

LA ELECTROOXIDACIÓN COMO MÉTODO EFECTIVO DE REMOCIÓN DE AMONIO EN LAS AGUAS DE LAGOS EUTROFIZADOS

ELECTRO-OXIDATION AS AN EFFECTIVE METHOD OF AMMONIUM REMOVAL IN THE WATERS OF EUTROPHIC LAKES

Leandro Arcos • Gerald Ávila
 Profesora Guía: María Magdalena Loyola
 Instituto Nacional, Santiago
 Asesora Científica: María Soledad Ureta
 Evaluador: Ricardo Salazar

Resumen

Las problemáticas ambientales tales como la eutrofización se han visto en aumento en el último tiempo, ésta, se ha podido observar en depósitos acuíferos chilenos (Laguna Carén, Vichuquén, etc.). Es crucial la investigación de métodos para el saneamiento de las aguas contaminadas en estas localidades, puesto que su calidad tiene una incidencia directa en la calidad de vida de las poblaciones cercanas a los depósitos acuíferos. Diversos métodos se han propuesto para la solución de esta problemática, y en esa línea la presente investigación estudió la posibilidad de que la electrooxidación pueda constituir un método efectivo para la remoción de amonio en muestras contaminadas, esto debido a la importancia de este ion en el fenómeno de la eutrofización. Los procesos experimentales llevados a cabo demuestran la efectividad del método en condiciones ideales ya que se observó una remoción efectiva del amonio, sin embargo, presentó algunos inconvenientes en la remoción del mismo ion en la muestra obtenida del lago Vichuquén, lo que sugiere seguir profundizando los estudios.

Palabras claves: Electrooxidación; Electrolisis; Amonio; Eutrofización.

Abstract

Environmental problems such as eutrophication have been increasing recently, as has been observed in Chilean aquifer deposits (e.g. Laguna Carén, Vichuquén). The investigation of methods for the sanitation of contaminated water in these localities is key, since its quality has a direct impact on the quality of life of the populations close to the aquifer deposits. Several methods have been proposed to solve this problem, and in this focus the present investigation studied the possibility that electro-oxidation could be an effective method for the removal of ammonium in contaminated samples, due to the importance of this ion in the phenomenon of eutrophication. The experimental processes used in this study show the effectiveness of the method under ideal conditions, since ammonium was removed. However, the method has some drawbacks in the elimination of ions in the sample obtained from Lake Vichuquén, which suggests carrying out more in-depth studies.

Keywords: Electrooxidation; Electrolysis; Ammonium; Eutrophication.



Introducción

El trabajo descrito a continuación tiene como fin comprobar la eficacia de la remoción del amonio por vía electroquímica en las condiciones de un lago eutrofizado: cierto porcentaje de materia orgánica, pH, presencia de otros compuestos, etc.

Bajo esta premisa, se plantea la siguiente pregunta de investigación: ¿Es un método efectivo la remoción de ion amonio por vía electroquímica al realizarse en las condiciones de un lago?

Es entonces donde se plantea la hipótesis: la electrooxidación constituye un método capaz de degradar las concentraciones de ion amonio en las aguas de un lago eutrofizado.

La principal motivación del equipo investigativo es entregar un aporte a la innovación en las tecnologías medioambientales, fomentando el cuidado de los ecosistemas de los lagos, ríos, etc., además de colaborar al mejoramiento de la calidad de vida a las personas que habiten cerca y se vean como consumidores de dichas aguas.

El origen de la idea proviene de la búsqueda de aplicaciones de la electroquímica, siendo una de ellas la electrooxidación del amonio. La investigación fue llevada a cabo con el apoyo de la Dra. María Soledad Ureta Zañartu y la profesora María Magdalena Loyola Penschulef en el Laboratorio de Electrocatálisis de la Universidad de Santiago de Chile en la Facultad de Química y Biología.

Objetivo General

Degradar el ion amonio por medio de la electrooxidación.

Objetivos Específicos

1. Determinar y remover amonio en muestras experimentales por electrooxidación en condiciones de laboratorio.
2. Determinar las concentraciones de amonio por espectrofotometría.
3. Determinar la eficiencia de la remoción del amonio en muestras tomadas desde el lago Vichuquén, región del Maule, Chile.

Estado de Arte

1) Eutrofización en lagos chilenos.

Absorbancia mediante MTT:

La eutrofización describe el proceso de sobresaturación de recursos para alimentar un ecosistema acuático, lo que implica que no puedan ser eliminados de forma natural. Las consecuencias que trae este fenómeno es un aumento en la actividad bacteriana además de un alza considerable del fitoplancton y algas verdeazuladas. Esto provoca que la fauna marina empiece a decaer y morir debido al descenso considerable del oxígeno



en el agua (ahora consumido por los nuevos organismos presentes). Concretamente, una de las características de la presencia de eutrofización es el cambio de color de lagos y ríos en Chile; existiendo como ejemplos depósitos acuíferos tales como la Laguna Aculeo, Carén y Vichuquén, volviéndose una problemática en cuanto a áreas de conservación de la fauna marina y medioambiente; además del turismo.



Figura N° 1. Laguna Aculeo, describe gráficamente la problemática de la eutrofización y cómo afecta a la fauna local. (García, 2017)

La principal causa de esto proviene de la actividad industrial excesiva, además de la rápida urbanización y falta de tratamiento de aguas servidas, es pertinente hacer la observación de que una mejor distribución de los recursos hídricos puede contribuir a suavizar este problema.

Sin embargo, el alcance de la eutrofización no solo se limita a causar estragos en el ecosistema marino, sino que también acarrea problemas para la población local. Según exponen Caro y Céspedes, (2004): "Un efecto importante de la contaminación biológica es el peligro que ésta implica para la salud ya que en las aguas ricas en materia orgánica de origen doméstico proliferan organismos que causan enfermedades tales como alergias, diarrea, tífus, hepatitis."

II) Vichuquén como modelo de estudio.

Se ha decidido como grupo investigativo centrarnos en el Lago Vichuquén, puesto que es un cercano ejemplo de la eutrofización, además de presentar zonas de cultivo.

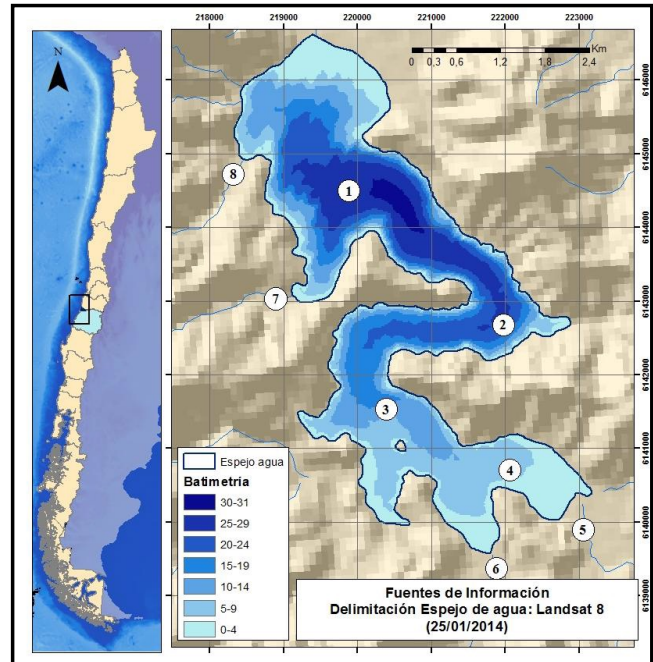


Figura N° 2. Vichuquén, distribución geográfica. (Padrero *et al.*, 2016)

Pedrerros *et al.* (2016) confirman la información presentada, puesto que señalan que el Lago Vichuquén se encuentra en un estado eutrófico-hipertrófico¹, además de que presenta una alta predominancia de cianobacterias verdeazuladas. El mismo artículo sugiere como una medida auxiliar, un tratamiento de oxidación química en conjunto con procedimiento de biorremediación².

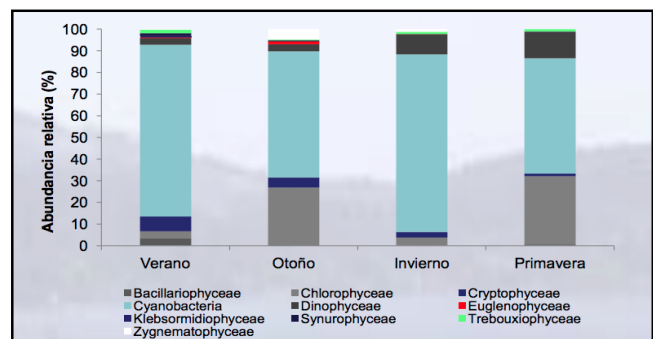


Gráfico N° 1. Distribución de fitoplancton en el lago Vichuquén, alta abundancia relativa de las Cianobacterias. (Pedrerros *et al.*, 2016).

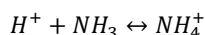
1 Referente al índice de Carlson. Mide la cantidad de clorofila (y con esto, también estaría midiendo indirectamente la transparencia del agua), fósforo, nitrógeno y oxígeno presente en el agua. Se desprende de esto que un estado hipertrófico tiene aguas muy turbias, con cantidades anormalmente altas de fósforo y nitrógeno, pero bajísimas cantidades de oxígeno debido al alza descontrolada de algas verdeazuladas que lo consumen.

2 Procesos que emplean hongos, plantas y/o enzimas para devolver un medio ambiente de un estado alterado a su condición natural.



III) Ion amonio.

Es un derivado del amoniaco, proveniente de la adición de un protón hidrógeno, según esta ecuación, al disociarse en un medio acuoso:



Reacción 1: Formación del ion amonio por medio del amoniaco por la adición de un protón hidrógeno

La relevancia que toma el ion amonio en este contexto llega a ser su participación en el ciclo de nitrógeno, siendo parte de la ruta metabólica de determinadas bacterias que lo transforman en nitrato para que las plantas puedan usarlo como nutriente para la síntesis de aminoácidos.

Por ende, si se quiere preservar un ambiente en condiciones óptimas, es necesario realizar mediciones periódicas, y estar atento a las medidas que nos permitan mantener el equilibrio de este compuesto.

IV) Fundamentos de la oxidación electroquímica.

Uno de los métodos usados en el tratamiento de aguas residuales es la electrooxidación. En este método se suministra electricidad para producir una reacción química con el objetivo de transformar un contaminante en una sustancia no nociva. Dentro de una celda ocurre una reacción redox: una especie se oxida (cede electrones), mientras que la otra especie se reduce (obtiene electrones).

Dentro de la celda, el electrodo en el que ocurre la reducción se llama cátodo; mientras que el electrodo en el que ocurre la oxidación se llama ánodo (Baeza y García, 2011).

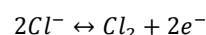
V) Material de los electrodos.

Se cree necesario elegir adecuadamente los materiales de los electrodos con el fin de evitar a toda costa que dentro de la celda ocurra la oxidación del agua, proceso que consumiría parte de la energía suministrada. Como expone Montilla *et al.* (2014): "Los electrodos de diamante dopados con boro han surgido como un nuevo material anódico debido a sus propiedades como estabilidad física, química y electroquímica. Estas características hacen a estos electrodos especialmente interesantes para el tratamiento electroquímico de aguas residuales, debido sobre todo a su elevado sobrepotencial para la reacción de formación de oxígeno".

Por lo que un ánodo de diamante dopado en boro resulta ser excelente en esta tarea, con una gran vida útil y estabilidad, siendo su único aspecto negativo el alto costo del material, que traería problemas al considerar una aplicación a gran escala. Esto siendo demostrado por experimentos como el llevado a cabo por Cabeza *et al.* (2007) que señalaron: "A boron doped diamond electrode was employed. Experimental results show an excellent ammonium removal efficiency".

VI) Electrooxidación del amonio.

La degradación del amonio ocurre principalmente debido a la oxidación indirecta. El contaminante es eliminado en el interior de la celda gracias a la acción de fuertes oxidantes generados por las reacciones electroquímicas. En presencia de cloruro, se genera cloro en la superficie del ánodo. (Cabeza *et al.*, 2007)



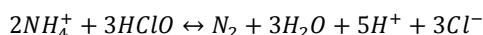
Reacción 2: Oxidación del cloruro a cloro gas en el ánodo

Este cloro gas inmediatamente reacciona con el agua para formar ácido hipocloroso (HClO) e ion hipoclorito (ClO). La concentración de estos dos compuestos es dependiente del pH, esto es, a medida que cambia el pH cambia la concentración de ambas especies haciendo a una de los dos más predominante. Al pH natural del agua la especie predominante que se forma es ácido hipocloroso (Cid Amor, 2014).



Reacción 3: Formación de ácido hipocloroso

Finalmente, el ácido hipocloroso reacciona con el amonio en una reacción de oxidación, formando nitrógeno gaseoso.



Reacción 4: Formación de nitrógeno gas a partir de ion amonio

VII) Concentración de cloruros.

Cuanto mayor sea la concentración de esta especie mayor será la velocidad de eliminación de nitrógeno debido a la mayor formación de cloro molecular y por consiguiente mayor formación de ácido hipocloroso e ion hipoclorito, responsables de la reacción del nitrógeno amoniacal a nitrógeno gas. (Cid Amor, 2014)



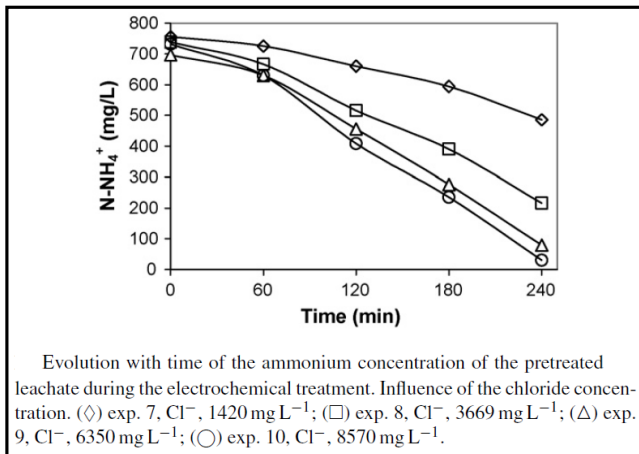


Gráfico N° 2. Influencia de la concentración de cloruros en la remoción de amonio en un periodo de tiempo (Cabeza *et al.*, 2007)

Por todo esto, se puede determinar que la concentración de cloruro óptima para poder eliminar la mayor cantidad de amonio en el menor tiempo posible es de 8570 mg/L .

VIII) Reactivo de Nessler.

Determinar la concentración de amonio en diferentes muestras es necesario para saber si se produjo una remoción efectiva del ion amonio en una celda electroquímica. El método espectrofotométrico se fundamenta en la medición de la absorbancia en muestras después de agregar el reactivo de Nessler que forma un complejo de color amarillo en presencia de amonio.

Como lo señalan Paneque *et al.* (2010) "El método de Nessler es muy empleado para determinar N por colorimetría en soluciones que tienen bajo contenido y siempre que las diluciones que sean necesarias hacer permitan obtener resultados confiables".

El reactivo a utilizar (HI-93715-01) consta de dos soluciones, una solución A de hidróxido de sodio NaOH y una solución B de tetrayodomercuriato (II) de potasio $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$. Según Paneque *et al.* (2010), el amoniaco y amonio, en condiciones alcalinas, reacciona con el $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ formando un complejo de color amarillo.

Metodología.

Materiales y equipos utilizados:

1. Espectrofotómetro Avantes.
2. Reactivo de Nessler (HI-93715-01 Rango medio, $0 \text{ mg/L} - 9,99 \text{ mg/L}$).
3. Equipo de electrólisis.
4. Papel pH.
5. Electrodo (ánodo) de Diamante dopado con Boro (BDD)
6. Electrodo (cátodo) de Titanio.
7. Medio de cultivo bacteriano CHROMagar.
8. Equipo para realizar tinción gram (colorantes Cristal Violeta, Lugol, Fucsina y Safranina)
9. Microscopio óptico.
10. Aceite de inmersión.

Se elaboró una curva de calibración de soluciones patrón con concentraciones de amonio conocidas ($0,5 - 1,2 - 1,5 - 2,4 - 2,5 - 3,6 - 4,2 - 4,8 - 5 \text{ mg/L}$) luego, por medio de un espectrofotómetro, se midió su tasa de absorción a una longitud de onda estable de 430 nm (donde la absorbancia no supere el valor de 1).

El procedimiento utilizado para medir la absorbancia consiste en agregar $10 \mu\text{L}$ de cada reactivo a 2 ml de solución a estudiar.

Luego de generar la curva de calibración, se procedió a realizar una electrólisis bajo las condiciones expuestas en el marco teórico:

- Ánodo de BDD (diamante dopado en boro) y cátodo de titanio.
- pH ácido (entre 2 y 3).
- Concentración de cloruro 8750 mg/L .

Se extrajeron muestras cada 30 minutos para luego analizarlas y generar un gráfico de concentración de amonio en función del tiempo.

Se recolectaron muestras del lago Vichuquén siguiendo los protocolos de toma de muestras, las que pasaron por un filtrado para eliminar la mayor cantidad de materia orgánica posible y luego, se procedió a realizar la electrólisis.



Finalmente, con las muestras tomadas de la electrólisis, se procedió al análisis usando la curva de calibración y se realizó un cultivo bacteriano, además de una tinción Gram, para determinar la presencia de bacterias fijadoras del nitrógeno, es decir, aquellas que transforman el amonio en nitritos, con el fin de identificar posibles interferentes en la electrooxidación.

I) Curva de calibración

Luego de medir la absorbancia de las soluciones patrón de amonio, se elaboró un gráfico de absorbancia en función de las concentraciones (mg/L) conocidas de las soluciones.

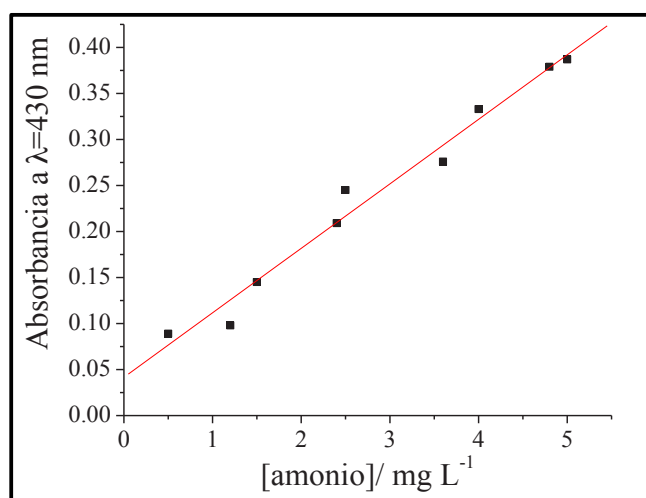


Gráfico N° 3. Absorbancia en función de la concentración de amonio a una longitud de onda de 430 nm.

En el Gráfico N° 3 se muestra cómo la formación del complejo amarillo, al aumentar la concentración de amonio, provoca un aumento de la tasa de absorbancia. Por lo tanto, para determinar la concentración de amonio solo basta con medir su absorbancia después de agregar el reactivo para luego ubicarla en la curva de calibración.

II) Electrólisis en condiciones de laboratorio

Se elaboró un gráfico con los datos de la absorbancia de las muestras de la electrólisis. En el Gráfico N° 4 se aprecia como la muestra de 120 min. y 150 min. se salen de la curva, esto ocurrió, porque ambas muestras presentaron errores en su preparación, ya que, al momento de agregar el reactivo, parte de ellas fue derramada sobre el mesón, por lo que reactivo no pudo diluirse en la muestra completa, sino que en un volumen menor de esta.

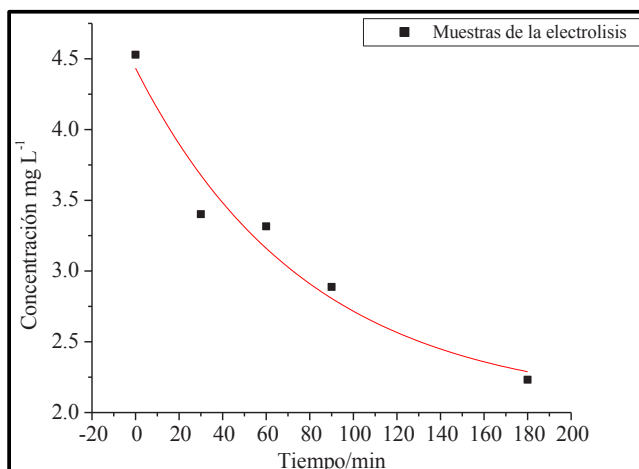


Gráfico N° 4. Absorbancia a 430 nm en función del tiempo de electrólisis.

Luego de determinar las concentraciones de amonio en las muestras de la electrólisis ubicando la absorbancia de las muestras en la curva de calibración, se obtuvo que efectivamente ocurrió una remoción de amonio (Gráfico N° 5), donde se removió gran parte del amonio en la celda, aproximadamente 77,78%, en un periodo de 3 horas.

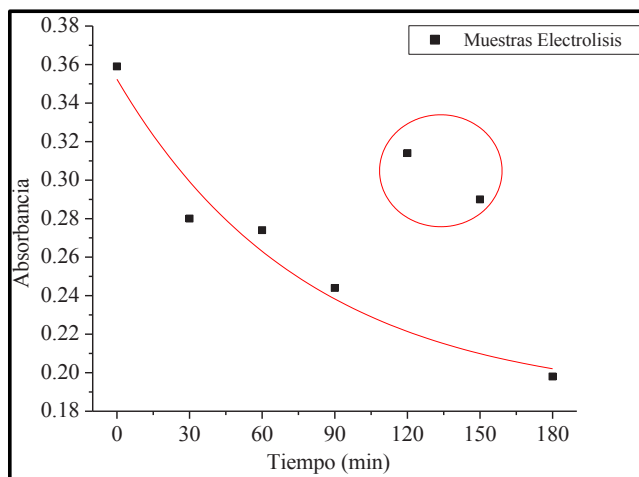


Gráfico N° 5. Concentración de amonio en función del tiempo de electrólisis en las muestras tomadas.

III) Muestras del lago Vichuquén

En el cultivo de bacterias de las muestras del lago Vichuquén, se encontraron bacilos GRAM-, presumiblemente Rizobacterias, las cuales son fijadoras de nitrógeno.



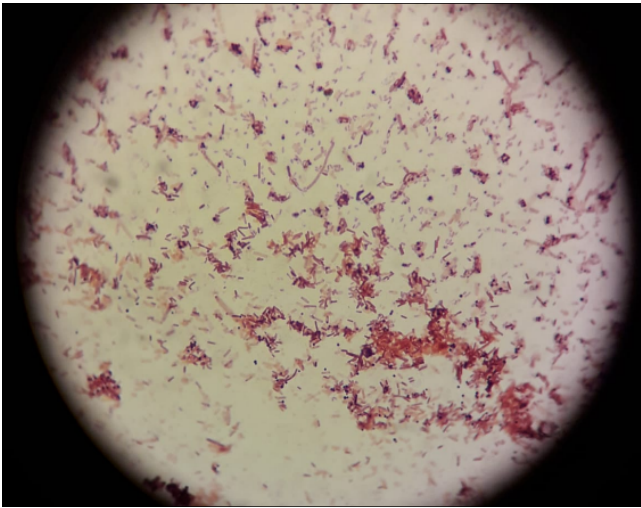


Figura N° 3. Cultivo de bacterias en aceite de inmersión x100.

En el caso de la electrólisis de la muestra del lago Vichuquén, se generó un gráfico con los datos de absorbancia de las muestras de la electrólisis. Sin embargo, la absorbancia que se muestra en el Gráfico N° 6 no permite determinar si se produjo la remoción efectiva de amonio.

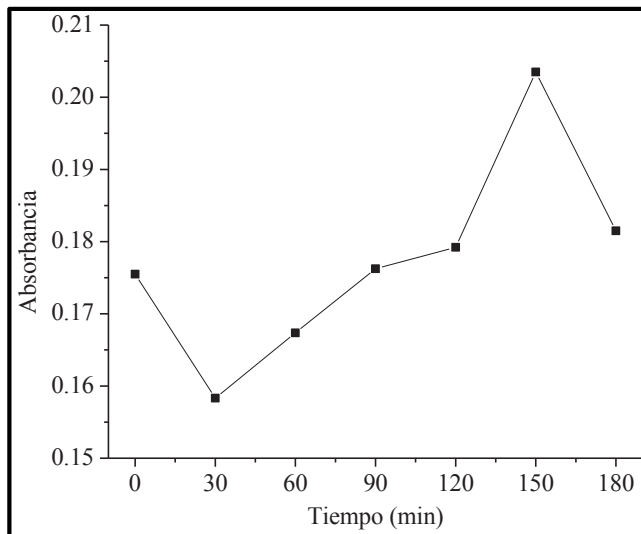


Gráfico N° 6. Absorbancia a 430 nm en función del tiempo de electrólisis.

Análisis y discusión

A partir de los resultados obtenidos de la electrólisis en condiciones de laboratorio, nuestro objetivo específico se cumplió al remover efectivamente el amonio por medio de la electrooxidación. Sin embargo, en las condiciones del lago, el ion amonio no se llegó a degradar. Por lo tanto, solo éste no se cumplió, ya que se logró producir una electrólisis adecuada en condiciones de laboratorio además de determinar y medir presencia de ion amonio.

Es necesario analizar qué factores específicos entorpecieron la electrólisis de la muestra del lago Vichuquén, aunque como hipótesis a este asunto, se propone que hay bacterias presentes en la superficie del electrodo que entorpecieron esta tarea, ya que éstas, al adherirse impiden la conducción de la electricidad, y, por ende, una adecuada electrólisis.

Además, el reactivo de Nessler utilizado en la investigación, puede verse afectado en su funcionalidad, ya que la presencia de cloraminas orgánicas es capaz de provocar una reacción con éste. Y, por otro lado, la materia orgánica también puede actuar como interferente, así expone Cid Amor (2014). "La materia orgánica presente en el agua (DQO) tiene un efecto negativo sobre la eliminación de amonio por electrooxidación ya que es oxidable y compite en la utilización de la energía eléctrica suministrada".

Bajo estas condiciones, la hipótesis de la investigación se refuta, ya que este método no fue capaz de degradar amonio en las condiciones del lago. Pero, aun así, es necesario realizar indagaciones y obtener resultados que permitan explicar este hecho.



Conclusión

En síntesis y considerando lo expuesto anteriormente, se cumplieron 2 de 3 objetivos, los cuales fueron determinar y remover amonio en muestras generadas en laboratorio y expuestas solo a condiciones de éste. Sin embargo, en las muestras del lago Vichuquén no se observó lo esperado (que es nuestro tercer objetivo) acorde a los resultados obtenidos en las muestras generadas previas a las del lago, y los posibles factores capaces de explicar este fenómeno son los descritos a continuación:

- Problemas para mantener las condiciones de laboratorio (por ejemplo, la de mantener pH ácido de la muestra considerando que las aguas tienen pH natural alcalino).
- El método del reactivo de Nessler es bastante susceptible a errores, por lo que se debió mantener máxima rigurosidad y cuidado al momento de analizar las muestras, lo que pudo ser una interferencia debido a la reciente experiencia de los investigadores en el manejo de los equipos.

A pesar de que la hipótesis planteada se vea objetada, quedan aún muchas interrogantes por resolver. En ese sentido, se proponen algunas posibles mejoras en una futura investigación relacionada con la remoción del ion amonio desde muestras de aguas de lagos eutrofizados, entre ellas:

- Confirmar por microscopía electrónica de barrido la presencia de bacterias en la superficie del electrodo.
- Centrifugar las muestras obtenidas del lago a estudiar, previamente a la electrólisis, para eliminar la materia orgánica presente en las muestras.
- Utilizar un electrodo selectivo de amonio para determinar las concentraciones de este en lugar de usar el reactivo de Nessler, puesto que requiere menos tiempo y gastos según es expuesto en investigaciones relacionadas en donde se comparan ambos métodos: "Comparado con otras técnicas analíticas, el uso de EIS presenta varias ventajas: es relativamente barato y simple, con un espectro muy amplio de aplicación y uso en concentraciones que pueden variar en un rango muy amplio". (Arango y Perez, 2005)

Bibliografía

Arango G, Pérez J. 2005. Determinación de nitratos y amonio en muestras de suelo mediante el uso de electrodos selectivos. *Revista Facultad Nacional de Agronomía Medellín* 58: 2733-2740.

Baeza A, García A. 2011. Principios de electroquímica analítica. Universidad Nacional Autónoma de México.

Cabeza A, Urtiaga AM, Rivero MJ, Ortiz I. 2007. Ammonium removal from landfill leachate by anodic oxidation. *Journal of Hazardous Materials* 144. 715-719.

Caro R, Céspedes G. 2004. Lluvia ácida y eutrofización. Guía de Trabajo Práctico, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile.



Cid Amor Á. 2014. Estudio de viabilidad de un proceso de eliminación de amonio mediante electrooxidación en la EDAR Valle del Vinalopó (Elda). Tesis de Maestría, Universidad de Alicante, España.

García P. 2017. Los peces de Aculeo mueren por la pésima planificación territorial. diario Universidad de Chile. Recuperado de <http://radio.uchile.cl/2017/11/13/la-escases-hidrica-que-ha-generado-masiva-mortandad-de-peces-en-la-laguna-aculeo/>

Montilla F, Gamero-Quijano A, Morallón E. 2014. Electroodos de diamante dopado con boro para el tratamiento electroquímico de aguas. Boletín del Grupo Español del Carbón 31: 8-12.

Paneque V. 2010. Manual de técnicas analíticas para análisis de suelo, foliar, abonos orgánicos y fertilizantes químicos. Instituto Nacional de Ciencias Agrícolas, La Habana, Cuba.

Pedrerros P, Araneda N, Almanza V, Milla N, Torrejón F, Félez J, Álvarez D, Araneda A, Urrutia R. 2016. Diagnóstico ambiental y evaluación del estado trófico actual del Lago Vichuquén: Propuestas para su manejo y recuperación. Panel presentado en I Congreso Iberoamericano de Limnología, Universidad de Concepción, Chile.

Pérez García G. 2012. Nuevas tecnologías en la regeneración de aguas basadas en la eliminación electroquímica de contaminantes. Tesis Doctorado. Universidad de Cantabria, Santander, España.

