



PhD dissertation by **Alba Ceballos-Escalera López**

Electro-bioremediation of nitrate-contaminated groundwater: *from laboratory to on-site pilot plant*

Supervisors: Dr Sebastià Puig Broch, Dr Maria Dolors Balaguer and Dr Narcís Pous

Wednesday 20th March 2024, 10:00h, Aula Magna de la Facultat de Ciències

C/ Maria Aurèlia Capmany, 69, Campus Montilivi, 17003 Girona



Abstract

The combination of water scarcity and increasing pollution of available water poses significant challenges to governance and society. The problem is exacerbated in rural areas due to limited access to water management services. In these regions, modern agricultural and intensive livestock production practices contribute significantly to nitrate pollution of water bodies. Therefore, there is a pressing need for the development of sustainable decentralised treatment solutions.

This doctoral thesis focuses on nitrate removal by means of **water electro-bioremediation**, which harnesses the ability of certain microorganisms to exchange electrons with a solid material. Specifically, nitrate is reduced to dinitrogen gas (innocuous) using a cathode as an electron donor. This innovative process eliminates the need to introduce chemicals as reducing agents into the water (a common practice in conventional treatments), and prevents the generation of any residue. Moreover, the energy required is minimal.

Alba Ceballos-Escalera's has investigated the development of electro-bioremediation processes for nitrate removal at different scales. The experimental work started with laboratory experiments and concluded with the **treatment of polluted groundwater at an on-site pilot plant in Navata** (Alt Empordà, Catalonia). Main outputs are:

- Improvement of the nitrate reduction rate up to $5.0 \text{ kg NO}_3^- \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ ($\text{HRT}_{\text{cat}} 0.7 \text{ h}$) at laboratory-scale and up to $1.0 \text{ kg NO}_3^- \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ ($\text{HRT}_{\text{cat}} 0.7 \text{ h}$) at pilot-scale level (treating nitrate-contaminated groundwater on-site). Optimal nitrate removal occurs at pH 6 and 35°C with relatively low energy demand ($4\text{-}6 \text{ kWh kg}^{-1} \text{ NO}_3^-$). The OPEX cost is 0.40 € m^{-3} . To achieve this milestone, the researcher studied the reactor design, the water matrix and the challenges posed by on-site operation.
- Demonstration of the possibility of addressing the coexistence of arsenite and nitrate water contamination by means of electro-bioremediation processes. Arsenite was efficiently oxidised to arsenate as a critical step for its removal, thereby reducing its toxicity.
- Integration of electrochemical disinfection into a single-step electro-bioremediation system, allowing for the achievement of an effluent that met drinking water standards not only in terms of nitrates and nitrites thresholds but also with regard to pathogens.
- Development of an electrochemical water softening membrane-less reactor as a suitable pre-treatment for nitrate electro-bioremediation. The presence of hardness in the groundwater matrix can significantly affect electro-bioremediation performance.

These results constitute a significant step towards unlocking the full potential of electro-bioremediation in addressing nitrate-groundwater contamination, and demonstrate its environmental sustainability and economic competitiveness. Moreover, the technology has proved to be versatile in treating different contaminants such as arsenite and pathogens. This paves the way for further research and development that could lead to full-scale implementation and commercialisation of the technology. The thesis, which was directed by Dr Sebastià Puig, Dr Maria Dolors Balaguer and Dr Narcís Pous from the Laboratory of Chemical and Environmental Engineering of the University of Girona (LEQUIA), will be defended on March 20th at Aula Magna of UdG Faculty of Sciences (10:00h). The event is open to the public.

Publications: Electro-bioremediation of nitrate and arsenite polluted groundwater, Ceballos-Escalera, A. et al, *Water Research*, 2021, 19015, 116748 // Nitrate electro-bioremediation and water disinfection for rural areas, Ceballos-Escalera, A. et al, *Chemosphere*, 2024, 352, 141370

Resum

La combinació de l'escassetat d'aigua amb la contaminació de l'aigua disponible planteja reptes importants per l'Administració i la societat. Aquest problema s'agreuja a les zones rurals, que tenen un accés limitat als serveis de gestió de l'aigua. L'agricultura moderna i les pràctiques productives de la ramaderia intensiva contribueixen de manera significativa a la contaminació de l'aigua per nitrats. Això comporta una necessitat urgent de desenvolupar solucions sostenibles descentralitzades.

Aquesta tesi doctoral se centra en l'eliminació de nitrats per mitjà de **l'electro-bioremediació de l'aigua**, una tecnologia que aprofita la capacitat d'alguns microorganismes per intercanviar electrons amb un material sòlid. Així, el nitrat es redueix a dinitrogen gas (que és innocu) fent servir un càtode com a donador d'electrons. Aquest procés innovador elimina la necessitat d'afegir productes químics a l'aigua com a agents reductors, una pràctica comuna en tractaments convencionals, i evita així la generació de residus. A més, l'energia requerida és mínima.

Alba Ceballos-Escalera ha investigat el desenvolupament de processos d'electro-bioremediació per l'eliminació de nitrat a diferents escales. El treball experimental es va iniciar al laboratori i va concloure amb el **tractament d'aigua subterrània contaminada en una planta pilot ubicada a Navata** (Alt Empordà). Els resultats principals són:

- Millora de la reducció del nitrat fins a $5.0 \text{ kg NO}_3^- \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ ($\text{HRT}_{\text{cat}} 0.7 \text{ h}$) a escala laboratori i fins a $1.0 \text{ kg NO}_3^- \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ ($\text{HRT}_{\text{cat}} 0.7 \text{ h}$) a escala de planta pilot (tractament d'aigua subterrània contaminada amb nitrats in situ). L'eliminació òptima dels nitrats té lloc a pH 6 i a 35°C amb una demanda relativament baixa d'energia ($4\text{-}6 \text{ kWh kg}^{-1} \text{ NO}_3^-$). La despesa operativa (OPEX) és 0.40 € m^{-3} . Per assolir aquesta fita, la investigadora va estudiar el disseny del reactor, la matriu d'aigua i reptes relacionats amb l'operació en un entorn rellevant real.
- Demostració de la possibilitat de tractar aigua contaminada amb coexistència de nitrat i arsenit. L'arsenit es va oxidar de manera eficient a arseniat com un pas crític per la seva eliminació, reduint d'aquesta manera la seva toxicitat.
- Integració del procés de desinfecció electroquímica en un sistema d'electro-bioremediació d'una etapa, obtenint un efluent que compleix amb els paràmetres de qualitat de l'aigua de boca, no només pel que fa als límits de nitrats i nitrits sinó també pel que fa als patògens.
- Desenvolupament d'un reactor de descalcificació electroquímica sense membranes com a pre-tractament per a l'eliminació de nitrats per electro-bioremediació. La presència de calç en l'aigua subterrània pot afectar el rendiment de l'electro-bioremediació.

Aquests resultats constitueixen un pas significatiu per aprofitar tot el potencial de l'electro-bioremediació per tractar la contaminació d'aigües subterrànies per nitrats, i demostren la seva sostenibilitat ambiental i competitivitat econòmica. A més, s'ha provat que la tecnologia és prou versàtil per tractar diferents contaminants com l'arsenit i els patògens. S'obre, doncs, el camí per dur a terme més tasques de R+D que condueixen a la implementació de la tecnologia a escala real i a la seva comercialització. La tesis, que va ser dirigida pels Drs. Sebastià Puig, Maria Dolors Balaguer i Narcís Pous del Laboratori d'Enginyeria Química i Ambiental de la Universitat de Girona (LEQUIA), es defensarà el 20 de març l'Aula Magna de la Facultat de Ciències (10:00h), en un acte públic.

Publicacions: Electro-bioremediation of nitrate and arsenite polluted groundwater, Ceballos-Escalera, A. et al, *Water Research*, 2021, 19015, 116748. Nitrate electro-bioremediation and water disinfection for rural areas, Ceballos-Escalera, A. et al, *Chemosphere*, 2024, 352, 141370

Resumen

La combinación de la escasez de agua con la contaminación del agua disponible plantea retos importantes para la Administración y la sociedad. Este problema se agrava en las zonas rurales, que tienen un acceso limitado a los servicios de gestión del agua. La agricultura moderna y las prácticas productivas de la ganadería intensiva contribuyen de forma significativa a la contaminación del agua por nitratos. Ello implica una necesidad urgente de desarrollar soluciones sostenibles descentralizadas.

Esta tesis doctoral se focaliza en la eliminación de nitratos por medio de la **electro-bioremediación del agua**, una tecnología que aprovecha la capacidad de algunos microorganismos para intercambiar electrones con un material sólido. Así, el nitrato se reduce a dinitrógeno gas (que es inocuo) utilizando un cátodo como dador de electrones. Este proceso innovador elimina la necesidad de añadir productos químicos al agua como agentes reductores, una práctica habitual en tratamientos convencionales, y evita así la generación de residuos. Además, la energía requerida es mínima.

Alba Ceballos-Escalera ha investigado el desarrollo de procesos de electro-bioremediación para la eliminación de nitrato a distintas escalas. El trabajo experimental se inició en el laboratorio y concluyó con el **tratamiento de agua subterránea contaminada en una planta piloto ubicada en Navata** (Alt Empordà). Los principales resultados son:

- Mejora de la reducción del nitrato hasta $5.0 \text{ kg NO}_3^- \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ (HRT_{cat} 0.7 h) y hasta $1.0 \text{ kg NO}_3^- \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ (HRT_{cat} 0.7 h) a escala de planta piloto (tratamiento de agua subterránea contaminada con nitratos in situ). La eliminación óptima de los nitratos tiene lugar a pH 6 y a 35°C con una demanda relativamente baja de energía (4-6 kWh kg⁻¹ NO₃⁻). El coste operativo (OPEX) es 0.40€m⁻³. Para alcanzar este hito, la investigadora estudió el diseño del reactor, la matriz de agua y retos relacionados con la operación en un entorno relevante real.
- Demostración de la posibilidad de tratar agua contaminada con coexistencia de nitrato y arsenito. El arsenito se oxidó de forma eficiente a arseniato como paso crítico para su eliminación, reduciendo así su toxicidad.
- Integración del proceso de desinfección electroquímica en un sistema de electro-bioremediación de una etapa, obteniendo un efluente que cumple con los parámetros de calidad del agua de boca, no sólo en cuanto a los valores límite de nitratos y nitritos sino también en cuanto al contenido en patógenos.
- Desarrollo de un reactor de descalcificación electroquímico sin membranas como pre-tratamiento para la eliminación de nitratos para electro-bioremediación. La presencia de cal en el agua subterránea puede afectar el rendimiento de la electro-bioremediación.

Estos resultados constituyen un paso significativo para aprovechar el potencial de la electro-bioremediación para tratar la contaminación de aguas subterráneas por nitratos, y demuestran su sostenibilidad ambiental y competitividad económica. Además, se ha probado que la tecnología es suficientemente versátil para tratar distintos contaminantes como el arsenito y los patógenos. Se abre, pues, una vía para continuar realizando I+D que culmine con la implementación de la tecnología a escala real y su comercialización. La tesis, que fue dirigida por los Dres. Sebastià Puig, Maria Dolors Balaguer y Narcís Pous del Laboratorio de Ingeniería Química y Ambiental de la Universitat de Girona ([LEQUIA](#)), se defenderá el 20 de marzo en el Aula Magna de la Facultad de Ciencias de la UdG (10:00h), en un acto público.

Publicaciones: Electro-bioremediation of nitrate and arsenite polluted groundwater, Ceballos-Escalera, A. et al, *Water Research*, 2021, 19015, 116748. Nitrate electro-bioremediation and water disinfection for rural areas, Ceballos-Escalera, A. et al, *Chemosphere*, 2024, 352, 141370.