



Tratamiento fotocatalítico para la decoloración de aguas residuales porcinas y su aprovechamiento para el crecimiento de microalgas

Carolina Orona-Návar^a, Raúl García-Morales^a, Roberto Parra^a, Orily Depraetere^b, Koenraad Muylaert^b, Nancy Ornelas-Soto^{*,a}

^aCentro del Agua para América Latina y el Caribe, Tecnológico de Monterrey, Campus Monterrey, NL 64849, México. *e-mail: ornel@itesm.mx

^bKU Leuven-Kulak, Laboratory Aquatic Biology, E. Sabbelaan 53, 8500 Kortrijk, Belgium.

RESUMEN

El crecimiento de microalgas utilizando aguas residuales como un medio nutritivo ha sido estudiado ampliamente. Sin embargo, la relación entre la cantidad de nutrientes con la coloración de las aguas ha representado un serio problema debido a la poca penetrabilidad de luz. Varias metodologías se han ensayado para decolorar aguas residuales pero en la mayoría de los casos los tratamientos también eliminan a los nutrientes que las microalgas necesitan. En el presente trabajo, aguas residuales porcinas con y sin previo tratamiento biológico han sido empleadas en procesos de oxidación avanzada empleando luz ultra-violeta (TiO_2/UV) durante 6 horas. Como resultado de la decoloración, las aguas residuales tratadas son empleadas para el posterior cultivo de *Arthrospira*. En el ensayo experimental se emplearon 1, 3 y 5 gL^{-1} de TiO_2 , obteniéndose el mayor porcentaje de decoloración con 3 gL^{-1} del catalizador, para ambas muestras. Mediciones de absorbancia UV-Vis demuestran un porcentaje de decoloración de 61% – 63%. La reutilización del mismo catalizador en un subsecuente ensayo logra una decoloración del 54.5% y 59.7% para muestras con y sin tratamiento biológico, respectivamente. El método propuesto no sólo logra reducir la carga orgánica en el tratamiento de aguas residuales porcinas sino que también permite el aprovechamiento de las mismas para la producción de microalgas. Por lo anterior, el presente método permite añadir un valor agregado a las aguas residuales a través de un sencillo, económico y sustentable procedimiento que no requiere adicionar nutrientes.

1. INTRODUCCIÓN

El agua residual proveniente de las granjas porcinas es considerada como una de las principales fuentes de contaminación para los ecosistemas aledaños a las granjas. Tratamientos aeróbicos y anaeróbicos han demostrado ser ineficaces en la remoción de especies químicas como NH_4^+-N y P. No obstante, el empleo de microalgas ha demostrado una eficiencia superior, alcanzando niveles de remoción del 95.9% y 92.9% para NH_4^+-N y P, respectivamente (Ji et al., 2014).

El impacto negativo de la coloración en el medio de cultivo para microalgas ha sido estudiado por varios autores (Marcilhac et al., 2014). En particular las aguas residuales porcinas presentan altos niveles de turbidez, un hecho que dificulta una adecuada manifestación de los procesos bioquímicos en las microalgas presentes. Ozonación, coagulación, absorción, oxidación mediada por UV, entre otros, han sido utilizados con diferentes porcentajes de éxito; sin embargo, dichos métodos usualmente remueven el fósforo que las microalgas emplean como nutriente para crecer adecuadamente (Depraetere et al., 2013). Bajo tales circunstancias, métodos físico químicos han sido estudiados con la finalidad de eliminar la turbidez sin reducir la carga de nutrientes. En el presente trabajo, procesos fotocatalíticos a base de TiO_2/UV fueron empleados para decolorar aguas residuales porcinas con la finalidad de conservar los nutrientes necesarios



para el crecimiento de microalgas. La metodología propuesta permite la reutilización del agua residual como medio de cultivo de *Arthrospira*.

2. TEORÍA

Los procesos de oxidación avanzada (POA) consisten básicamente en la formación de radicales OH altamente oxidantes, los cuales contribuyen a la mineralización de contaminantes presentes en aguas residuales. Entre los métodos POA más utilizados se encuentra la fotocatalisis con el empleo de semiconductores inorgánicos mediados por luz ultra-violeta. En particular, los métodos fotocatalíticos TiO_2/UV son reconocidos debido a su bajo costo y eco-toxicidad, así como a su alta eficiencia en la remoción de sustancias húmicas en varios medios acuosos (Saggiaro et al., 2011).

El mecanismo fotocatalítico de TiO_2/UV en la degradación de varios compuestos químicos es muy conocido. Brevemente, cuando una suspensión de TiO_2 es irradiada a longitudes de onda menores a 380 nm se generan pares electrón-hueco debido a la formación de una vacante en la banda de valencia y una ocupación en la banda de conducción. Los huecos cargados positivamente son los encargados de reaccionar con oxígeno y agua para formar a los radicales OH. Simultáneamente superóxidos y radicales OH se forman a partir de la reacción de electrones excitados con las moléculas de oxígeno. Así, las especies reactivas reaccionan con los contaminantes orgánicos provocando su oxidación. Por lo anterior, POA es una alternativa efectiva para lograr la degradación de sustancias húmicas que por lo general son las responsables de dar la coloración oscura al agua residual tratada biológicamente (Kornboonraksa et al., 2009).

3. PARTE EXPERIMENTAL

El agua residual utilizada en este estudio fue recolectada en una granja porcina en Bélgica. Muestras representativas se tomaron en dos puntos diferentes: una antes del tratamiento biológico (AB) y otra después del tratamiento biológico (DB). Diluciones 1:5, 1:10 y 1:20 para la muestra AB y 1:10 para la muestra DB fueron preparadas para posterior filtración y remoción de sobrenadantes. 50 ml de cada una de las muestra con sus respectivas diluciones fueron colocadas en vasos de precipitado de 100 ml para posterior adición de TiO_2 (1, 3 y 5 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). Cada reactor se colocó 15 cm debajo de una lámpara UV-C por 6 horas, manteniendo agitación constante. Cada experimento se realizó por triplicado y con sus respectivos blancos. La densidad óptica se midió a 360 nm en un espectrofotómetro, empleando 2 ml de muestra sistemáticamente tomada a lo largo del experimento; previamente a la medición, cada muestra se centrifugó (4000 rpm) por 15 min. Finalmente, la remoción de color (RC%) fue calculada de acuerdo a la ecuación 1:

$$RC = \frac{(DO_i - DO_f)}{DO_i} \times 100 \quad \text{Ec. 1}$$

Donde DO_i y DO_f son las densidades ópticas medidas antes y después de la decoloración, respectivamente.

Posterior al primer tratamiento fotocatalítico, las muestras con TiO_2 fueron centrifugadas (4000 rpm) por 15 minutos para remover el catalizador, el cual fue posteriormente separado mediante filtración, lavado con agua destilada y secado en un horno a 60°C durante 2 horas. *Arthrospira* fue cultivada en matraces utilizando un volumen de 50 ml de medio de cultivo en agitación constante y aireación a un flujo de $5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Los cultivos estuvieron sometidos a un fotoperiodo de 16:8 (luz-oscuridad) y a una temperatura constante de $20 \pm 2^\circ\text{C}$. El crecimiento de la microalga fue monitoreado midiendo la densidad óptica a 750 nm. Finalmente, dos blancos y dos medios de cultivo fueron empleados para relacionar el efecto de la penetración de la luz en el crecimiento de las algas. A



saber, (i) blancos: AB 1:20 (sin decolorar) y DB diluida 1:10 (sin decolorar), y (ii) medios: AB diluida 1:20 (decolorada con $3 \text{ gL}^{-1} \text{ TiO}_2$) y DB 1:10 (decolorada con $3 \text{ gL}^{-1} \text{ TiO}_2$).

4. RESULTADOS

La figura 1 muestra los resultados del tratamiento fotocatalítico ($\text{TiO}_2/\text{UV-C}$) aplicado al agua residual proveniente de granjas porcinas. Se observa que las muestras DB diluidas 1:10 y AB diluidas 1:20 así como las muestras tratadas con 3 gL^{-1} fueron mayormente decoloradas ($> 60\%$). El porcentaje de remoción más bajo se observó en la muestra AB diluida 1:10 (aprox. 25%); este bajo porcentaje puede atribuirse a la presencia de otras sustancias en el agua que pudieran competir por los radicales hidroxilo (Epling and Lin, 2002). En un sentido general, todas las muestras presentaron altos rendimientos en la decoloración a través del incremento de la concentración de TiO_2 (particularmente desde 1 a 3 gL^{-1}); concentraciones superiores de TiO_2 (i.e., 5 gL^{-1}) no mejoran los rendimientos para la decoloración y cuyos resultados son similarmente efectivos a los alcanzados con 3 gL^{-1} . Lo anterior se ha relacionado con la saturación del medio (Assabane et al., 2000).

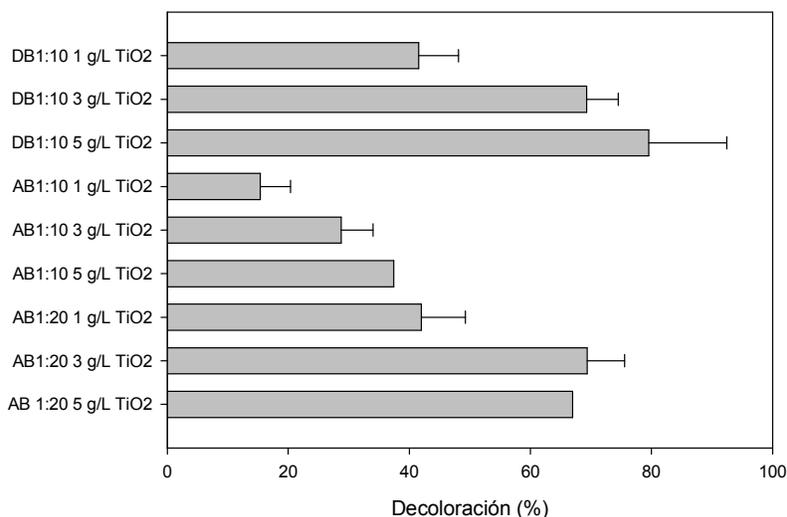


Figura 1. Porcentaje de decoloración de tres diferentes muestras de agua residual en función de la concentración de TiO_2 .

Posteriormente, las muestras DB diluidas 1:10 y AB diluidas 1:20 fueron tratadas con TiO_2 reusado con el fin de re-evaluar la eficiencia catalítica (en la mayoría de los experimentos se logró recuperar más del 90% de catalizador). La figura 2 muestra que los máximos porcentajes de decoloración se obtuvieron utilizando 3 gL^{-1} de TiO_2 reusado para las muestras AB y DB con un 61% y 54% de eficiencia, respectivamente. La comparación entre los dos experimentos demuestra que el porcentaje de decoloración para DB y AB disminuyó 17% y 6% respectivamente. Los resultados más bajos se obtuvieron usando 1 gL^{-1} (31% y 15% para DB y AB, respectivamente). Se ha observado que en la competencia por sitios activos, a bajas concentraciones de TiO_2 las impurezas pueden desactivar al catalizador, lo que conduce a la disminución en la remoción del color (Epling and Lin, 2002).

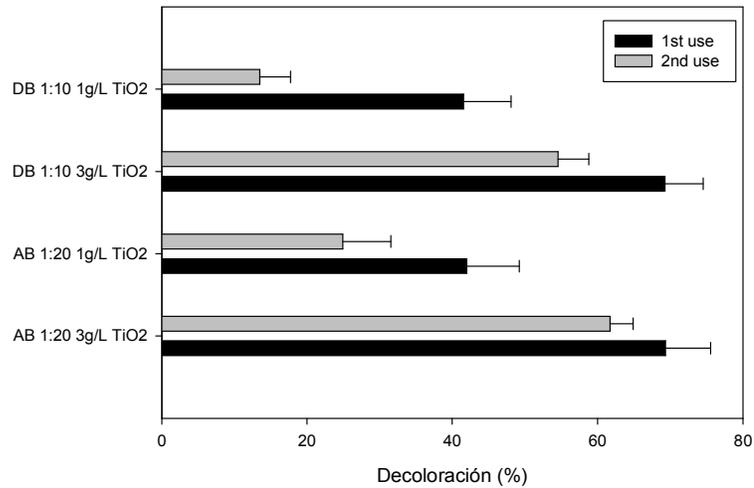


Figura 2. Decoloración (%) DB 1:10 y AB 1:20 con 1 y 3 g L⁻¹ TiO₂ reusado.

En la figura 3 se presenta el crecimiento de *Arthrospira* en dos diferentes muestras de agua tratada, en particular AB diluida 1:20 (decolorada con 3 gL⁻¹ TiO₂) y DB 1:10 (decolorada con 3 g.L⁻¹ TiO₂), así como una comparación con los blancos AB 1:20 (sin decolorar) y DB diluida 1:10 (sin decolorar). Se observa que no existe crecimiento en el agua AB (sin decolorar), esto es debido a las concentraciones inhibitorias de amoníaco; por otro lado, en el agua AB (decolorada) el crecimiento notablemente aumento el primer día aunque después se redujo probablemente al agotamiento de amoniaco. En el agua DB (sin decolorar) hay un crecimiento muy lento debido al color oscuro de la muestra. La muestra AB (decolorada) mostró el mejor crecimiento, debido a la ausencia de amoniaco en grandes cantidades y a la previa decoloración (aprox. 75%).

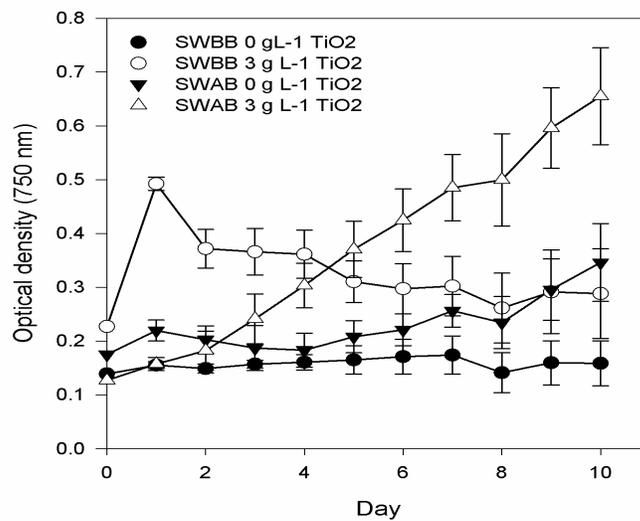


Figura 3: Crecimiento de *Arthrospira* en diferentes muestras de agua tratada.



5. CONCLUSIONES

La fotodegradación catalítica mediante $\text{TiO}_2/\text{UV-C}$ ha sido empleada para la remoción de la carga orgánica en el tratamiento de aguas residuales porcinas. Los estudios de degradación demuestran el alto grado de eficiencia del catalizador en la degradación de sustancias húmicas. Además, dichas aguas tratadas permiten el posterior aprovechamiento para la producción de *Arthrospira*. Por lo anterior, el presente método representa un método viable y sustentable que permite añadir un valor agregado a las aguas residuales a través de un sencillo y económico proceso. No obstante, estudios futuros deben concentrarse en el uso de catalizadores activados por luz visible a fin de ser eficientemente empleados en procesos industriales.

BIBLIOGRAFÍA

- Assabane, A., Ait, Y., Tahiri, H., Guillard, C., Herrmann, J., 2000. Photocatalytic degradation of polycarboxylic benzoic acids in UV-irradiated aqueous suspensions of titania. Identification of intermediates and reaction pathway of the photomineralization of trimellitic acid (1, 2, 4-benzene tricarboxylic acid). *Appl. Catal. B Environ.* 24, 71–87.
- Depraetere, O., Foubert, I., Muylaert, K., 2013. Decolorisation of piggery wastewater to stimulate the production of *Arthrospira platensis*. *Bioresour. Technol.* 148, 366–72. doi:10.1016/j.biortech.2013.08.165
- Epling, G. a, Lin, C., 2002. Investigation of retardation effects on the titanium dioxide photodegradation system. *Chemosphere* 46, 937–44.
- Ji, F., Liu, Y., Hao, R., Li, G., Zhou, Y., Dong, R., 2014. Biomass production and nutrients removal by a new microalgae strain *Desmodesmus* sp. in anaerobic digestion wastewater. *Bioresour. Technol.* 161, 200–7. doi:10.1016/j.biortech.2014.03.034
- Kornboonraksa, T., Lee, H.S., Lee, S.H., Chiemchaisri, C., 2009. Application of chemical precipitation and membrane bioreactor hybrid process for piggery wastewater treatment. *Bioresour. Technol.* 100, 1963–1968. doi:10.1016/j.biortech.2008.10.033
- Marcilhac, C., Sialve, B., Pourcher, A.-M., Ziebal, C., Bernet, N., Béline, F., 2014. Digestate color and light intensity affect nutrient removal and competition phenomena in a microalgal-bacterial ecosystem. *Water Res.* 64, 278–87. doi:10.1016/j.watres.2014.07.012
- Saggiaro, E.M., Oliveira, A.S., Pavesi, T., Maia, C.G., Ferreira, L.F.V., Moreira, J.C., 2011. Use of titanium dioxide photocatalysis on the remediation of model textile wastewaters containing azo dyes. *Molecules* 16. doi:10.3390/molecules161210370