

DESARROLLO DE UN SENSOR VIRTUAL BASADO EN LA MEDICIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD PARA LA MONITORIZACIÓN DE NUTRIENTES EN CULTIVOS DE MICROALGAS. UN ESTUDIO PRELIMINAR.

Rebecca Nordio
rnordio@ual.es

Ana Sánchez-Zurano, Enrique Rodríguez-Miranda, José Luis Guzmán, Francisco Gabriel Acién
asz563@ual.es, enrique.romir@gmail.com, joguzman@ual.es, facien@ual.es

Resumen

Las microalgas son organismos capaces de realizar la fotosíntesis, aprovechando la luz y el CO₂ para crecer y aumentar su biomasa, la cual es muy valiosa en el desarrollo de multitud de aplicaciones. En la actualidad, la biomasa de microalgas está atrayendo el interés de nuevos sectores industriales, como los biocombustibles, los biopesticidas, la nutrición humana, los cosméticos y la acuicultura. Uno de los parámetros fundamentales para el crecimiento óptimo de las microalgas es un adecuado suministro de nutrientes. Las microalgas para crecer, aparte de luz, carbono y agua, necesitan el nitrógeno (N) y el fósforo (P), además de otros micronutrientes. En la producción de microalgas con agua limpia, estos macronutrientes se administran en forma de nitratos (NO₃) y fosfatos (PO₄³⁻), respectivamente. Sin embargo, este aporte de nutrientes representa un alto coste de la producción global. Por ello, es fundamental optimizar el aporte global de sales al cultivo, sin limitar el crecimiento de los microorganismos y reduciendo los costes.

Bajo este enfoque, se realizó un estudio preliminar para desarrollar un sensor virtual para el seguimiento de nutrientes (NO₃, PO₄³⁻) en un cultivo de microalgas utilizando para ello una sonda de conductividad eléctrica. Mediante la señal proporcionada por el sensor, ha sido posible determinar la concentración de sales en el cultivo a partir de las constantes de conductividad determinadas en laboratorio. La correlación obtenida se validó primero a escala de laboratorio y posteriormente en sistemas reales (reactor raceway, 80 m²) con una alta precisión (R²=0.8). Los resultados obtenidos son prometedores ya que pueden permitir alcanzar una buena aproximación para estimar la concentración de sales, como NO₃, y PO₄³⁻, en los cultivos de microalgas, utilizando la medida de conductividad.

Palabras clave: Microalgas, sensor virtual, conductividad, nutrientes, modelado

1. INTRODUCCIÓN

Las microalgas son organismos fotosintéticos capaces de convertir la radiación solar y el dióxido de carbono en biomasa de valor comercial. En el último siglo, las microalgas han despertado interés en sectores industriales como la cosmética, la alimentación humana, la acuicultura y la alimentación animal, los biofertilizantes/biopesticidas y los biocombustibles [2]. Sin embargo, esta tecnología aún no está muy implantada a escala industrial de forma masiva debido a la necesidad de mejorar la digitalización, biología e ingeniería de estos procesos. A esto hay que sumar las limitaciones impuestas por los requisitos específicos de estos microorganismos, como las condiciones ambientales adecuadas en términos de radiación solar y temperatura necesarias para maximizar la productividad, las condiciones de cultivo adecuadas (como pH, oxígeno disuelto (OD)) y las condiciones de funcionamiento óptimas relacionadas con el diseño del reactor y el suministro de nutrientes [6]. Para que el proceso sea realizable a escala industrial, se requiere una optimización de los parámetros más relevantes, así como una mayor automatización de su funcionamiento. En las plantas con un nivel de automatización más avanzado, se suele realizar un control automático de las variables de pH y oxígeno disuelto [4]. Por otro lado, hasta ahora no existe un control basado en el suministro de nutrientes, aunque éste suele ser uno de los factores más costosos en la producción a gran escala. Los nutrientes, como el nitrógeno y el fósforo, suelen suministrarse en forma de fertilizantes y contribuyen significativamente al coste global final, variando entre el 5 y el 20%, dependiendo del método de operación [1]. En las últimas décadas la atención se ha centrado en como reducir estos costes, ya sea diseñando la mezcla más rentable y el suministro de sal de forma que se

garantice la máxima productividad y se limiten los residuos, o utilizando nuevos medios que contengan intrínsecamente los nutrientes necesarios, como las aguas residuales.

La cantidad de nutrientes disueltos en el cultivo puede proporcionar mucha información sobre la eficacia de la producción de biomasa o la recuperación de aguas residuales y suele medirse diariamente para permitir su seguimiento y evolución. Por lo general, se evalúan en el laboratorio, a partir de muestras tomadas diariamente permitiendo así realizar un seguimiento continuo del estado del cultivo. Uno de los sistemas más utilizados es la cromatografía de gases, pero el Ministerio español también ha aprobado otras metodologías basadas en el uso de métodos colorimétricos, que permiten medirla concentración de nutrientes usando un espectrofotómetro uv-visible, como el método fosfo-vanada-molibdato para el PO_4^{3-} o el método basado en el reactivo de Nessler para el NH_4 [5]. Estas metodologías suelen ser muy costosas y requieren mucho tiempo, además de ser a veces inexactas y propensas a errores.

En este contexto, es de máximo interés encontrar una tecnología de bajo coste que permita el seguimiento de la concentración de nutrientes. La conductividad es una medida sencilla que se realiza de forma rutinaria en el contexto del tratamiento de aguas residuales y agricultura, para la medida de salinidad y calidad. Es posible correlacionarla con la presencia de contaminantes [3], o con la población microbiológica [7]. En otros casos, se ha podido evaluar la presencia de nitrógeno en los suelos agrícolas, pero utilizando métodos avanzados de modelización [8]. Además, este tipo de sensores no aumentan significativamente el coste de inversión, ya que es una tecnología de bajo coste.

Por lo tanto, el objetivo de este trabajo es el desarrollo de un sensor virtual en línea basado en la medición de la conductividad, que permita relacionar los valores obtenidos con la concentración de los nutrientes en un cultivo de microalgas. Para ello, se han realizado estudios preliminares en los que se miden las constantes de conductividad para cada uno de los iones considerados (Na^+ , NO_3^- , K^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) en el laboratorio y se ha desarrollado una correlación entre la señal de conductividad [mS/cm] y la concentración de sales en el cultivo. Esta correlación ha sido validada en laboratorio y posteriormente en condiciones reales en un cultivo de microalgas en reactores raceway a escala demostrativa.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

El estudio se realizó en la planta piloto SABANA, ubicada en el centro IFAPA de La Cañada en Almería, España. El sensor se ha desarrollado para un reactor abierto tipo raceway con un volumen de 12 m^3 y una superficie de 80 m^2 . Los reactores tipo raceway se utilizan comúnmente en los sistemas de producción de microalgas y en particular para el tratamiento de las aguas residuales, siendo una instalación de bajo coste, pero que garantiza una gran relación superficie-volumen. El reactor consiste en un estanque de polipropileno compuesto por dos canales de 40 m de largo (0.46 m de alto \times 1 m de ancho) conectados por curvas de 180° . El líquido es impulsado por una rueda de palas de acero inoxidable que mantiene una velocidad constante de 0.2 m/s . En el canal, a una distancia de 1 m respecto a la rueda de palas, se sitúa un foso de 0.59 m^3 , donde se realiza la inyección de aire y CO_2 mediante unos difusores en el fondo (Figura 1). El sistema opera de forma continua a una profundidad de 15 cm , con una tasa de dilución de 0.2 días^{-1} , lo que significa que cada día se renueva el 20% del volumen total del reactor y se compensa un medio de cultivo compuesto de agua con sales disueltas. La concentración diaria de las sales añadidas al sistema se describe en la Tabla 1.



Figura 1: Reactor raceway usado durante este estudio

Se ha utilizado una célula de conductividad en titanio CRISON 5392 para la medición en laboratorio de las constantes de cada ion como para la medición en línea de la conductividad.

La composición de nutrientes (NO_3^- , PO_4^{3-}) en salida al sistema se analizó según los métodos oficiales estándar aprobados por el Ministerio español (1986) [4]. El NO_3^- se midió a 220 y 275 nm (Estándar de Nitrato IC 74246); el PO_4^{3-} se midió por el método espectrofotométrico visible a través de un complejo de fosfo-vanado-molibdato (Estándar de Fosfato IC: 38364).

Tabla 1: Concentración de fertilizante utilizada en el sistema de microalgas

Sal	Concentración [g/l]
NaNO ₃	0.45
MgSO ₄	0.09
KH ₂ PO ₄	0.07
Kerantol	0.0015

3. DISCUSIÓN Y RESULTADOS

3.1 RELACIÓN CONDUCTIVIDAD-NUTRIENTES

La conductividad se relaciona con la concentración de sales, a través de una constante K_{tot} como se describe en (1):

$$CE = K_{tot} [Sales] \quad (1)$$

Donde CE [mS/cm] es la conductividad eléctrica, K_{tot} [mS cm² / g] es la constante de conductividad típica del sistema medido, $[Sales]$ es la concentración de sales en el medio en [g/l].

Dado que la conductividad es aditiva, es posible estudiar la contribución de cada ion sobre la conductividad total como se describe en (2).

$$CE = K_{NO_3^-} [NO_3^-] + K_{PO_4^{3-}} [PO_4^{3-}] + K_{Mg^{2+}} [Mg^{2+}] + K_{SO_4^{2-}} [SO_4^{2-}] + K_{Na^+} [Na^+] + K_K [K^+] \quad (2)$$

Donde K_i [mS cm² / g] es la constante de conductividad de cada ion considerado y $[i]$ es la concentración de cada ion en [g/l].

En el caso específico, sólo se explicitan las contribuciones del nitrato y del fosfato, ya que son las únicas que pueden medirse en el laboratorio, mientras que el resto de las contribuciones se agrupan en un único término $K_x[X]$ [mS/cm] (3).

$$CE = K_{NO_3} [NO_3^-] + K_{PO_4} [PO_4^{3-}] + K_x[X] \quad (3)$$

Las constantes de cada ion y las constantes global se han calculado en el laboratorio midiendo la conductividad del agua destilada (20 °C) a la que se añadieron concentraciones conocidas de sales. La pendiente de las rectas obtenidas (Figura 2a y 2b) representa la constante K_i y se resumen en la Tabla 2a y 2b.

Tabla 2a-b: Constantes K_i calculadas en laboratorio para cada ion and sales

Ion	K_i [S cm ² / g]
Na ⁺	1.41
NO ₃ ⁻	1.25
Mg ²⁺	0.87
SO ₄ ²⁻	0.50
K ⁺	0.75
PO ₄ ³⁻	0.42

Sal	K_i [S cm ² / g]
NaNO ₃	1.29
MgSO ₄	0.51
KH ₂ PO ₄	0.57

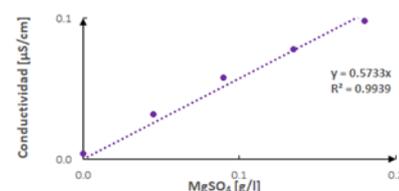
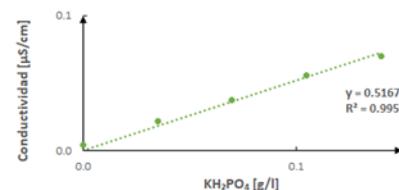
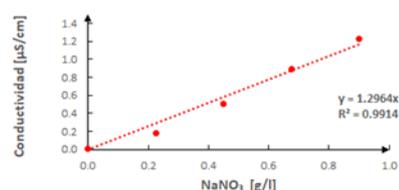
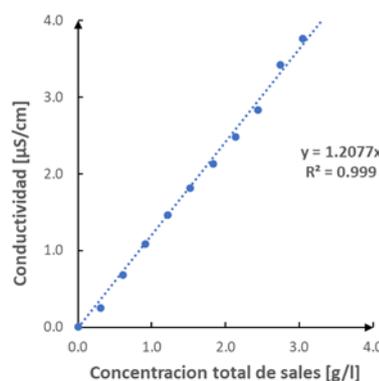


Figura 2a-b: Ejemplos de correlación de conductividad - concentración de sales obtenida en laboratorio. La pendiente de la recta representa la constante K_i

3.2 CORRELACIÓN CONDUCTIVIDAD-NUTRIENTES EN SISTEMAS REALES

El estudio preliminar en el laboratorio reveló una correlación lineal entre la conductividad y los nutrientes. Para ello, se instaló el mismo conductímetro en uno de los canales del reactor raceway, midiendo el valor de la conductividad del cultivo cada segundo. La Figura 3 muestra un ejemplo de la evolución de la conductividad en un cultivo de microalgas.

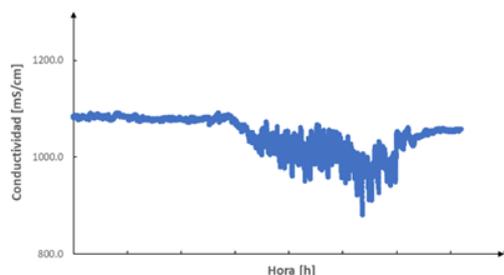


Figura 3: Curva de conductividad típica durante un día en reactor tipo raceway con microalgas.

Típicamente, cada mañana se recogen muestras del reactor; primero se filtran para separar la biomasa del medio de cultivo, y posteriormente se analizan en el laboratorio las concentraciones de nutrientes. Las muestras se recogen por la mañana a una hora precisa a la que corresponde un valor puntual de conductividad.

Se consideró un conjunto de datos de 27 puntos experimentales en un periodo de tiempo comprendido entre diciembre de 2021 y junio de 2022.

$K_x[X]$ se calculó como (4) teniendo en cuenta de la conductividad propia del agua de entrada (CE_w), asunta como constante e igual a 0.55 [mS/cm]. Los valores calculados mediante la ecuación se relacionan con la concentración de NO_3^- como representado en Figura 4.

$$[X]K_x = CE - CE_w - K_{PO_4^{3-}}[PO_4^{3-}] + K_{NO_3^-}[NO_3^-] \quad (4)$$

Del mismo modo, el fosfato se consume en proporción al nitrato y la relación entre ambos consumos en el reactor raceway es constante e igual a 0.19 gNO_3^-/PO_4^{3-} (Figura 5)

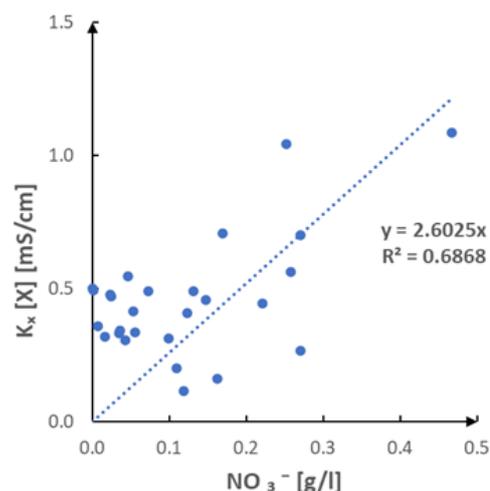


Figura 4: Correlación entre $K_x [X]$ y NO_3^- medido experimentalmente.

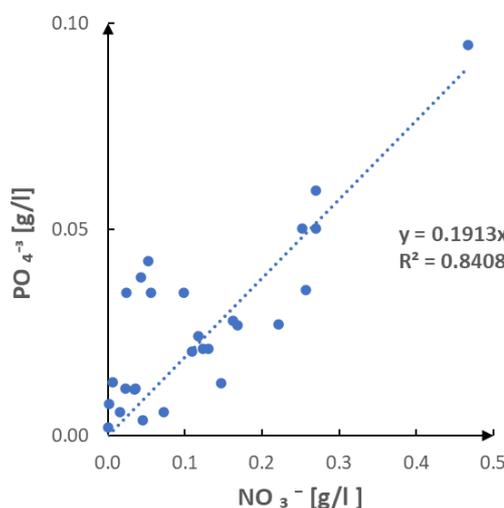


Figura 5: Correlación entre PO_4^{3-} y NO_3^- experimentales.

De este modo, has ido posible determinar una correlación lineal entre la conductividad y el NO_3^- como se describe en (5).

$$[NO_3^-] = \frac{CE - CE_w}{0.19 K_{PO_4^{3-}} + K_{NO_3^-} + 2.6} \quad (5)$$

Las figuras 6 y 7 muestran los puntos experimentales comparados con los puntos predichos por el modelo ($R^2=0.8$).

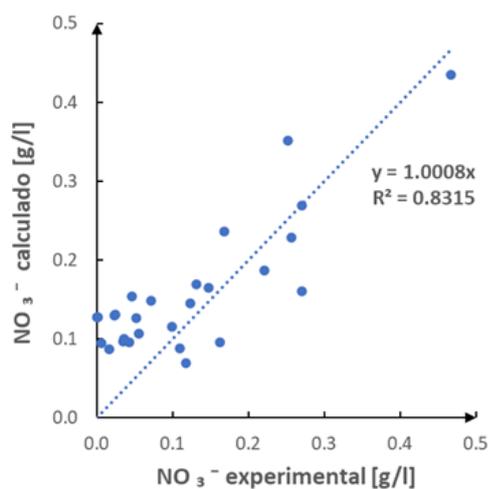


Figura 6: NO₃⁻ experimental y calculado.

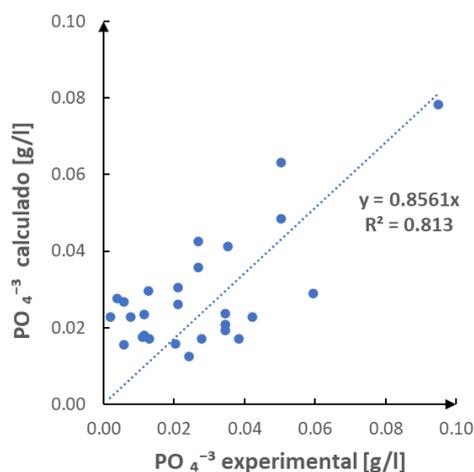


Figura 7: PO₄³⁻ experimental y calculado

4. CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

Este estudio preliminar ha demostrado que la conductividad puede ser una medida válida para el seguimiento de los nutrientes en línea. En futuros trabajos, está previsto ampliar el conjunto de datos experimentales para confirmar las tendencias encontradas y el modelo desarrollado. Además, será necesaria la validación durante un largo periodo de tiempo.

No obstante, el estudio es prometedor y permite pensar en algunos desarrollos y perspectivas futuras. En primer lugar, un sensor de este tipo permitiría el seguimiento en línea de los nutrientes, sustituyendo la medición puntual y experimental con la consiguiente reducción de tiempo y costes.

En segundo lugar, con un sensor en línea, se podrían desarrollar nuevas arquitecturas de control a demanda,

suministrando nutrientes al sistema sólo cuando se necesiten. De hecho, se podría desarrollar un sistema de control que maximice el crecimiento de las microalgas, no sólo en función de los parámetros típicos que se controlan en estos sistemas, como el pH, el OD y el nivel, sino también en función de la necesidad de nutrientes de las microalgas. Un esquema tentativo del control está representado en Figura 8.

Esto permitiría dar un paso más hacia la digitalización y automatización de los procesos de cultivo de microalgas, y podría contribuir a un despliegue económicamente viable de este proceso a escala industrial.

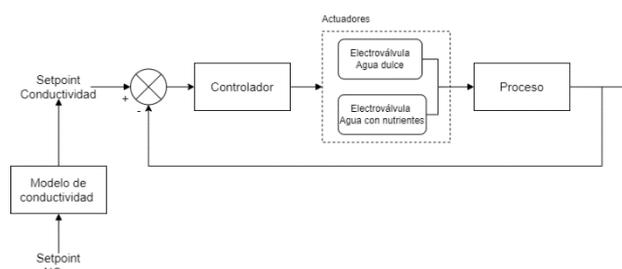


Figura 8: Esquema tentativo de control de nutrientes

English summary

DEVELOPMENT OF A VIRTUAL SENSOR BASED ON CONDUCTIVITY MEASUREMENT FOR NUTRIENT MONITORING IN MICROALGAE CULTIVATIONS. A PRELIMINARY STUDY.

Abstract

Microalgae are photosynthetic organisms that can grow under light and convert CO₂ into valuable biomass. Nowadays, microalgae biomass is attracting the interest of new merging industrial sectors such as biofuels, biopesticides, human nutrition, cosmetics and aquaculture. One of the key parameters for optimal microalgae growing is adequate nutrient supply. Microalgae, apart from light, carbon, and water, need macronutrients such as nitrogen (N) and phosphorus (P) to grow. In microalgae production with clean water, these nutrients are supplied in the form nitrates (NO₃⁻) and phosphates (PO₄³⁻), respectively. However, the nutrients are generally provided by fertilizers, representing a high cost of the overall production. For this reason, optimizing the overall salts' contribution to the culture is fundamental not limiting their growth and reducing

costs. In this framework, it was developed an online sensor for the nutrients (NO_3^- , PO_4^{3-}) tracing in a microalgal culture using a conductivity probe. Using the signal provided by the sensor, it was possible to determine the concentration of salts in the culture from a mathematical correlation and by measuring the conductivity constants in the laboratory. The described correlation was determined first in small lab scales and then in real systems (Raceways reactor, 12 m³) with a high accuracy ($R^2=0.8$). The results obtained are promising as they may allow to reach a good mathematical approximation to estimate the salts' concentration using the conductivity measure.

Keywords: Microalgae, sensor online, conductivity, nutrients.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado con los proyectos: *Digitalgaesation Project* Founded by H2020 Research and Innovation programme under the Marie Skłodowska-Curie grant agreement No.955520 y plan Nacional PID2020-112709RB-C21 del Ministerio de Ciencia, Innovacion y Universidades.

Referencias

- [1] Ación, F. G., Fernández, J. M., Magán, J. J. & Molina, E. (2012). Production cost of a real microalgae production plant and strategies to reduce it. *Biotechnology Advances*, 30(6), 1344–1353. doi: 10.1016/j.biotechadv.2012.02.005.
- [2] Chisti, Y. (2008). Biodiesel from microalgae beats bioethanol. *Trends in Biotechnology*, 26(3), 126–131. doi: 10.1016/j.tibtech.2007.12.002.
- [3] De Sousa, D. N. R., Mozeto, A. A., Carneiro, R. L. & Fadini, P.S. (2014). Electrical conductivity and emerging contaminant as markers of surface freshwater contamination by wastewater. *Science of the Total Environment*, 484(1), 19–26. doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.02.135.
- [4] Guzmán, J. L. Ación, F. G. & Berenguel, M. (2021). Modelado y control de la producción de microalgas en fotobiorreactores industriales. *Revista Iberoamericana de Automática e Informática industrial*, 18(1), 1-18. doi: 10.4995/riai.2020.13604
- [5] MAPA. Métodos oficiales de análisis, Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, 1,221–285, 1986
- [6] Posten, C. (2009). Design principles of photobioreactors for cultivation of microalgae. *Engineering in Life Sciences*, 9 (3), 165–177. doi: 10.1002/elsc.200900003.
- [7] Shrestha, P. M., Malvankar, N. S. & Werner, J. J. (2014). Correlation between microbial community and granule conductivity in anaerobic bioreactors for brewery wastewater treatment. *Bioresource Technology*, 174, 306–310. doi: 10.1016/j.biortech.2014.10.004.
- [8] Zhang, D., Wang, P. & Cui, R. (2022), Electrical conductivity and dissolved oxygen as predictors of nitrate concentrations in shallow groundwater in Erhai Lake region. *Science of the Total Environment*, 802. doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.149879.



© 2022 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution CC BY-NC-SA 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/deed.es>).