

Tratamiento y valorización de aguas residuales mediante microalgas

*Autores: Silvia Bolado, Judit Martín, Raquel Lebrero, Sara Pérez, Dimas García, David Marín, Ana Lorenzo, Pedro A. García y Raúl Muñoz**

¹ Dpto. Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente. Universidad de Valladolid. Calle Doctor Mergelina, s/n. C.P. 47011– Valladolid. Valladolid.

e-mail del autor principal : mutora@iq.uva.es

Resumen

La investigación en procesos biológicos convencionales de tratamiento de aguas residuales ha evolucionado en la última década hacia el desarrollo de sistemas compactos con mayores consumos energéticos (p.ej. biorreactores aerobios de membrana) o que conllevan una pérdida de los nutrientes presentes en el agua residual (p.ej. annamox). El reciente interés a nivel mundial en el cultivo de microalgas con fines energéticos, unido a la necesidad de disponer de tecnologías de tratamiento de aguas residuales medioambientalmente más sostenibles, ha hecho de los procesos de tratamiento de aguas residuales mediante microalgas una alternativa prometedora desde el punto de vista económico y ambiental frente a sus homólogos aerobios y anaerobios. El oxígeno producido fotosintéticamente por las microalgas es utilizado para la oxidación de la materia orgánica y el NH_4^+ (con el consiguiente ahorro en costes de aireación), mientras que el crecimiento autotrófico y heterotrófico de biomasa algal y bacteriana conlleva mayores recuperaciones de nutrientes. El grupo de Tecnología Ambiental de la Universidad de Valladolid cuenta con 15 años de experiencia en el tratamiento de aguas domésticas, industriales y ganaderas mediante fotobiorreactores abiertos y cerrados de algas y bacterias. El acoplamiento del proceso de depuración con el *upgrading* de biogás o la captura de CO_2 de gases de combustión y la optimización de procesos de nitrificación-desnitrificación han permitido incrementar el rango de aplicación de esta tecnología. La biomasa algal residual producida constituye una materia prima valiosa para la producción de bioenergía en forma de alcoholes o biogás, alimentación animal, biofertilizantes u otros productos de valor añadido. El grupo ha aplicado su *know-how* en valorización de biomasa lignocelulósica y fangos mediante pretratamientos físico-químicos y/o hidrólisis enzimática para el aprovechamiento fraccional de la biomasa algal, optimizando la extracción de azúcares fermentables, la hidrólisis de aminoácidos o la ruptura celular para la posterior biometanización de biomasa algal.

Palabras Clave: bioenergía, fotobiorreactores, microalgas, recuperación nutrientes, pretratamientos

Introducción

En la actualidad, el tratamiento de aguas residuales domésticas en la mayoría de los países desarrollados en regiones con clima continental está basado en la acción de bacterias heterótrofas (aerobias y anóxicas) y nitrificantes en procesos oxigenados mediante aeración mecánica en una serie de etapas aerobias, anóxicas y anaerobias interconectadas. Esta tecnología, principalmente implementada en sistemas de lodos activos, es capaz de llevar a cabo la eliminación de carbono, nitrógeno y fósforo hasta niveles satisfactorios (marcados por la legislación vigente), a expensas de un alto consumo energético e impacto ambiental (alta huella de carbono y pérdida de nutrientes). Por otro lado, a pesar de que los procesos de digestión anaerobia han jugado un papel clave en el saneamiento tanto de aguas residuales domésticas como industriales en áreas tropicales, su bajo rendimiento de eliminación de nutrientes requiere en la mayoría de las ocasiones de costosos post-tratamientos para la eliminación de N y P (Metcalf & Eddy, 2002).

Del mismo modo, los avances más recientes en saneamiento de aguas residuales derivados del desarrollo de procesos de gránulos bacterianos, eliminación de nitrógeno mediante procesos anammox y biorreactores de membrana, no han conllevado una mejora en la sostenibilidad del tratamiento de aguas residuales en este siglo XXI (aunque han dado lugar a configuraciones más compactas). En este contexto, la tecnología ideal para llevar a cabo la depuración de aguas residuales en este siglo XXI debería maximizar la recuperación de nutrientes y la producción de energía a partir del agua residual con una reducida huella de carbono al tiempo que alcance eliminaciones consistentes de carbono, nutrientes y patógenos (Alcántara y col. 2013). La intensificación de la simbiosis entre microalgas y bacterias en fotobiorreactores representa una plataforma tecnológica con potencial para llevar a cabo un tratamiento de agua residual de bajo coste, eficiente y sostenible basado en la radiación solar. Los procesos de algas y bacterias soportan una oxigenación fotosintética de bajo coste (mediante energía solar), una mayor asimilación de nutrientes comparada con los procesos convencionales de lodos activos (como resultado de la combinación de metabolismos autótrofo y heterótrofo) y una eliminación efectiva de patógenos y contaminantes emergentes (debido a los altos pHs y concentraciones de oxígeno inducidos por la fotosíntesis microalgal, y de la acción de la radiación UV). Esta tecnología, inicialmente desarrollada en California en los años cincuenta por el grupo de investigación el profesor William J. Oswald, ha experimentado importantes avances en los últimos 7 años como resultado del reciente interés por los biocombustibles basados en microalgas. La posibilidad de recuperar secuencialmente y transformar las diferentes fracciones de carbohidratos, lípidos y proteínas presentes en las algas abre un campo de investigación en valorización de residuos y de los nutrientes que contienen de grandes posibilidades. Este trabajo presenta las principales contribuciones del grupo de Tecnología Ambiental de la Universidad de Valladolid (UVa) al tratamiento de aguas residuales y posterior revalorización de la biomasa algal como materia prima para la producción de biocombustibles y otros productos de interés.

Procesos de desnitrificación-nitrificación basados en microalgas

En aguas residuales con una baja relación C/N, como las ganaderas o algunas domésticas, los procesos de algas y bacterias se encuentran limitados por el aporte de carbono. El grupo de Tecnología Ambiental de la UVa ha desarrollado un proceso de dos etapas (anóxico-aerobio) capaz de eliminar de forma satisfactoria el nitrógeno en exceso del agua residual. Dicha tecnología consta de dos etapas interconectadas entre sí: un tanque anóxico donde tiene lugar la oxidación de la materia orgánica presente en el agua residual empleando como aceptores de electrones el NO_2^- y NO_3^- , que provienen del fotobiorreactor donde se produce la oxidación de NH_4^+ . En el fotobiorreactor tiene lugar además la fijación del carbono inorgánico generado en el tanque anóxico, de la alcalinidad presente en el agua residual y la eliminación de la materia orgánica no oxidada en el tanque anóxico (Alcántara y col. 2015). El fósforo presente en el agua residual es eliminado por asimilación en forma de biomasa heterótrofa, nitrificante y fotoautótrofa. En ocasiones, el proceso de nitrificación en el fotobiorreactor se encuentra limitado por carbono inorgánico, debido al consumo activo de éste por parte de las microalgas. La implementación de estrategias de sedimentación y recirculación de la biomasa algal-bacteriana conllevó el establecimiento de un cultivo monoalgal con velocidades de sedimentación superiores a 1 m/h.

Upgrading de biogás fotosintético

La intensificación de la simbiosis entre microorganismos fotosintéticos (microalgas y/o cianobacterias) y comunidades bacterianas heterótrofas y quimioautótrofas en fotobiorreactores operados a altos pHs (para favorecer el transporte de los gases ácidos CO_2 y H_2S) constituye una plataforma tecnológica de bajo coste y medioambientalmente sostenible para la eliminación simultánea de CO_2 , H_2S , NH_3 y COVs del biogás (Bahr y col. 2014).

Esta tecnología innovadora, según resultados preliminares obtenidos en nuestro laboratorio, permite eliminaciones de CO_2 y H_2S del 98 % y 100 %, respectivamente, con bajos consumos energéticos e impactos ambientales (Toledo y col. 2015). En este proceso, los microorganismos fotosintéticos utilizan la luz solar incidente en el fotobiorreactor para la fijación en forma de biomasa del CO_2 transferido desde el biogás, con la consiguiente generación de O_2 . Este O_2 generado *in-situ* en el fotobiorreactor es utilizado por las bacterias quimioautótrofas para la oxidación del H_2S y NH_3 a SO_4^{2-} y NO_3^- , respectivamente, lo que evitaría los problemas de operación derivados de la acumulación de azufre elemental descritos en los lechos empacados de los filtros percoladores empleados para la biodesulfuración de biogás (Figura 1). Este oxígeno se usa también en la oxidación de los COVs presentes en el biogás a CO_2 , H_2O y óxidos de silicio (derivados de los siloxanos). La demanda de oxígeno generada en la unidad de absorción de biogás por la oxidación biológica de H_2S , NH_3 y COVs evita la desorción del O_2 fotosintético presente en el medio de cultivo al biometano (y por lo tanto su contaminación). Los nutrientes necesarios para el crecimiento de los microorganismos fotosintéticos y bacterias que llevan a cabo el proceso pueden obtenerse de los digestatos anaerobios de la planta (previa separación sólido-líquido), lo que reduciría parcialmente el potencial eutrofizante de los mismos. Por último, la biomasa de microalgas y bacterias generada en el proceso de *upgrading* podría ser digerida anaeróbicamente, lo que aumentaría un 25-30 % el rendimiento global de producción de biometano en planta (energía procedente de la fijación química de la energía solar por parte de las microalgas) (Alcántara y col. 2013; Bahr y col. 2014).

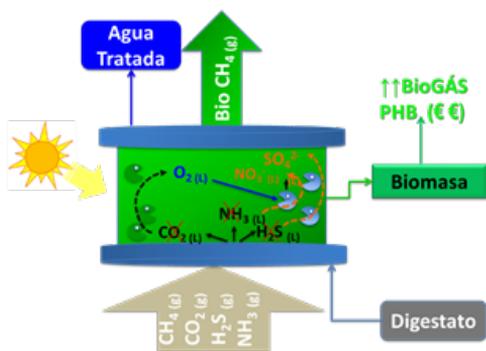


Figura 1. Mecanismos simbióticos durante el upgrading fotosintético de biogás en fotobiorreactores de microalgas-bacterias.

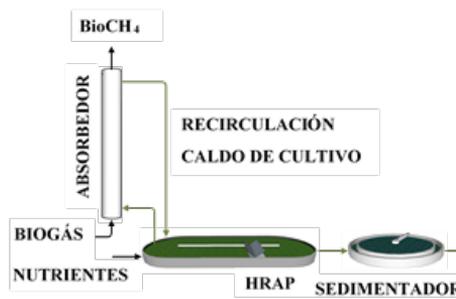


Figura 2. Configuración fotobiorreactor-torre de absorción empleada para upgrading fotosintético de biogás

Esta tecnología innovadora de *upgrading* de biogás está siendo evaluada en nuestros laboratorios con resultados prometedores en fotobiorreactores abiertos tipo *High Rate Algal Ponds* (HRAP), interconectados con una columna de absorción de biogás mediante una recirculación continua del medio de cultivo del HRAP (Figura 2)

Digestión anaerobia de microalgas

El *know-how* previo del grupo en pretratamiento de lodos de depuradora se aplicó a la mejora del potencial de biometanización de la biomasa algal generada en el tratamiento de aguas residuales (*Scenedesmus* y *Coelastrum sp.*). Inicialmente se optimizaron los ensayos en lote de producción de biometano (BMP), obteniéndose una relación sustrato:inóculo óptima de 0.5 gSV/gSV.

La producción final de metano varió entre 140-410 mL CH₄/gSV, y estuvo determinada por el tipo de microalga y sus condiciones de cultivo. De entre los pretratamientos evaluados (hidrólisis térmica, ultrasonidos e hidrólisis enzimática), solamente la hidrólisis térmica resultó en mejoras de la producción de biogás de 11-62 % en comparación con la biomasa sin tratar (el mayor aumento se obtuvo a una temperatura de 170 °C y una presión de 6.4 bar). Se estimó una concentración de biomasa algal superior a 84 gST/kg para que el proceso de hidrólisis térmica sea energéticamente autosuficiente (Alzate 2014). La biomasa algal resultante de un proceso de extracción de lípidos (para generación de biodiesel de tercera generación) presentó un potencial de biometanización similar al de la biomasa íntegra (sin extracción de lípidos). La co-digestión de microalgas y lodos de depuradora (a relaciones 85:15; 70:30; 50:50 gSV:gSV) no conllevó ninguna mejora en la producción de metano. Por último, la digestión anaerobia de microalgas con una carga orgánica de 2 g DQO/(l·d) y a tiempos de residencia hidráulicos de 20 días conllevó una operación estable tanto en el rango termófilo como en el mesófilo. Las producciones de metano a 35 °C fueron de 0.213 L CH₄/gSV y a 55 °C de 0.173 LCH₄/gSV).

Valorización de la biomasa algal

La investigación del grupo en este campo se dirige a la selección de alternativas de valorización en función del tipo de biomasa algal, su composición, las especies de microalgas desarrolladas y, en gran medida, de la relación algas/bacterias en la biomasa y las poblaciones de bacterias existentes. Así, los estudios van desde el aprovechamiento de la biomasa algal completa como alimentación animal, biofertilizantes o producción de biogás, hasta procesos secuenciales de liberación y transformación de sus diferentes componentes. El grupo dispone de una amplia experiencia en pretratamientos físico-químicos que, según la severidad de las condiciones aplicadas, rompen la estructura celular, liberando su contenido o, en condiciones suaves, abren esta estructura, facilitando la acción selectiva de los enzimas añadidos en una posterior etapa de hidrólisis (Toquero y Bolado, 2014). Se aplican pretratamientos ácidos añadiendo HCl y básicos empleando NaOH a temperaturas moderadas (120°C), tratamientos oxidativos combinando bases y peróxido de hidrógeno, a 50°C y ozonólisis, operando en lecho fijo a temperatura ambiente, haciendo pasar una corriente de ozono/aire a través de una columna rellena de biomasa algal (Travaini y col. 2016). Se estudian también tratamientos térmicos, trabajando en autoclave a 120°C o con explosión de vapor en una planta piloto de 5 L capaz de operar hasta 210°C y 20 atmósferas con un sistema de despresurización instantáneo. Se estudia la influencia de los parámetros de operación en la liberación, principalmente de azúcares, pero también de otras fracciones de la biomasa algal y, sobretodo la posible degradación de los azúcares y la producción de ácidos orgánicos, furfural, hemifurfural y otros subproductos, que pueden tener un interés industrial, pero que podría actuar como inhibidores en posteriores etapas de fermentación para la obtención de alcoholes a partir de los azúcares liberados. Los estudios de hidrólisis enzimática resultan de gran interés, por su especificidad, para la liberación secuencial, principalmente de carbohidratos y proteínas. Se ensayan diferentes *cocktails* de enzimas basados en celulasas, β-glucosidasas, xilanasas, amilasas, diferentes proteasas, fosfolipasas o pectinasas, entre otras, en función de la composición de la biomasa, optimizando la concentración y el orden de liberación de fracciones. La actividad bacteriana resulta un parámetro fundamental ya que, en muchos casos, los azúcares o aminoácidos liberados son transformados por las bacterias presentes, que contribuyen considerablemente a la ruptura de la pared celular, favoreciendo la solubilización de los componentes. Resulta fundamental, en estos casos, el estudio cinético de los procesos involucrados. La fracción lipídica es extraída con cloroformo-metanol y analizada por cromatografía de gases para buscar posibles productos de valor añadido. Se estudia el potencial de producción de biogás de los residuos, una vez extraídas las fracciones de interés de cada biomasa (Bolado-Rodríguez y col., 2016). Se realizan además ensayos de fermentación de los azúcares liberados de la fracción carbohidrato para obtener alcoholes. En función de la concentración en glucosa y xilosa, y de subproductos que puedan inhibir la fermentación, para la producción de etanol se trabaja con *Saccharomyces cerevisiae* o con *Pichia stipitis* y con *Clostridium* para la producción de butanol.

Agradecimientos: INIA (RTA2013-00056-C03-02), Junta de Castilla y León (VA024U14; VA094U14 and UIC 71), MINECO (CTM2015-70442-R)

Referencias

1. Alcántara C., García-Encina R., Muñoz R. (2013) Evaluation of Mass and Energy Balances in the integrated microalgae growth-anaerobic digestion process. *Chem Eng. J.*, 221, 238-246.
2. Alcántara C., Domínguez J., García D., Blanco S., Pérez R., García-Encina P., Muñoz R. (2015b) Evaluation of wastewater treatment in a novel anoxic-aerobic algal-bacterial photobioreactor with biomass recycling through carbon and nitrogen mass balances. *Bioresource Technol.*, 191, 173-186.
3. Alzate M.E. (2014) Evaluación de la influencia de las condiciones de operación y pre-tratamientos en la digestión anaerobia de microalgas. Tesis doctoral. Universidad de Valladolid.
4. Bahr M., Díaz I., Domínguez A., Sánchez-González A., Muñoz R. (2014) Microalgal-biotechnology as a platform for an integral biogas upgrading and nutrient removal from anaerobic effluents. *Environmental Science & Technology.*, 48(1), 573-581.
5. Metcalf I., Eddy G., Tchobanoglous F., Burton y Stensel. H. D (2003) *Wastewater Engineering and Reuse*, 4th ed., New York, Mc. Graw Hill.
6. Toledo A.L., Serejo M., Blanco S., Pérez R., Lebrero R., Muñoz R. (2016) Photosynthetic biogas upgrading to bio-methane: boosting nutrient recovery via biomass productivity control. *Algal Res.*, 17, 46-52.
7. Toquero C., Bolado S. (2014). Effect of four pretreatments on enzymatic hydrolysis and ethanol fermentation of wheat straw. Influence of inhibitors and washing. *Bioresource Technology* (157), 68-76.
8. Travaini, R., Martín-Juárez J., Lorenzo-Hernando A., Bolado-Rodríguez S. (2016). Ozonolysis: An advantageous pretreatment for lignocellulosic biomass revisited. *Bioresource Technology*, 199, 2-12
9. Bolado-Rodríguez S., Toquero C., Martín-Juárez J., Travaini, R., García-Encina P.A. Effect of thermal, acid, alkaline and alkaline-peroxide pretreatments on the biochemical methane potential and kinetics of the anaerobic digestion of wheat straw and sugarcane bagasse. *Bioresource Technology* (201) 182-190.