tales como Bacillus, y unas pocas Archaea halófilicas como Halobacterium. Así, la desnitrificación no es específica para las bacterias de cualquiera de los grupos filogenéticos; el rasgo se encuentra en aproximadamente 50 géneros, principalmente en el  
20 Proteobacteria, aunque también han mostrado actividad desnitrificante las bacterias que pertenecen a Firmicutes phylum.

Por lo tanto, según una realización de la presente invención, se pueden usar una diversidad de bacterias desnitrificantes capaces de catalizar la reducción de los compuestos oxidados de nitrógeno en el cátodo, que  
25 incluyen pero no se limitan a las bacterias del phylum Firmicutes y Proteobacteriae, más preferentemente a las bacterias desnitrificantes de las de las clases Clostridia, Alphaproteobacteria, betaproteobacteria, gammaproteobacteria o deltaproteobacteria, más preferentemente a las bacterias desnitrificantes de las familias Geobacteraceae, Hydrogenophilaceae, Methylobacteriaceae, Rodocyclaceae, Comamonadaceae, Xanthomonadaceae, Bradyrhizobiaceae, Enterobacteriaceae o Phyllobacteriaceae. Siendo incluso más preferentes aquellas bacterias desnitrificantes del género Clostridium, Geobacter, Hydrogenophiale, Comamonas, Xanthomonas, Oligotropha o Escherichia.

Según una realización particular, el sistema MEC usa una comunidad de bacterias desnitrificantes que comprenden betaproteobacterium Thiobacillus denitrificans, alphaproteobacterium Methylobacterium nodulans, Polaromonas naphthalenivorans, Dechlorosoma suillum, Sinorhizobium fredii, Dechlorosomonas sp., Thauera sp., Cupriavidus pauculus, Paracoccus denitrificans, Polymorphum gilvum, Rhodanobacter, Sinorhizobium fredii, Rhodopseudomonas palustris, Mesorhizobium sp. 4FB11 y Oligotropha carboxidovorans.

40 Cualquier cepa particular conocida de las especies desnitrificantes que se han mencionado anteriormente, que también muestre actividad desnitrificante, es útil para su uso en el sistema MEC de la presente invención.

Según una realización de la presente invención, la composición de la comunidad desnitrificadora puede comprender bacterias desnitrificantes de una o más especies diferentes.

45 El sistema MEC típico es un sistema de dos cámaras, que consiste en compartimentos tanto de ánodo como de cátodo separados por una membrana permeable de forma selectiva. Sin embargo, según algunas realizaciones de la presente invención, el sistema MEC incluye una pluralidad de módulos de reacción, comprendiendo cada uno los compartimentos del ánodo y el cátodo como se define en el presente documento. La pluralidad de módulos de  
50 reacción se puede colocar en una sucesión vertical (por ejemplo, pila) u horizontal (por ejemplo, lado a lado).

El sistema MEC según la presente invención se configura para alimentar el compartimento del cátodo con agua contaminada con compuestos oxidados de nitrógeno, y en el cual el efluente del cátodo alimenta el compartimento del ánodo.

55 Una configuración ejemplar del sistema MEC según la presente invención se representa mediante una cámara en la que dos compartimentos diferenciados se separan mediante una membrana catiónica. El agua contaminada se introduce en uno de los compartimentos (compartimento del cátodo, 4) usando una bomba 1. El efluente del cátodo se dirige al compartimento del ánodo 7, por circulación directa o usando una bomba extra. Dos circuitos de recirculación interna (2 y 9) se colocan en cada compartimento para mantener las condiciones de buena mezcla y  
60 evitar gradientes de concentración.

Durante toda la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y las variaciones de la palabra, no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes, o etapas. Además, la palabra "comprende" incluye el caso de "que consiste en". Los objetos, ventajas y características adicionales de la presente invención serán obvios para los expertos en la materia después del examen de la descripción o se pueden aprender mediante la práctica de la presente invención. Los ejemplos y los dibujos siguientes se proporcionan a modo de ilustración, y  
65

no se pretende que sean limitantes de la presente invención. Los signos de referencia relacionados con los dibujos y colocados entre paréntesis en una reivindicación, son únicamente para tratar de aumentar la inteligibilidad de la reivindicación, y no se deberán interpretar como limitantes del alcance de la reivindicación. Además, la presente invención abarca todas las posibles combinaciones de las realizaciones particulares y preferentes que se han descrito en el presente documento.

La invención se define mediante las reivindicaciones adjuntas.

## Ejemplos

### Ejemplo 1.

Se trató agua subterránea contaminada con nitrato (concentración media de nitrógeno de  $31,3 \text{ mg N-NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ ) de la localidad de Navata (Gerona, N.E. de España) en el cátodo del sistema MEC. El MEC se inóculo con efluente de una MFC previa que se usó para tratar acetato de alta conductividad y aguas residuales enriquecidas con nitrito. El inóculo inicial provino de una planta para el tratamiento de aguas residuales urbanas que tratan biológicamente la materia orgánica y el nitrógeno del agua residual. Una vez que el sistema MEC alcanzó el estado estacionario, se llevaron a cabo una serie de experimentos para determinar las condiciones de funcionamiento para el tratamiento de agua contaminada. Las principales características de los ensayos se muestran en la Tabla 1. Después de al menos tres veces el tiempo de retención hidráulica del cátodo (TRH), se analizaron las concentraciones del influente y del efluente y se midió el potencial del cátodo. Se tomaron muestras durante tres días consecutivos. Los resultados de estos ensayos se expresaron como el valor medio más la desviación estándar de las medidas.

La identificación de las bacterias dominantes se llevó a cabo usando un procedimiento de estudio de PCR-DGGE. Las muestras del cátodo de MEC comprendían una comunidad bacteriana relativamente simple. La estructura de la comunidad de las bacterias desnitrificantes estaba compuesta por betaproteobacterium Thiobacillus denitrificans, alphaproteobacterium Methylobacterium nodulans, Polaromonas naphthalenivorans, Dechlorosoma suillum, Sinorhizobium fredii, Dechlorosomonas sp., Thauera sp., Cupriavidus pauculus, Paracoccus denitrificans, Polymorphum gilvum, Rhodanobacter, Sinorhizobium fredii, Rhodopseudomonas palustris, Mesorhizobium sp. 4FB11 y Oligotropha carboxidovorans.

Tabla 1. Comparación de los resultados de los experimentos en funcionamiento continuo a diferentes potenciales del cátodo aplicados con respecto al experimento de control y al funcionamiento normal sin el uso de un potenciostato, es decir, ningún sistema controlado (estado estacionario), n.d. no detectado.

Tabla 1.

Exp.	Potencial del cátodo (V respecto a SHE)	Flujo del cátodo ( $\text{L} \cdot \text{d}^{-1}$ )	$\text{NO}_3^-$ Eliminado ( $\text{mg N-NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ )	$\text{NO}_2^-$ efluente ( $\text{mg N-NO}_2^- \cdot \text{L}^{-1}$ )	$\text{N}_2\text{O}$ efluente ( $\text{mg N-N}_2\text{O} \cdot \text{L}^{-1}$ reactor)	gas $\text{N}_2$ efluente ( $\text{mg N-N}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ reactor)	Eficacia de eliminación (%)
Estado estacionario	-0,02	1,26	21,03 $\pm$ 2,52	0,64 $\pm$ 1,38	10,64	9,98	62 $\pm$ 21
Ensayo 1 (comparativo)	0,02	1,33	20,51 $\pm$ 0,62	1,24 $\pm$ 0,05	16,41	4,10	58 $\pm$ 22
Ensayo 2 (comparativo)	0,20	1,33	16,39 $\pm$ 0,19	1,46 $\pm$ 0,17	15,09	1,31	45 $\pm$ 18
Ensayo 3 (comparativo)	0,40	1,33	14,17 $\pm$ 0,46	1,65 $\pm$ 0,17	12,62	1,73	42 $\pm$ 16
Ensayo 4 (comparativo)	0,60	1,27	10,90 $\pm$ 0,85	1,31 $\pm$ 0,25	8,59	2,32	35 $\pm$ 12
Ensayo 5	-0,10	1,27	23,88 $\pm$ 0,99	0,13 $\pm$ 0,23	6,09	16,78	80 $\pm$ 23
Ensayo 6	-0,122	1,26	18,61	0,00	0	18,6	70
Ensayo 7	-0,114	1,26	20,8	0,10	0	20,7	70
Ensayo 8	-0,123	1,26	27,2	0,24	0	26,7	95
Ensayo 9	-0,203	1,26	28,91	0,00	6,29	22,65	86
Control	+0,28	1,26	2,68	n.d.	2,68	n.d.	10

El tratamiento con el sistema MEC del agua residual contaminada con nitrato se llevó a cabo durante 103 días. Una vez que el proceso alcanzó el estado estacionario, la eliminación de nitrógeno fue  $21,03 \pm 2,52 \text{ mg N-NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$  (eficacia de eliminación de un  $48 \pm 14\%$ ). Casi la misma cantidad de óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) y gas dinitrógeno ( $\text{N}_2$ ) se produjo durante la reducción de nitrato (Tabla 1). La concentración de nitrito del efluente fue superior a los patrones ( $< 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  de  $\text{N-NO}_2^-$ ) para el agua potable. Además, más de un 50% del nitrato eliminado se convirtió en óxido nitroso. Este resultado confirmó que la reducción de nitrato no fue completa. Para mejorar su rendimiento en términos de eficacia de eliminación de nitrógeno, se llevaron a cabo diferentes ensayos por triplicado modificando el



potencial del cátodo de -0,2 a 0,6 V frente al SHE (Figura 2). La eliminación de nitrato aumentó de forma lineal disminuyendo los potenciales del cátodo. Se eliminaron  $10,90 \pm 0,85 \text{ mg N-NO}_3\text{-L}^{-1}$  (eficacia de eliminación de un 35%) en el potencial del cátodo más alto de 0,60 V frente al SHE en comparación con los  $23,88 \pm 0,99 \text{ mg N-NO}_3\text{-L}^{-1}$  (eficacia de eliminación de un 80%) que se eliminaron en el potencial del cátodo de -0,10 V frente al SHE. En el potencial más bajo la energía disponible para los electrotrófos (como la diferencia entre el potencial teórico y el experimental para la reducción de nitrato) aumentó. Estos rendimientos diferentes influyeron en los compuestos de nitrógeno en el efluente. Las concentraciones de nitrito del efluente siempre estuvieron por debajo de  $2 \text{ mg N-NO}_2\text{-L}^{-1}$  (Tabla 1). La primera etapa de reducción fue casi completa. Las concentraciones de óxido nitroso y de dinitrógeno gas estuvieron más influidas por el potencial del cátodo.

Se obtienen resultados similares usando una comunidad de bacterias desnitrificantes que comprende especies de bacterias desnitrificantes diferentes a las comprendidas en la comunidad del ejemplo 1.

Ejemplo 2.

El siguiente ejemplo muestra los resultados obtenidos cuando se incrementó el flujo diario de agua contaminada (doble), manteniendo el potencial catódico a -0,1 V frente al SHE. El aumento del flujo diario implica el aumento de la concentración de nitrógeno influente.

La Tabla 2 muestra los resultados de los experimentos en funcionamiento continuo aumentando el flujo diario y manteniendo el potencial catódico.

Tabla 2.

Potencial catódico (V respecto a SHE)	Flujo diario (L/d)	Nitrógeno influente ( $\text{mg N}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Nitrógeno efluente ( $\text{mg NL}^{-1}$ )	Corriente aplicada ( $\text{A/m}^3$ )
-0,1	1,26	28,9	10,3	21,1
-0,1	2,67	31,6	10,9	45,1

Así, en vista de los resultados obtenidos, mientras que se mantenga el potencial catódico a -0,1 V frente al SHE, y se duplique la carga de nitrógeno a tratar, la calidad del agua en la salida es similar. Para satisfacer las necesidades del potencióstato el tratamiento debe aumentar el número de electrones en el sistema para la reducción de los compuestos de nitrógeno y por lo tanto, la intensidad aplicada se duplica de 21,1 a  $45,1 \text{ A/m}^3$ .

## REIVINDICACIONES

1. Un método para el tratamiento de agua que contiene compuestos oxidados de nitrógeno que comprende las etapas de:
- 5 a) proporcionar un sistema de célula de electrólisis microbiana que comprende el compartimento de un ánodo (7) y el compartimento de un cátodo (4) colocados en lados opuestos de una cámara; un electrodo de trabajo (5) y un electrodo de referencia (3) colocado en el compartimento del cátodo; un contraelectrodo (8) colocado en el compartimento del ánodo; una membrana de intercambio iónico (6) colocada entre los compartimentos del ánodo y del cátodo; y un potencióstato (10), supervisado y controlado por un panel de control (11), conectado operativamente al electrodo de trabajo, el electrodo de referencia y el contraelectrodo, de modo que controla el potencial del cátodo en un rango de -0,215 a -0,06 V respecto al Electrodo Normal de Hidrógeno (SHE) ; el sistema comprende además bacterias capaces de reducir los compuestos de nitrógeno oxidados unidos al electrodo de trabajo (5);
- 10 b) alimentación de manera continua del compartimento del cátodo con un influente de agua contaminada con compuestos oxidados de nitrógeno; de este modo los compuestos oxidados de nitrógeno se reducen a gas nitrógeno catalizados por bacterias en el sistema de célula de electrólisis microbiana mediante la bacteria unida al electrodo de trabajo mientras que el potencial del cátodo se mantiene en el intervalo de -0,215 y -0,06 V respecto a SHE; seguido de
- 15 c) paso de manera continua del efluente del compartimento del cátodo al compartimento del ánodo en el cual se produce una reacción de oxidación de agua a gas oxígeno; y
- 20 d) descarga de manera continua del agua tratada como un efluente del compartimento de ánodo, comprendiendo además el método recircular el agua del cátodo y de los compartimentos de ánodo mediante bucles internos respectivos (2, 9) colocados uno en cada compartimento.
- 25 2. El método según la reivindicación 1, en el que la TRH del agua contaminada en el compartimento del cátodo está comprendida entre 30 minutos y 12 h.
- 30 3. El método según la reivindicación 2, en el que la TRH del agua contaminada en el compartimento del cátodo está comprendida entre 1 y 6 h.
4. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que el potencióstato fija el potencial del cátodo en un intervalo comprendido entre -0,210 y -0,100 V frente a SHE.
- 35 5. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el cual los electrodos están compuestos de uno o más materiales seleccionados entre el grupo que consiste en carbono, malla de acero inoxidable y mezclas de los mismos; en el cual el carbono se selecciona entre:
- 40 - carbono en forma de placas, varillas y gránulos de grafito;  
- carbono en forma de material fibroso seleccionado entre fieltro, tejido, papel, fibras, y espuma, y  
- carbono en forma de carbono vítreo.
- 45 6. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el cual el material del ánodo es de acero inoxidable y el material del cátodo se selecciona entre fibra de carbono y grafito granular.
7. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el cual la membrana de intercambio iónico (6) es una membrana de intercambio catiónico.
- 50 8. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el cual el tiempo de retención de la alimentación de agua contaminada en el compartimento del cátodo se compone de 1 y 4 h.
- 55 9. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el cual cuando se produce una variación en la concentración de los compuestos oxidados de nitrógeno en el agua, entonces el potencióstato varía la corriente aplicada para encontrar el potencial de control del cátodo.
- 60 10. Un sistema de célula de electrólisis microbiana especialmente diseñado para el tratamiento de agua que contiene compuestos oxidados de nitrógeno a partir del agua mediante reducción catalizada por bacterias, que comprende un compartimento de un ánodo (7) y un compartimento de un cátodo (4) colocados en lados opuestos de una cámara; un electrodo de trabajo (5) y un electrodo de referencia (3) colocados en el compartimento del cátodo; un contraelectrodo (8) colocado en el compartimento del ánodo; una membrana de intercambio iónico (6) colocada entre los compartimentos del ánodo y del cátodo; un potencióstato (10) conectado operativamente al electrodo de trabajo (5), el electrodo de referencia (3) y el contraelectrodo (8); y un panel de control (11) que controla el potencióstato para fijar el potencial del cátodo en un rango de -0.215 a -0.06 V frente al Electrodo Normal de Hidrógeno (SHE); comprendiendo el sistema además bacterias capaces de reducir los compuestos de nitrógeno oxidados unidos al electrodo de trabajo (5), **caracterizándose por que** el sistema en los compartimentos de ánodo y de cátodo están conectados de manera que el efluente del compartimento de cátodo se alimenta al compartimento
- 65

anódico, y **por que** además incorpora un circuito interno de recirculación (2, 9) en cada compartimiento (4, 7).

5 11. El sistema de célula de electrólisis microbiana según la reivindicación 10, en el cual los electrodos están compuestos de uno o más materiales seleccionados entre el grupo que consiste en carbono, malla de acero inoxidable y mezclas de los mismos; en el cual el carbono se selecciona entre:

- carbono en forma de placas, varillas y gránulos de grafito;
- carbono en forma de material fibroso seleccionado entre fieltro, tela, papel, fibras, y espuma, y
- carbono en forma de carbón vítreo.

10 12. El sistema de célula de electrólisis microbiana según una cualquiera de las reivindicaciones 10 u 11, en el cual el material del ánodo es de acero inoxidable y el material del cátodo se selecciona entre fibra de carbono y grafito granular.

15 13. El sistema de célula de electrólisis microbiana según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en el cual la membrana de intercambio iónico (6) es una membrana de intercambio catiónico.

FIG 1

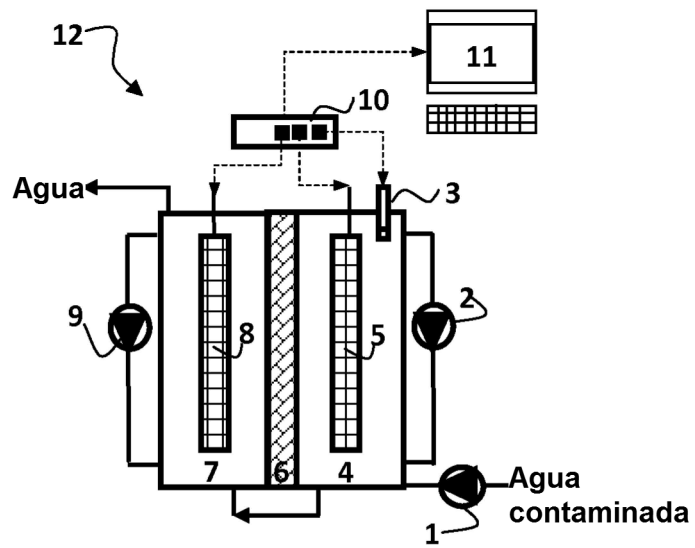


FIG 2

