

Trabajo de Fin de Máster

Master en Ingeniería Ambiental

Eliminación de nitrógeno de aguas residuales.
Método electroquímico y alternativas convencionales.

Autor: Adrián Delgado Béjar

Tutor: Yolanda Luna Galiano

Dpto. de Ingeniería Química y Ambiental
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2020



Trabajo de Fin de Máster
Máster en Ingeniería Ambiental

Eliminación de nitrógeno de aguas residuales. Método electroquímico y alternativas convencionales.

Autor:

Adrián Delgado Béjar

Tutor:

Yolanda Luna Galiano

Profesora Titular de Universidad

Dpto. de Ingeniería Química y Ambiental

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Universidad de Sevilla

Sevilla, 2020

Trabajo de Fin de Máster: Eliminación de nitrógeno de aguas residuales. Método electroquímico y alternativas convencionales.

Autor: Adrián Delgado Béjar
Tutor: Yolanda Luna Galiano

El tribunal nombrado para juzgar el Proyecto arriba indicado, compuesto por los siguientes miembros:

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2020.
El Secretario del Tribunal.

Agradecimientos.

Cuando entré en la carrera de Ingeniería Química, yo no tenía ni la más remota idea de lo que era la Ingeniería Química, e incluso dudaba si era lo que quería hacer, pero fue gracias a mis compañeros y profesores que decidiese continuar en este mundo y, a día de hoy, estoy muy agradecido por ello. Mencionar una profesora, Carmen Hernández, mi profesora de Matemáticas I, ya que, sin saberlo, fue una de las personas que me ayudó a tomar esta decisión.

Hoy acaba mi etapa universitaria, una etapa llena de recuerdos y vivencias que definen cómo soy a día de hoy. Destacar siempre el nombre de mis compañeras de aventuras, Rosana y Rebeca, mis dos amigas para toda la vida que conocí mi primer y mi segundo día en Sevilla respectivamente. Espero que las medidas anti-COVID nos permitan vencer pronto la distancia física que nos separa.

Muchas gracias, a Yolanda Luna, mi tutora, que me ha permitido orientar este trabajo con la mayor libertad que un profesor podría haberlo hecho y me ha ayudado a perfilarlo para que el resultado sea impecable.

Gracias en general a la ciudad de Sevilla que me ha brindado tantas oportunidades y tantas experiencias, donde he sido bienvenido y donde he sido tratado con mucho cariño.

Por último, y en este caso, más importante, gracias a mi familia que me ha apoyado en todo momento y siempre ha confiado en mis decisiones.

Trabajo de Fin de Máster:
Eliminación de nitrógeno de aguas residuales. Método electroquímico y alternativas
convencionales.

Resumen.

El amoníaco es uno de los principales contaminantes del agua y se produce en muchas actividades del ser humano. La eliminación de dicho compuesto de las aguas residuales es compleja, por lo que muchas técnicas se han desarrollado a lo largo del último siglo como la desnitrificación biológica y el stripping con aire. Sin embargo, estas tecnologías presentan la desventaja de ser incapaces de alcanzar bajas concentraciones, afectando así los cuerpos de agua donde se vierten, dañando el ecosistema de la zona. Además, son tecnologías dependientes de temperaturas óptimas y de una gran infraestructura para el realizar dicho tratamiento.

Se han investigado nuevas tecnologías para la eliminación de amoníaco. Una de ellas es la oxidación electroquímica del amoníaco. Este proceso es capaz de eliminar el amoníaco de las aguas residuales, alcanzando bajas concentraciones y oxidándolo a nitrógeno gas. El nitrógeno gas es un compuesto inocuo que puede liberarse en la atmósfera, ya que el 79% volumétrico de ella está compuesta por N_2 .

En este trabajo se presenta este último método de desnitrificación, comparando las diferentes formas de llevarlo a cabo y explicando cómo se podría escalar industrialmente. Además, también incluye el efecto que tiene la composición del agua residual en el proceso y cómo se podría adaptar para que la tecnología fuese válida para la misma.

Trabajo de Fin de Máster:
Eliminación de nitrógeno de aguas residuales. Método electroquímico y alternativas convencionales.

Abstract.

Water scarcity is a problem that affects heterogeneously all the world.

Ammonia is one of the principal contaminants of water and is produced in many activities of the human being. The removal of ammonia from wastewater is complex, many techniques have been developed through time like biological denitrification and air stripping. However, they present the disadvantages of not being able to reach low concentrations, and are dependent on optimal temperature and big infrastructure to perform the treatment.

New technologies for ammonia removal are researched. One of them is the use of electrochemical oxidation of ammonia. This process is capable to remove the ammonia in the wastewater, achieving low concentrations by oxidizing it to dinitrogen. Dinitrogen is an innocuous compound that can be released in the atmosphere since 79% of it is composed of N_2 .

This thesis presents this last method of denitrification, comparing the different ways to perform it and explaining how the industrial scaling could be done. Additionally, it also includes the effect that the wastewater composition has in this process and how it could be adapted to make it valid for this technology.

Trabajo de Fin de Máster:
Eliminación de nitrógeno de aguas residuales. Método electroquímico y alternativas
convencionales.

Índice.

Agradecimientos.....	vii
Resumen.....	ix
Abstract.....	xi
Índice.....	xiii
Índice de figuras.....	xv
Índice de ecuaciones.....	xvii
Índice de tablas.....	xix
1. Introducción.....	1
2. Objetivos y alcance.....	3
3. Revisión bibliográfica.....	5
3.1 Contaminación por compuestos nitrogenados.....	6
3.1.1 Química del amoniaco.....	7
3.2 Procesos de eliminación de amoniaco.....	9
3.2.1 Eliminación biológica de nitrógeno.....	9
3.2.2 Eliminación físico química del nitrógeno.....	12
3.3 Oxidación electroquímica.....	13
3.3.1 Oxidación electroquímica de amonio.....	16
3.3.2 Nivel de madurez tecnológica.....	19
3.3.3 Desinfección electroquímica del agua.....	19
3.4 Posibles variaciones del proceso.....	20
3.4.1 Inversión de la polaridad en los tratamientos de agua.....	20
3.4.2 Electrocatalizadores para electrooxidación de amonio.....	21
3.4.3 Adición de NaCl.....	27
3.4.4 Eliminación de amonio utilizando células con electrodos.....	31
3.5 Escalado industrial.....	32
3.5.1 Similitud Geométrica.....	32
3.5.2 Similitud cinemática.....	33
3.5.3 Similitud térmica.....	33
3.5.4 Similitud intensidad/voltaje.....	33
3.6 Estimación económica.....	33
3.6.1 Coste energético.....	34
3.6.2 Coste de los electrodos.....	34
3.6.3 Coste de la membrana.....	34

Trabajo de Fin de Máster:

Eliminación de nitrógeno de aguas residuales. Método electroquímico y alternativas convencionales.

3.6.4	Electrocélula.....	35
3.6.5	Reservorio.....	35
3.6.6	Actualización de los costes.....	35
4.	Conclusión.....	37
	Bibliografía.....	39

Índice de figuras.

Figura 3.1-Seguía mundial (5).	5
Figura 3.2-Efectos del pH y la temperatura en la distribución de amoniaco y de amonio en el agua (32).....	7
Figura 3.3-Diagrama de saturación (P-T) del amoniaco (33).....	8
Figura 3.4-Diagrama de Pourbaix. El equilibrio entre el amonio y el amoniaco se da a pH 9,25 y 25°C (34).....	9
Figura 3.5-Representación esquemática del proceso combinado de SHARON y ANAMMOX (53).	11
Figura 3.6-Célula electroquímica constituida por 4 bloques acrílicos (64).	14
Figura 3.7-Mecanismo del amoniaco (69).....	16
Figura 3.8-Concentración de cloro y total del nitrógeno disuelto combinados durante el punto de ruptura de la cloración; y electrooxidación indirecta de amoniaco (73).	18
Figura 3.9-Cambios en la concentración de nitrógeno amonio (A), nitrógeno nitrato (B), y nitrógeno total inorgánico (C) con el tiempo. El nitrógeno inorgánico se refiere a $\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ (11).	19
Figura 3.10-Composición de velocidad de formación de N_2 a partir de la descomposición de NH_3 sobre Pt, Rh e Ir, a presión parcial de NH_3 igual a 0,0013 bar (65).	22
Figura 3.11- Curvas de voltamperometría cíclica para electrodos de fibra de carbono con diferentes metales nobles. Con 20 mM NH_4OH , 0,2 M KOH , y 25°C. La intensidad está normalizada por la cantidad de metal noble para corregir cualquier tipo de diferencia. Electrodo 1 (Rh: 5.0 mg cm^{-1}), electrodo 2 (Pt: 5.3 mg cm^{-1}), electrodo 3 (Pt-Rh: 5.2 mg cm^{-1}), electrodo 4 (Pt-Ir-Rh: 5.1 mg cm^{-1}) y electrodo 5 (Pt-Ir: 4.6 mg cm^{-1}).	24
Figura 3.12-Actuación galvanostática de los electrodos más prometedores para la electrólisis de amoniaco (electrodos de Pt, Pt-Ir y Pt-Ir-Rh), basados en los resultados de la Figura 3.11. Los experimentos se realizaron en una solución de 20 mM NH_4OH , 0.2 M KOH , a 25°C.	24
Figura 3.13-Respuesta cíclica voltamperométrica de los electrodos de diamante dopado con boro (DDB), carbono vidrioso (GC), grafito pirolítico de plano de borde (EPPG), grafito pirolítico de plano basal (BPPG) y grafito pirolítico altamente ordenado (HOPG) en una solución de 0,1 M KCl acuosa en la cual 0,1% de amoniaco ha sido burbujeada durante 4 minutos. La línea discontinua es la respuesta del electrodo en ausencia de amoniaco. La velocidad de escaneo en todos los casos fue de 100 mV/s.....	27
Figura 3.14-Rendimiento de conversión y su eficiencia coulombica de NH_3 hacia N_2 en una célula con membrana y electrodo de IrO_2 en una solución de 0,5 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y pH 12 con un cambio en la concentración de ion cloro (72).....	29
Figura 3.15-Gráfico del coste anual (izquierda) y conductividad (derecha) vs adición de NaCl (72).	31
Figura 3.16-A la izquierda, concentración; a la derecha, porcentaje eliminado y selectividad de Na^+ y NH_4^+ como función del voltaje de la célula. Las barras de error muestran el rango de experimentos dobles (98).	32

Trabajo de Fin de Máster:
Eliminación de nitrógeno de aguas residuales. Método electroquímico y alternativas
convencionales.

Índice de ecuaciones.

Ecuación 3.1-Equilibrio entre las especies del amoniaco (29).	7
Ecuación 3.2-Nitrificación aerobia. Oxidación de amonio (35) (36) (37).	9
Ecuación 3.3-Nitrificación aerobia. Oxidación de nitrito (35) (36) (37).	9
Ecuación 3.4-Desnitrificación anóxica. Oxidación de nitrato (38) (39) (40).	9
Ecuación 3.5-Desnitrificación anóxica. Oxidación del nitrito a N ₂ (38) (39) (40).	9
Ecuación 3.6-Proceso ANAMMOX con amonio y nitrato como reactivos (52).	10
Ecuación 3.7-PRoceso ANAMMOX con amonio y nitrito como reactivos (52).	10
Ecuación 3.8-Oxidación de amoniaco a nitrito (55).	11
Ecuación 3.9-Oxidación de amoniaco a nitrógeno gas y nitrato (54).	11
Ecuación 3.10-Ecuación general de reducción (63).	14
Ecuación 3.11-Relación entre la concentración de las especies oxidadas y reducidas (63).	14
Ecuación 3.12-Relación entre diferencia de energía libre de Gibbs y potencial (63).	15
Ecuación 3.13-Relación entre la diferencia de energía libre de Gibbs estándar y el potencial estándar entre electrodos (63).	15
Ecuación 3.14-Ecuación de Nernst (63).	15
Ecuación 3.15-Cálculo del potencial de célula (63).	15
Ecuación 3.16-Ley de Faraday (63).	15
Ecuación 3.17-Intensidad de corriente (63).	16
Ecuación 3.18-Ley de Faraday en términos de tiempo (63).	16
Ecuación 3.19-Reacción de oxidación del amonio (63).	16
Ecuación 3.20-Adsorción de amoniaco (70).	17
Ecuación 3.21-Oxidación de amoniaco (70).	17
Ecuación 3.22-Oxidación de NH ₂ (70).	17
Ecuación 3.23-Reacción entre especies adsorbidas de nitrógeno (70).	17
Ecuación 3.24-Formación de nitrógeno gas (70).	17
Ecuación 3.25-Oxidación de NH (70).	17
Ecuación 3.26-Evolución del oxígeno (4).	17
Ecuación 3.27-Ruptura del agua para producir hidrogeno (4).	17
Ecuación 3.28-Producción de cloro a partir de soluciones con ion cloro (71) (72).	17
Ecuación 3.29-Producción de ácido hipocloroso (71) (72).	18
Ecuación 3.30-Mecanismo de oxidación indirecta de amonio con ácido hipocloroso (71) (72). ..	18
Ecuación 3.31- Mecanismo indirecto de oxidación del amonio con ion hipoclorito (71) (72). ..	18
Ecuación 3.32-Formación de hidróxido de magnesio (77).	20
Ecuación 3.33-Formación de carbonato cálcico (77).	20
Ecuación 3.34-Evolución del oxígeno (4).	20
Ecuación 3.35-Disolución de carbonato cálcico. Eliminación de incrustaciones (4).	21
Ecuación 3.36-Disolución de hidróxido de magnesio. Eliminación de incrustaciones (4).	21
Ecuación 3.37-Ecuación cinética de orden cero (94).	28
Ecuación 3.38-Constante dependiente de la concentración de cloro y de la densidad (94).	28
Ecuación 3.39-Proporción de cloro en cloruro sódico.	29
Ecuación 3.40-Cloro disuelto en agua.	29
Ecuación 3.41-Cálculo de la conductividad.	29
Ecuación 3.42-Cálculo de la resistividad (96).	30
Ecuación 3.43-Cálculo de la resistencia. Ley de Pouillet (97).	30
Ecuación 3.44-Cálculo del potencial.	30
Ecuación 3.45-Cálculo de la potencia.	30

Trabajo de Fin de Máster:

Eliminación de nitrógeno de aguas residuales. Método electroquímico y alternativas convencionales.

Ecuación 3.46-Cálculo del consumo energético.	30
Ecuación 3.47-Número de Reynolds (108).....	33
Ecuación 3.48 -Número de Wagner (104).....	33
Ecuación 3.49-Coste energético.....	34
Ecuación 3.50-Coste de los electrodos.	34
Ecuación 3.51-Coste de la membrana.....	35
Ecuación 3.52-Correlación para el coste del reactor (109).	35
Ecuación 3.53-Correlación para el coste del reservorio (109).	35
Ecuación 3.54-Actualización del precio con índices CEPCI (110).	36

Índice de tablas

Tabla 3.1-Concentración de amoniaco y de algunas aguas residuales con alta carga.....	6
Tabla 3.2-Resumen de procesos.	12
Tabla 3.3-Conductividad de los componentes (95).....	30

Trabajo de Fin de Máster:
Eliminación de nitrógeno de aguas residuales. Método electroquímico y alternativas convencionales.

1. Introducción.

El agua que bebemos a día de hoy ha estado probablemente en una forma u otra desde que los dinosaurios deambulaban por la Tierra hace cientos de millones de años. Aunque la cantidad de agua dulce se ha mantenido prácticamente constante a lo largo del tiempo, la población ha sufrido un gran crecimiento.

Aun cuando el 70% del planeta está cubierto por agua, aproximadamente el 2,5% de ella es agua dulce y el resto agua salada, perteneciente a los océanos. Alrededor del 1% del agua dulce es accesible fácilmente, ya que gran parte de la misma se encuentra formando glaciares y campos de nieve (1). Desafortunadamente, los humanos hemos demostrado ser usuarios poco eficientes del agua. Debido a ello y como el agua es un bien preciado, son necesarios tratamientos que reduzcan la huella del ser humano sobre el agua para que, de este modo, los ecosistemas puedan continuar con su ciclo natural.

Aunque el amoniaco está presente en el ambiente de forma natural, su intrínseco carácter peligroso preocupa. Es una sustancia corrosiva y tóxica por contacto directo a la piel, los ojos, el tracto respiratorio y digestivo y la boca (2). La inhalación de amoniaco es peligrosa porque puede provocar la muerte. Debido a todo esto y a que las masas de agua están normalmente localizadas y rodeadas de una gran biodiversidad, es esencial evitar este tipo de contaminante. Por ello, las aguas residuales (producidas ya sea en los hogares o en actividades industriales) deben someterse a un tratamiento antes de ser descargadas en las masas de agua, preservando, de este modo, los niveles de concentración inalterados, no afectados por la actividad humana (menos de 6 ppm de amoniaco en ríos y bahías). En el agua, la forma más común es el amonio, la forma iónica del amoniaco. Sin embargo, puede cambiar de una forma a otra entre ambas especies, amoniaco (NH_3) y amonio (NH_4^+), dependiendo del equilibrio. El equilibrio de ambas especies depende de la temperatura y del pH de la solución. Por ejemplo, en España, la temperatura media del agua es alrededor de los 20°C, con un pH de aproximadamente 7,5, la proporción de ambas especies sería de en torno un 99% de amonio y un 1% de amoniaco (3). También es crucial considerar el equilibrio entre la fase líquida y la fase gaseosa, que en el caso de esta última, siempre está presente en forma de amoniaco y es mayoritariamente dependiente de la presión y la temperatura.

Los contaminantes nitrogenados contenidos en las aguas residuales son comúnmente eliminados mediante diferentes procesos tales como desorción de amoniaco, nitrificación y desnitrificación biológica, intercambio iónico, mediante membranas y por precipitación como estruvita. Recientemente, la oxidación electroquímica, también conocida como oxidación anódica, se ha usado para el tratamiento de aguas residuales, y es una forma de realizar oxidación avanzada de contaminantes de nitrógeno (4). La disposición más general de esta tecnología cuenta con dos electrodos, que operan como ánodo y cátodo, conectados a una fuente de alimentación. Cuando se aporta energía y se proporciona suficientes electrolitos de apoyo, se forman fuertes especies oxidantes, que interactúan con los contaminantes y los degradan. Este tratamiento puede usarse para evitar las enormes infraestructuras que son necesarias en un tratamiento biológico. Otra ventaja de esta tecnología en comparación con el proceso biológico es que la población de microorganismos que actúan en la desnitrificación biológica convencional necesita un cuidado especial, hasta el punto de que necesitan unas óptimas condiciones operacionales (de pH y temperatura) para realizar su actividad. Cuando las condiciones operacionales no se encuentran en el rango óptimo, como puede llegar a ser en invierno con temperaturas más bajas, su actividad disminuye y, para compensar esta

Trabajo de Fin de Máster:

Eliminación de nitrógeno de aguas residuales. Método electroquímico y alternativas convencionales.

perturbación del medioambiente, se deben aumentar las recirculaciones para alcanzar el límite de descarga impuesto por la ley, lo que conlleva a un aumento de los costes.

La oxidación electroquímica se ha estudiado para la eliminación de contaminantes tóxicos orgánicos y/o no biodegradables. Estudios previos han demostrado la posibilidad de oxidar contaminantes como el nitrito, micro contaminantes como productos químicos farmacéuticos y disruptores endocrinos, así como microorganismos (mediante la generación de agentes desinfectantes como el ácido hipocloroso y el ion hipoclorito) o fuertes reductores (como pueden ser el OH^- y el Cl^-) (4).

En estudios previos se ha descubierto que la oxidación electroquímica puede alcanzar altas eficiencias de eliminación de nitrógeno, dependiendo de parámetros como la concentración de Cl^- en la solución, el pH, la densidad de corriente, el potencial anódico, el material de los electrodos (más en particular el material del ánodo).

En este trabajo, se estudiará el proceso de oxidación electroquímica de amoníaco a nitrógeno gas para saber de qué forma influyen las variables anteriormente mencionadas y así conocer la viabilidad de poder implantar este proceso, comparándolo con otras técnicas ya existentes en el mercado.

2. Objetivos y alcance.

Este apartado describe el objetivo de este trabajo de fin de máster, incluyendo también el alcance del mismo, definiendo así la dirección y los límites del estudio.

El objetivo principal de este trabajo es la presentación de la oxidación electroquímica del amoníaco, un método para la eliminación de amoníaco y de amonio de aguas residuales domésticas e industriales con elevado peso en cuanto a la contaminación por amoníaco y amonio en cuerpos acuáticos se refiere. En dicha presentación se incluye una descripción de la electrooxidación y de forma particular de la electrooxidación de amoníaco. Se muestra, además, las diferentes formas de realizar el proceso, variando parámetros como el material del electrodo, el voltaje, la densidad de corriente, etc. Asimismo, también se describe el efecto que tiene la composición del agua residual en la tecnología. Para aguas residuales cuya composición no es adecuada para aplicar esta tecnología, se detallan distintas formas de adaptación del agua para así incrementar las posibilidades de uso de esta tecnología.

Puesto que es una tecnología que todavía no se ha probado industrialmente, se ha incluido también un apartado en el que se describe como debería realizarse el escalado en el caso de que se quisiera aplicar a escala industrial.

Además de la descripción de la oxidación electroquímica del amoníaco, en este trabajo de fin de máster también se comparan otros métodos existentes actualmente en el mercado para la desnitrificación de efluentes industriales y otras aguas residuales, como puede ser el método biológico de desnitrificación convencional o el stripping con aire.

Para un mejor entendimiento del proceso, se ha explicado el peligro que entraña el amoníaco y el amonio para los seres vivos, y la importancia de tener que reducir los vertidos del mismo, ya que puede alterar el equilibrio de un ecosistema. Por tanto, a rasgos generales se ha descrito el funcionamiento de la química del amoníaco. Además, con el mismo objetivo de aclarar el proceso, se ha desarrollado detalladamente del mecanismo del proceso de oxidación del amoníaco en el caso de la oxidación electroquímica y de una forma más breve en el caso de los demás procesos.

Por último, se ha incluido un proceso que también está en desarrollo en el que también se utilizan electrodos para eliminación de amoníaco y amonio, pero no con el fin de oxidar dichos compuestos, si no con el fin de capturarlos de las aguas residuales y verterlos en otras soluciones cuya separación mediante otras tecnologías pueda resultar más fácil.

Trabajo de Fin de Máster:
Eliminación de nitrógeno de aguas residuales. Método electroquímico y alternativas
convencionales.

3. Revisión bibliográfica.

El agua es la sustancia más distribuida de nuestro planeta y juega un papel vital en el medioambiente y en la vida del ser humano. Es complicado evaluar la capacidad total del agua en la Tierra debido a su carácter dinámico, ya que siempre está en continuo movimiento y cambiando de fase líquida a sólida o gas. La distribución del agua no es igual en cada parte del mundo; esto obliga a algunas regiones a prestar mayor atención en el consumo de agua. Con el cambio climático se espera que el ciclo del agua se acelere y, que, de esta forma, se incremente la disponibilidad de fuentes de agua dulce. Esto reduciría o ralentizaría el incremento de personas viviendo bajo estrés hídrico. Sin embargo, los cambios en los patrones estacionales y la creciente probabilidad de sucesos extremos pueden atenuar este efecto. La Figura 3.1 muestra un mapa mundial con el riesgo de abastecimiento de agua. Como puede verse, el estrés hídrico es muy heterogéneo, afectando más a zonas como el norte de África o el sur de Asia, mientras que otras partes como Rusia, Canadá o la selva amazónica no presentan problemas en la provisión de agua. España, como en la mayor parte de las zonas de Europa, está en un área de riesgo medio-alto, lo que caracteriza a nuestro país como un país que debe preocuparse por este problema (5).

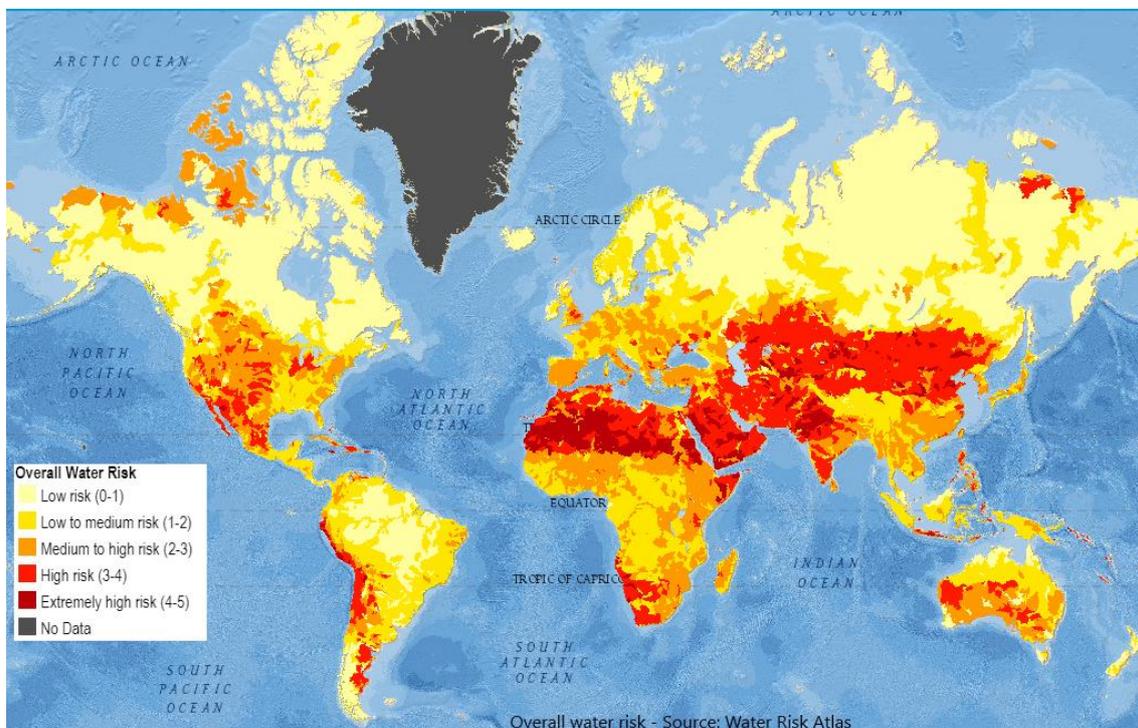


Figura 3.1-Seguía mundial (5).

La especie humana siempre ha utilizado el agua dulce y las masas de agua para un gran rango de propósitos. Por cientos de años, el ciclo del agua y su habilidad para autodepurarse hizo que el impacto del hombre sobre las fuentes de agua fuese insignificante. Actualmente, la situación ha cambiado a lo largo de las últimas décadas debido al incremento global en el uso del agua tan drástico, producido por el crecimiento de la población y el descubrimiento de nuevas actividades (5).

Los recursos hídricos se agotan y/o se contaminan en gran medida, de forma que ya no son capaces de cubrir la demanda. Esto obstaculiza el desarrollo económico y el crecimiento poblacional (6).

Trabajo de Fin de Máster:

Eliminación de nitrógeno de aguas residuales. Método electroquímico y alternativas convencionales.

3.1 Contaminación por compuestos nitrogenados.

La lista de contaminantes que pueden encontrarse en aguas residuales puede llegar a ser muy extensa dependiendo del origen del agua. Este estudio se centra en el nitrógeno, concretamente en el amonio (NH_4^+). Un gran número de actividades humanas generan aguas residuales con altas concentraciones de amonio. La Tabla 3.1 muestra la concentración media en las diferentes actividades. La ganadería presenta un problema crítico ya que produce agua residual con una alta concentración de amonio. Esto se debe a que los animales consumen proteínas y otras formas de nitrógeno, que se encuentran en el alimento para producir carne, leche o huevos con alto contenido en nitrógeno. Desafortunadamente, la conversión de alimento a producto animal es muy poco eficiente, ya que un 50-80% del nitrógeno acaba siendo excretado por el animal (7). En el caso de la industria de los fertilizantes, la producción del fertilizante de nitrógeno más comercial utiliza amoníaco como fuente de nitrógeno, y este produce agua residual en el proceso de producción de urea y de amoníaco anhidro (8). Con respecto a la industria electrónica, más específicamente la industria optoelectrónica (que es la rama que se encarga de aplicar la electrónica como fuente, detector y controlador de luz), ésta consiste en una serie de procesos de manufacturación, que utilizan grandes cantidades de solventes orgánicos. Por lo tanto, descargan grandes cantidades de agua residual que suelen contener una cantidad muy significativa de nitrógeno orgánico y amonio (9). En cuanto a la concentración de amoníaco en las aguas residuales producidas en los hogares, es una concentración baja, alcanzando una cifra alrededor de los 25 mg/l, sin embargo, sigue siendo un valor que debe reducirse debido a la gran cantidad de agua residual producida. El amonio producido en los hogares viene de las excreciones, principalmente del orín. El metabolismo celular genera muchos coproductos que son ricos en nitrógeno y que deben ser eliminados de la corriente sanguínea, como son la urea, el ácido úrico, la creatina y el amoníaco. Entonces, estas especies nitrogenadas acaban deteriorándose produciendo amoníaco (10).

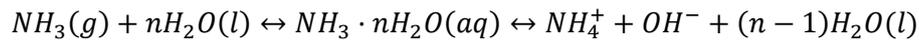
Tabla 3.1-Concentración de amoníaco y de algunas aguas residuales con alta carga.

Industria/Productos	Concentración N [mg/l]
Hogares (11)	25
Coquerías (12)	450-4100
Refinerías de petróleo (13)	23'8-752
Gasificación de carbón (13)	<2500
Fertilizantes (14)	200-940
Fibra sintética (14)	800
Mataderos (15)	145
Ganadería porcina (16)	2300
Ganadería vacuna (17)	500-2300
Plantas de renderizado (18)	807
Vaquería (19)	<625
Destilería (20)	114-380
Explosivos (21)	<1503
Celulosa y papel (22)	264
Farmacéuticas (23)	475
Procesado de uranio (24)	<11300
Electronica (25)	<2000
Pectina (26)	<2700

Altos niveles de amonio en el agua tienen como consecuencia que las aguas presenten olor y sabor desagradables. También conlleva a una fuerte disminución en el oxígeno disuelto debida a la actividad de las bacterias encargadas de la oxidación del amoniaco, y obviamente, también es tóxico para organismos acuáticos ya que causa irritación y quemaduras (27) (28). Por tanto, una alta concentración de amonio libre es indeseable y no es compatible con el mantenimiento y el desarrollo de una vida acuática sana (29). Esto puede llevar a graves problemas de contaminación como es la eutrofización de ríos, lagos, etc., que produce fenómenos como la hipoxia en las partes más profundas del lago (falta de oxígeno) lo que hace que se desarrollen algas con toxinas nocivas. Ambos fenómenos pueden destruir la vida acuática de las zonas afectadas (30).

3.1.1 Química del amoniaco.

Las especies del nitrógeno son muy diversas y siempre tienden a aparecer en una proporción gobernada por una distribución específica llamada equilibrio. Existe el equilibrio químico y el equilibrio físico. El equilibrio físico es el que existe entre las distintas fases de una misma sustancia, mientras que el equilibrio químico se alcanza cuando la velocidad de la reacción directa e inversa entre especies es la misma. Entonces, la concentración total del reactivo y del producto se mantiene constante (31). Teniendo en cuenta esto, las dos primeras partes de la Ecuación 3.1 representa el equilibrio físico, mientras que las dos últimas partes representan el equilibrio químico.



Ecuación 3.1-Equilibrio entre las especies del amoniaco (29).

Comúnmente, los métodos analíticos determinan la cantidad total de amoniaco (el sumatorio del amoniaco y el amonio) ya que, como se indicó anteriormente, el amoniaco libre existe en equilibrio con el amonio y el hidroxilo (29). El equilibrio previamente mencionado en ambas especies varía con el tiempo y la profundidad como resultado de las variaciones principalmente del pH y la temperatura, tal y como muestra la Figura 3.2, pero también con el contenido iónico (29). Es importante subrayar que las condiciones ambientales donde la temperatura del agua es alrededor de 20°C, y el pH suele ser aproximadamente 7, casi el 100% del nitrógeno en la solución estará en forma de amonio.

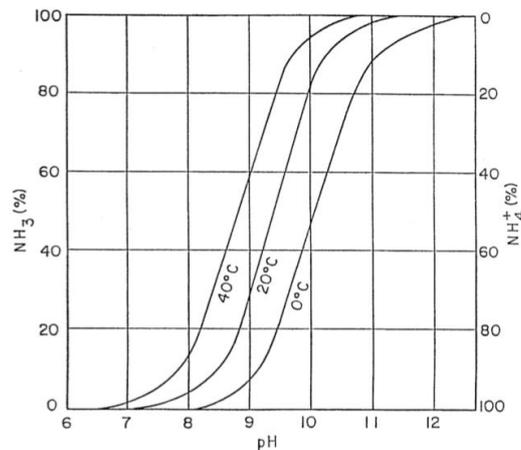


Figura 3.2-Efectos del pH y la temperatura en la distribución de amoniaco y de amonio en el agua (32).

Como se ha representado en la ecuación anterior, es también importante tener en cuenta el equilibrio con la fase gas, principalmente porque el amoniaco se evapora a temperatura muy

Trabajo de Fin de Máster:

Eliminación de nitrógeno de aguas residuales. Método electroquímico y alternativas convencionales.

baja (Figura 3.3): a presión de 1 atm, la temperatura de ebullición es de -30°C . Por tanto, en condiciones ambientales, la fugacidad es muy alta, lo que significa que el ratio amoniaco gas/amoniaco líquido es muy alto. De este modo, en condiciones ambientales, esto lleva al amoniaco a pasar a fase gas, quedando una pequeña proporción del mismo en su forma líquida.

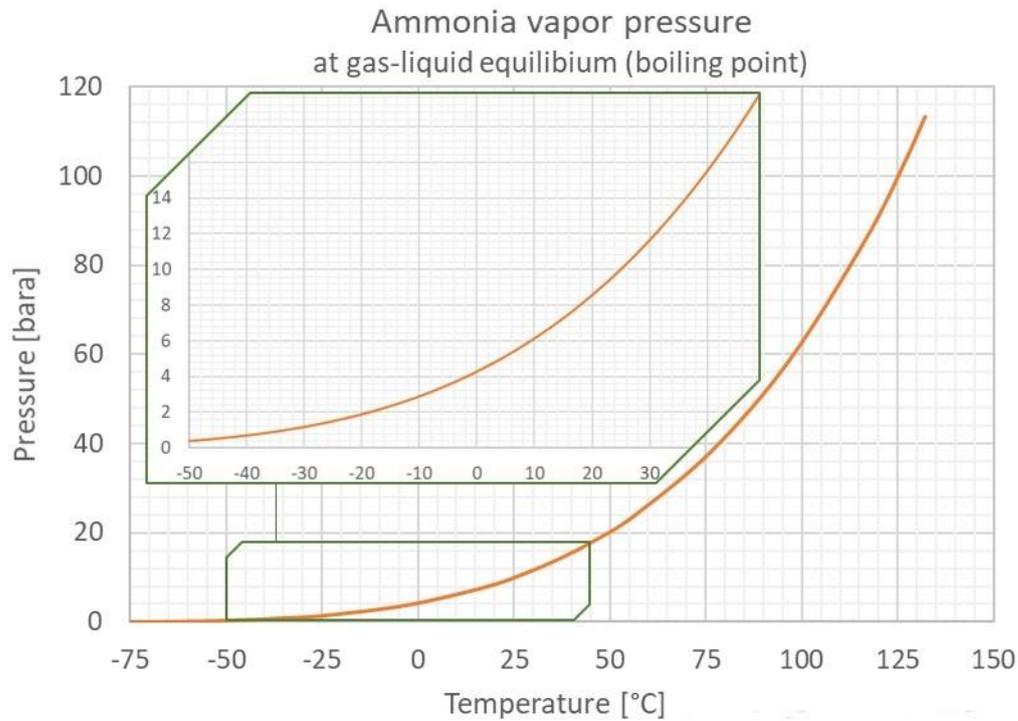


Figura 3.3-Diagrama de saturación (P-T) del amoniaco (33).

Además, es importante conocer qué ocurre con las especies del nitrógeno cuando se le aplica potencial. El diagrama de Pourbaix (Figura 3.4) muestra como las diferentes especies del nitrógeno son transformadas dependiendo del pH de la solución y del potencial aplicado. Este diagrama da una idea sobre como poder realizar un proceso dependiendo de la especie que se desea obtener, que en este caso es gas nitrógeno (N_2), sin embargo, se pueden obtener diferentes comportamientos usando diferentes superficies como catalizadores.

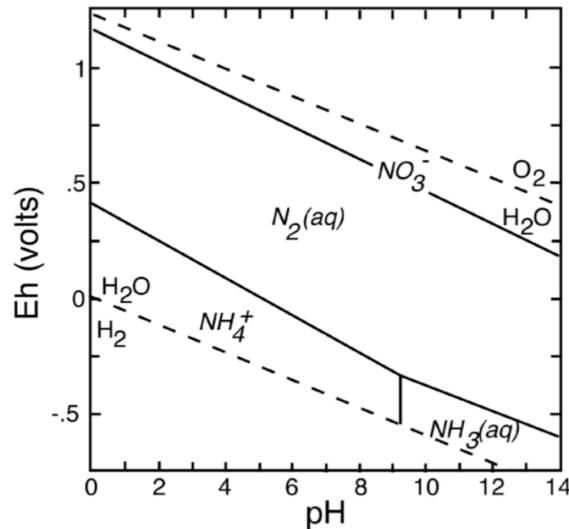


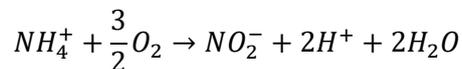
Figura 3.4-Diagrama de Pourbaix. El equilibrio entre el amonio y el amoniaco se da a pH 9,25 y 25°C (34).

3.2 Procesos de eliminación de amoniaco.

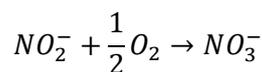
El amonio de las aguas residuales se puede eliminar con una gran variedad de procesos biológicos y fisicoquímicos. La eliminación de nitrógeno mediante tratamientos biológicos es una forma efectiva y asequible, y es un tratamiento ampliamente adoptado (33).

3.2.1 Eliminación biológica de nitrógeno.

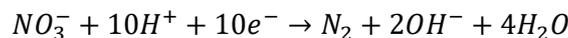
El proceso convencional de eliminación biológica de nitrógeno se basa en nitrificación autotrófica y desnitrificación heterotrófica. Ambos procesos se llevan a cabo bajo diferentes condiciones y con diferentes microorganismos. Por este motivo, ambos pasos deben realizarse de forma separada en tiempo y espacio para que funcionen correctamente.



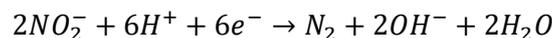
Ecuación 3.2-Nitrificación aerobia. Oxidación de amonio (35) (36) (37).



Ecuación 3.3-Nitrificación aerobia. Oxidación de nitrito (35) (36) (37).



Ecuación 3.4-Desnitrificación anóxica. Oxidación de nitrato (38) (39) (40).



Ecuación 3.5-Desnitrificación anóxica. Oxidación del nitrito a N₂ (38) (39) (40).

La reacción de nitrificación consume una gran cantidad de oxígeno (33) (41) (42). Durante la desnitrificación, el carbono orgánico requerido es significativo (42). Como el carbono orgánico presente naturalmente en el agua residual puede ser bastante limitado, la eliminación completa de nitrógeno en aguas residuales que contienen altas concentraciones de nitrógeno requiere una gran fuente de carbono añadido para poder realizar la desnitrificación (43). Estos requisitos hacen que los costes operacionales y los costes de inversión aumenten. Para hacer frente a estos problemas, se han estudiado varios tipos de biorreactores para mejorar la eficiencia en la eliminación del nitrógeno. Ejemplos de mejoras son el proceso SHARON, el proceso ANAMMOX,

Trabajo de Fin de Máster:

Eliminación de nitrógeno de aguas residuales. Método electroquímico y alternativas convencionales.

el proceso combinado SHARON y ANAMMOX y el proceso CANON que incluyen una nitrificación combinada y una desnitrificación por partes (44).

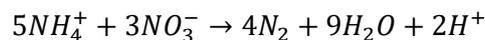
3.2.1.1 Proceso SHARON.

El proceso SHARON consiste en una nitrificación parcial de amoníaco hacia nitrito. Es un nuevo proceso de nitrificación biológica que es llevado a cabo en un simple y continuo reactor de tanque agitado que opera sin ningún tipo de retención de biomasa y a temperatura relativamente alta (35°C) y pH por encima de 7 (45). Los costes operacionales y la inversión inicial son menores porque la nitrificación parcial requiere de menos aireación y solo se necesita un reactor.

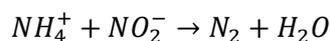
El proceso SHARON es un proceso que parece ser el más factible por reducir sustancialmente la concentración de amonio en aguas residuales con un contenido alto del mismo (46). Desafortunadamente, para conseguir una nitrificación parcial estable, las variables de operación son difíciles de controlar cuando se opera a gran escala. Estas variables son la temperatura, el pH, el tiempo de retención hidráulica, la concentración de sustrato y el oxígeno disuelto (47) (48) (49) (50).

3.2.1.2 Proceso ANAMMOX.

Otra tecnología biológica nueva es el proceso ANAMMOX que es un proceso de oxidación anaerobio del amonio en un lecho anaerobio fluidizado desnitrificante. En este proceso son consumidas grandes cantidades de amonio mientras que el consumo de nitrato y la producción de nitrógeno gas aumentan simultáneamente (51).



Ecuación 3.6-Proceso ANAMMOX con amonio y nitrato como reactivos (52).



Ecuación 3.7-Proceso ANAMMOX con amonio y nitrito como reactivos (52).

El producto principal es el nitrógeno gas; sin embargo, casi el 10% del nitrito y del amonio es convertido en nitrato.

Este proceso no requiere de la adición de carbono orgánico para apoyar la desnitrificación. El proceso ANAMMOX se combina con una etapa previa de nitrificación en la que solo parte del amonio se nitrifica. Esto reduce la demanda de oxígeno en el reactor de nitrificación y reduce los costes (52).

3.2.1.3 Proceso combinado de SHARON y ANAMMOX.

Los procesos previamente presentados pueden trabajar establemente en largos periodos de tiempo y, aparte de poder tratar aguas de rechazo y aguas residuales industriales, también se está evaluando una implementación a escala completa para tratamiento de lodos concentrados, a aguas de rechazo y a aguas residuales industriales que contienen alta concentración de amoníaco y bajo contenido en carbono. No requiere fuente de carbono y produce poca cantidad de lodos (43).

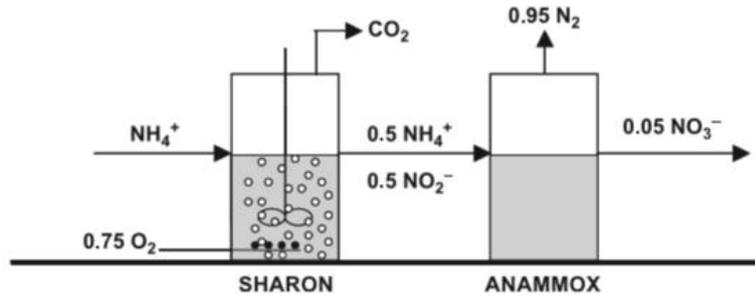
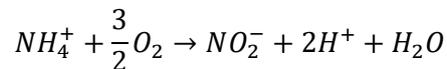


Figura 3.5-Representación esquemática del proceso combinado de SHARON y ANAMMOX (53).

3.2.1.4 Proceso CANON.

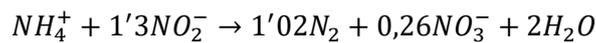
Por último, se encuentra el proceso CANON que es otro proceso biológico para la eliminación de nitrógeno. Este proceso es completamente autotrófico. El nitrógeno se elimina en forma de nitrato y puede ser llevado a cabo en un reactor simple o con biopelícula bajo condiciones de limitado oxígeno. Se basa en realizar una nitrificación parcial y una oxidación anóxica de amoníaco. Este proceso depende de una interacción estable entre dos grupos de microorganismos autotróficos: bacterias aerobias y bacterias anaerobias, ambas oxidantes de amoníaco bajo condiciones de limitado oxígeno. Estos cultivos autotróficos convierten amoníaco directamente en nitrógeno gas con nitrito como intermediario. Este concepto lleva a una eliminación completa de amoníaco en el reactor simple autotrófico (54).

Bajo condiciones de limitado oxígeno, el amonio se oxida a nitrito con nitrificantes aerobios:



Ecuación 3.8-Oxidación de amoníaco a nitrito (55).

A continuación, las bacterias anaerobias oxidantes de amonio convierten el amonio, junto con el nitrito, en nitrógeno gas, con alguna traza de nitrato:



Ecuación 3.9-Oxidación de amoníaco a nitrógeno gas y nitrato (54).

Se obtiene una conversión casi completa de amonio a nitrógeno gas (55).

El proceso CANNON es una opción económica y eficiente para el tratamiento de aguas residuales, especialmente para aquellas que son ricas en amonio, pero pobres en carbono orgánico. Este proceso es completamente autotrófico y por lo tanto no requiere de demanda química de oxígeno añadida. Además, la eliminación completa de nitrógeno se puede alcanzar en un reactor simple con un poco de aireación (56).

Todos estos procesos presentados previamente son ejemplos de eliminación biológica de nitrógeno, lo que implica el uso de una comunidad de microorganismos y por consiguiente, el cuidado de los mismos ya que si no se encuentran en las condiciones óptimas su actividad puede disminuir o incluso pueden llegar a morir. Esto complica la operación durante las estaciones frías, en las que la cinética de la reacción se ralentiza (baja actividad). Además, se ha demostrado que en la eliminación biológica de nitrógeno puede producirse óxido nitroso (N_2O) (durante la nitrificación y la desnitrificación en lodos activos), uno de los gases con mayor efecto invernadero, el cual se libera a la atmósfera (57). Entonces, otra elección interesante pueden

Trabajo de Fin de Máster:

Eliminación de nitrógeno de aguas residuales. Método electroquímico y alternativas convencionales.

ser los procesos fisicoquímicos que pueden trabajar en un amplio rango de condiciones operacionales y además tienen un arranque más rápido.

3.2.2 Eliminación físico química del nitrógeno.

3.2.2.1 Desorción con aire.

En el proceso de desorción con aire se transfieren los componentes volátiles de un líquido a una corriente de aire. Con este proceso es posible purificar aguas subterráneas y aguas residuales que contienen componentes volátiles. La alta velocidad de desnitrificación, la flexibilidad de operación y el pequeño impacto que produce son unas de las ventajas de la desorción con aire. La desorción es un método que se suele usar para tratar aguas residuales con alta concentración de amoníaco, en el que posteriormente, el amoníaco puede ser reciclado. Para la desorción de amoníaco, el primer paso es subir el pH (con la adición de NaOH) y temperatura del agua residual para transformar el amonio en amoníaco (el equilibrio depende principalmente de estas dos variables tal y como se comentó previamente). A pH 7, solo el amonio está presente en la solución, mientras que cuando el pH es 12, la solución solo contiene amoníaco. El segundo paso es proporcionar la suficiente cantidad de gas y agua para extraer el amoníaco de la solución.

Este método es estable y fácil de controlar, pero es importante tener en cuenta el factor de ensuciamiento, que afecta a la operación del equipo. Además, el agua residual después del tratamiento de desorción todavía contiene pequeñas cantidades de amoníaco y no cumple los estándares de descarga, así que este método se usa normalmente como pretratamiento de aguas residuales con concentraciones altas de amoníaco (58).

3.2.2.2 Intercambio iónico.

Los intercambiadores iónicos son resinas insolubles que contienen iones solubles e iones móviles intercambiables. Cuando una resina entra en contacto con el agua, el ion se disocia y pasa a ser móvil, entonces puede ocurrir un intercambio siempre que haya iones en la fase acuosa que puedan reemplazar a los del intercambiador, lo que mantiene la neutralidad de la carga general. Por consiguiente, si otros iones están presentes en la fase acuosa, pueden intercambiarse con los iones móviles de la resina. Este método ofrece muchas ventajas como por ejemplo la habilidad de soportar aumentos inesperados de carga y limpiando el agua hasta especificaciones muy altas. Sin embargo, la principal desventaja de este proceso es que la resina debe regenerarse, por lo que es necesario tener un sistema en paralelo que realice el tratamiento para así tener un proceso continuo (59).

A parte de los descritos previamente, existen otros procesos fisicoquímicos para la desnitrificación de aguas residuales como son la precipitación química, la separación con membranas y la oxidación electroquímica. En la Tabla 3.2 se muestra un resumen de los procesos, con sus ventajas e inconvenientes.

Tabla 3.2-Resumen de procesos.

Procesos	Rango	Eficiencia	Ventajas	Desventajas
Eliminación biológica convencional (33) (41) (42) (60)	>10 mg/l	95%	-Tecnología conocida. -Sin retención de biomasa.	-2 Reactores. -Gran cantidad oxígeno requerida. -COD requerido. -Gran producción de lodos.
Proceso SHARON (47) (48) (49) (50)	>5g/l	90%	-1 reactor. -Pequeña cantidad de oxígeno requerida.	-Descarga de NH_4^+ y NO_2 . -Retención de biomasa. -Producción de lodos.

			-COD no requerido.	
Proceso ANAMMOX (52)	>5g/l	95%	-1 reactor. -Oxígeno no requerido. -COD no requerido.	-Aporte de NH_4^+ y NO_2^- . -Retención de biomasa. -Producción de lodos.
Proceso combinado de SHARON y ANAMMOX (43)	>5g/l	95%	-Pequeña cantidad de oxígeno requerido. -COD no requerido.	-2 reactores. -Retención de biomasa. -Producción de lodos.
Proceso CANON (56) (57)	<20 mg/l	92%	-1 reactor. -Pequeña cantidad de oxígeno requerido. -COD no requerido.	-Retención de biomasa. -Producción de lodos.
Desorción con aire (58)	>500 mg/l	90%	-Alta velocidad de desnitrificación. -Operación flexible. -Pequeño impacto. -Sin microorganismos involucrados.	-Para procesos industriales. -Es un pretratamiento.
Intercambio iónico (59) (61)	<200 mg/l	40%	-Baja sensibilidad a la temperatura. -Capacidad de soportar grandes cambios de carga. -Concentraciones de NH_3 muy bajas obtenidas en el efluente. -Arranque no necesario.	-Altos costes de inversión y de costes operacionales. -Baja efectividad en aguas salinas o marinas. -Necesaria regeneración de la resina.

3.3 Oxidación electroquímica.

Antes de empezar a describir el proceso de oxidación electroquímica, se presentará en esta sección una breve introducción a la electroquímica. La electroquímica representa una importante y moderna área de investigación que unifica los estudios de electricidad con los de química. Volta convirtió la energía química en electricidad con la primera pila. De esta misma forma, la energía eléctrica puede convertir componentes químicos en energía química mediante electrosíntesis. Básicamente, la electroquímica estudia la interrelación de cambios eléctricos y químicos que son causados por el paso de corriente (62).

Las células electroquímicas están divididas en dos subtipos: galvánicas y electrolíticas. Las células galvánicas son aquellas donde se obtiene energía a través de reacciones espontáneas. Está formada por dos electrodos que se conectan mediante un material conductor. Las células electrolíticas son aquellas donde se produce una reacción no espontánea a partir de la aplicación de un potencial. La célula que produce la desnitrificación es una célula electroquímica (63). La Figura 3.6 muestra cómo es la construcción de una célula electroquímica normal, en este caso, con una membrana (electrólisis en célula con membrana) que solo permite el paso de un electrolito específico para poder llevar a cabo la reacción deseada. Para una comprensión más fácil de la oxidación del amonio, a continuación, se explicarán unas bases de termodinámica electroquímica.

Trabajo de Fin de Máster:

Eliminación de nitrógeno de aguas residuales. Método electroquímico y alternativas convencionales.

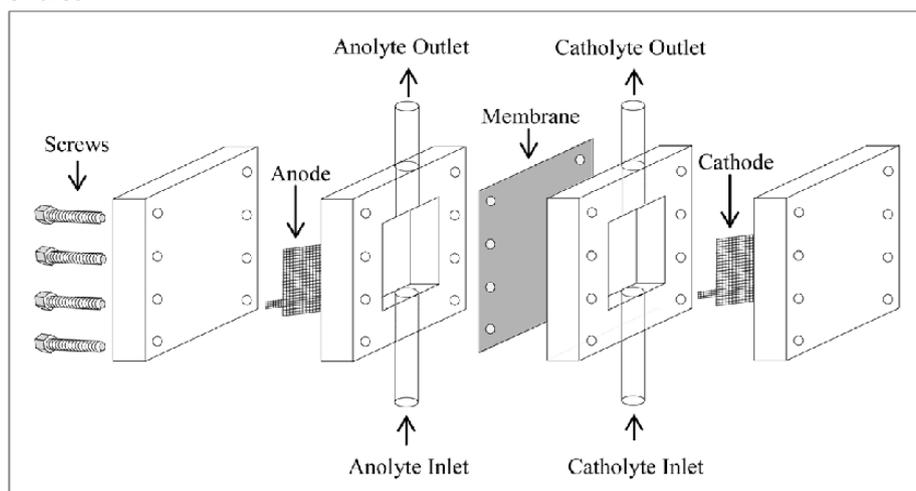
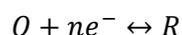


Figura 3.6-Célula electroquímica constituida por 4 bloques acrílicos (64).

La electroquímica puede explicarse a través de las reacciones que tienen lugar en la célula, las cuales son la oxidación y reducción de especies químicas. La oxidación ocurre cuando una sustancia llamada reductor cede electrones, es decir, cuando pierde carga negativa y aumenta su valencia. El fenómeno opuesto es la reducción, donde los electrones cedidos en la oxidación de una sustancia son aceptados por otra sustancia, que es el oxidante, el cual ve incrementada su carga negativa y, por consiguiente, su valencia disminuye. La Ecuación 3.10 muestra una reacción redox simplificada, donde O es la especie oxidante, R es la especie reductora y n es el número de electrones intercambiados entre O y R.



Ecuación 3.10-Ecuación general de reducción (63).

El equilibrio entre productos y reactivos depende de la diferencia de energía libre de Gibbs (ΔG). Esta variable es una medida cuantitativa de la posibilidad de que una reacción dada, a una temperatura y presión constante, se produzca. De este modo, la variación de la energía libre de Gibbs de una reacción dada define la espontaneidad o no espontaneidad de dicha reacción. En otras palabras, es posible definir si, cuando unos reactivos se juntan, reaccionarán entre ellos o no, para así obtener un producto. Una variación de la energía libre de Gibbs negativa indica que una reacción es espontánea, y al contrario, cuando los valores son superiores a cero la reacción no es espontánea.

La diferencia de energía libre de Gibbs es, a su vez, dependiente de la diferencia de energía libre de Gibbs en condiciones estándar (ΔG°). La diferencia de energía libre de Gibbs estándar es la diferencia de la energía libre de Gibbs de formación de un mol de una sustancia a partir de sus elementos constituyentes en el estado estándar. El estado estándar es la forma más estable de los elementos a 25°C y 100 kPa. La relación de ambas especies (reducidas y oxidadas) se puede obtener mediante la Ecuación 3.11.

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \left(\frac{[R]}{[O]} \right)$$

Ecuación 3.11-Relación entre la concentración de las especies oxidadas y reducidas (63).

Además, es posible relacionar el potencial y la diferencia de energía libre de Gibbs. Así, modificando el potencial entre los electrodos, la diferencia de energía libre de Gibbs cambiará ya que están directamente relacionados.

$$\Delta G = -nFE$$

Ecuación 3.12-Relación entre diferencia de energía libre de Gibbs y potencial (63).

Donde:

- R es la constante de los gases ($8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).
- T es la temperatura (K).
- n es el número de electrones intercambiados.
- F es la constante de Faraday ($1F=96485,3 \text{ C mol}^{-1}$).

E es el potencial de equilibrio entre dos electrodos, también conocido como potencial de circuito abierto o potencial presente cuando no hay corriente recorriendo la célula. Igual que para la diferencia de energía libre de Gibbs existe una diferencia de energía libre de Gibbs estándar, hay un potencial equivalente y se llama el potencial estándar (E°), con iones en una concentración de 1 mol/L en una reacción en la dirección de la reducción. La ecuación se puede deducir de la ecuación previa (Ecuación 3.12), y se escribe como:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

Ecuación 3.13-Relación entre la diferencia de energía libre de Gibbs estándar y el potencial estándar entre electrodos (63).

Combinando las tres últimas expresiones, se obtiene la ecuación de Nernst que relaciona el potencial de reducción de una reacción electroquímica con el potencial estándar entre electrodos, la temperatura y la concentración de las especies químicas que sufren reducción y oxidación.

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[O]}{[R]} \right)$$

Ecuación 3.14-Ecuación de Nernst (63).

Esta ecuación tiene más aplicabilidad que la Ecuación 3.11, ya que el potencial aplicado es más fácil de medir (y es lo que realmente se aplica) que la diferencia de energía libre de Gibbs. El cálculo del potencial de la célula solo requiere que se incluyan valores de cada semi reacción.

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{cathode} - E^\circ_{anode}$$

Ecuación 3.15-Cálculo del potencial de célula (63).

Para saber cuánta energía es necesaria para oxidar una cantidad conocida de amonio, con la ley de Faraday se puede calcular la carga total, Q [C] multiplicando el número de electrones intercambiados por la constante de Faraday que es el número de culombios por mol de electrones intercambiados.

$$Q = nFN$$

Ecuación 3.16-Ley de Faraday (63).

Como la corriente es la carga aplicada dividida por el tiempo en el que se ha aplicado dicha cantidad de carga:

Trabajo de Fin de Máster:

Eliminación de nitrógeno de aguas residuales. Método electroquímico y alternativas convencionales.

$$i = \frac{dQ}{dt}$$

Ecuación 3.17-Intensidad de corriente (63).

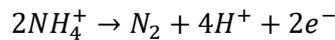
La ley de Faraday puede reformularse en términos de tiempo para saber cuánto tarda en realizarse el proceso completamente, con una corriente aplicada conocida, i , medida en amperios (A):

$$i = \frac{nFN}{t}$$

Ecuación 3.18-Ley de Faraday en términos de tiempo (63).

3.3.1 Oxidación electroquímica de amonio.

El proceso de nitrificación es una reacción REDOX en la que una especie específica de nitrógeno se oxida (amonio, NH_4^+) para dar otra (nitrógeno gas, N_2).



Ecuación 3.19-Reacción de oxidación del amonio (63).

La desnitrificación es una reacción no espontánea; por tanto, requiere de la aplicación de energía para que se produzca. En el ánodo es donde la oxidación se produce, y en el cátodo la reducción.

En la eliminación electroquímica de amonio afectan varios factores como son la concentración de Cl^- , el pH, la densidad de la corriente, el potencial aplicado y el material del ánodo. Estudios previos han demostrado que cuanto mayor es el voltaje eléctrico aplicado, más cantidad de amonio se elimina.

3.3.1.1 Mecanismo de la electrooxidación de amoníaco.

Entender el mecanismo de la electrooxidación del amoníaco puede ayudar a descubrir maneras de mejorar el proceso, como puede ser el caso de la actividad catalítica del electrocatalizador. El mecanismo de electrooxidación de amoníaco es completamente diferente a los que se han propuesto para la oxidación heterogénea de fase gas (65). En esta, el nitrógeno gas, N_2 , se forma normalmente de la combinación de dos especies de N adsorbido (N_{ads}) (66) (67). El mecanismo más aceptado de la electrooxidación de amoníaco en medio básico sobre la superficie de Pt es el mecanismo propuesto por Gerischer y Mauerer (68). Este es un mecanismo complejo formado por un proceso de etapas múltiples en el que está involucrada la deshidrogenación progresiva de especies del nitrógeno y la producción de muchas reacciones intermedias adsorbidas en la superficie del electrodo (68). La Figura 3.7 muestra dicho mecanismo y las reacciones que ocurren en cada etapa.

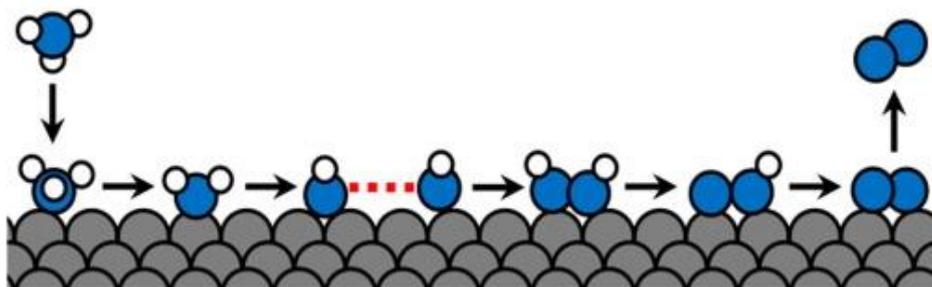
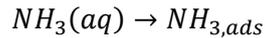
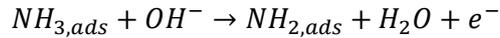


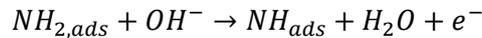
Figura 3.7-Mecanismo del amoníaco (69).



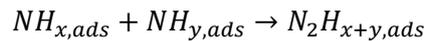
Ecuación 3.20-Adsorción de amoníaco (70).



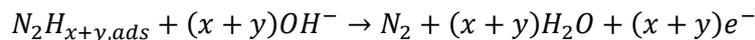
Ecuación 3.21-Oxidación de amoníaco (70).



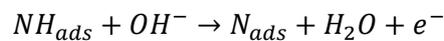
Ecuación 3.22-Oxidación de NH_2 (70).



Ecuación 3.23-Reacción entre especies adsorbidas de nitrógeno (70).



Ecuación 3.24-Formación de nitrógeno gas (70).

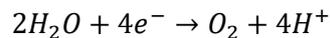


Ecuación 3.25-Oxidación de NH (70).

En la Sección 3.4.2 de este trabajo se tratará cómo se puede mejorar la actividad catalítica y se tendrá en cuenta este mecanismo.

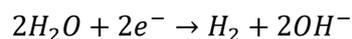
Durante el proceso electroquímico, se sabe que el amonio se oxida mediante varias rutas, acabando en varios componentes del nitrógeno como el propio N_2 , nitrato, NO_x , etc. Aunque la ruta directa también ocurre en la oxidación electroquímica, la ruta indirecta tiene mayor influencia en la eliminación de amonio.

Altas intensidades conllevan una mayor reducción de los iones de cloro contenido en el agua, mejorando así el proceso electroquímico ya que reduce la concentración de amonio debido a que el ion hipoclorito y el ácido hipocloroso son los componentes más importantes responsables de la oxidación indirecta del amonio hacia nitrógeno gas. Cuando se aplica electricidad al agua residual, en el ánodo se produce oxígeno gas debido a la ruptura de las moléculas de agua (reducción del agua), formando también protones, los cuales hacen disminuir el pH (71) (72):



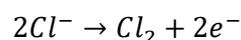
Ecuación 3.26-Evolución del oxígeno (4).

Sin embargo, mientras que en el ánodo el pH disminuye debido a la reducción del agua, en el cátodo, el pH aumenta por la formación de iones hidroxilo a partir de la oxidación del agua:



Ecuación 3.27-Ruptura del agua para producir hidrogeno (4).

Debido a la disminución del pH en el ánodo, el cloro gas se genera en las soluciones a partir del ion cloro (ion cloro puede encontrarse naturalmente en las aguas residuales).



Ecuación 3.28-Producción de cloro a partir de soluciones con ion cloro (71) (72).

El cloro molecular generado es hidrolizado para formar ácido hipocloroso ($HOCl$), que es después convertido en ion hipoclorito (OCl^-), dependiendo del pH de la solución.

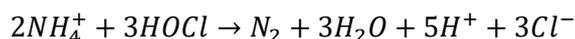
Trabajo de Fin de Máster:

Eliminación de nitrógeno de aguas residuales. Método electroquímico y alternativas convencionales.

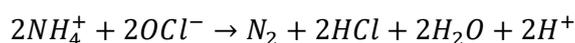


Ecuación 3.29-Producción de ácido hipocloroso (71) (72).

A partir de estos productos generados (ion hipoclorito y ácido hipocloroso), también se puede producir la electrooxidación del amonio, en este caso llamado proceso indirecto de electrooxidación. Mientras que el proceso directo de electrooxidación usa radicales hidroxilos para oxidar el amonio, el proceso indirecto utiliza el ácido hipocloroso y el hipoclorito según las siguientes reacciones:



Ecuación 3.30-Mecanismo de oxidación indirecta de amonio con ácido hipocloroso (71) (72).



Ecuación 3.31- Mecanismo indirecto de oxidación del amonio con ion hipoclorito (71) (72).

Gendel et al. (73) demostraron que la concentración total de especies nitrogenadas se mantiene casi inalterada en el experimento de cloración al punto de ruptura, siempre que la ratio Cl_2/N_0 (ratio molar) sea menor de 1. Con esta ratio, todo el cloro añadido reacciona el con amoniaco para producir monocloramina. Con ratio 1:1 de Cl_2/N_0 , el 88% del total del nitrógeno amoniacal inicial (TAN) (amoniac y amonio) es convertido en monocloramina. Y, finalmente, en el caso de tener ratios de $Cl_2/N_0 > 1$, la cloramina empieza a degradarse, y el total del nitrógeno disuelto disminuye gradualmente hasta el punto de ruptura. El total de la concentración de nitrógeno disuelto se reduce linealmente y proporcionalmente con la formación electroquímica de cloro. La mayor concentración de cloramina que se desarrolla en la solución alcanza solo el 4,42% de la concentración inicial de TAN. La eficiencia de corriente alcanzado para la eliminación de TAN en el experimento en discontinuo de electrolisis fue de 92,1%.

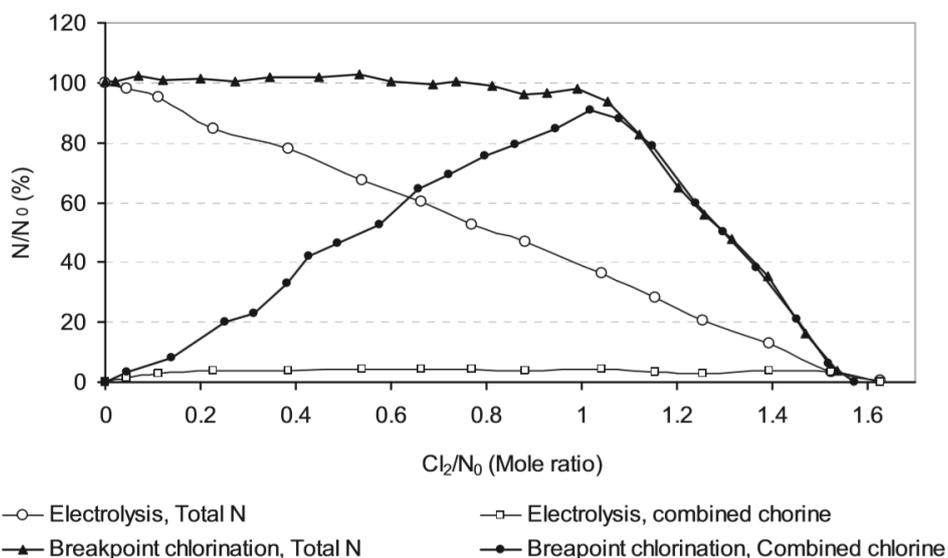


Figura 3.8-Concentración de cloro y total del nitrógeno disuelto combinados durante el punto de ruptura de la cloración; y electrooxidación indirecta de amoniaco (73).

Ghimire et al. (11) estudiaron el efecto del voltaje en la eliminación de amonio con 0, 0,6, 1,2, 3 y 5 V (Figura 3.9). A 0 y 0,6 V la concentración de amonio no disminuyó con el tiempo, sino que se mantuvo constante a lo largo de las 7 horas que duró el experimento. De forma similar ocurrió cuando se aplicó 1,2 V, en el que la concentración sólo disminuyó de 25mg/L a 23,1 mg/L (7,6%

eficiencia de eliminación). Por el contrario, el amonio se redujo considerablemente cuando se aplicaron voltajes de 3 y 5 V, donde la concentración disminuyó drásticamente; desde los 25 mg/L iniciales hasta 8 mg/L (68% de efectividad de eliminación) a lo largo de las 7 horas del experimento en el que se aplicaron 3 V, y en el que se aplicaron 5 V, la concentración disminuyó desde los 25 mg/L iniciales hasta los 5 mg/L tras 4 horas de electrólisis y luego la concentración siguió cayendo constantemente hasta alcanzar 0,6 mg/L (97,6% de eficiencia de eliminación) tras las 7 horas de tratamiento.

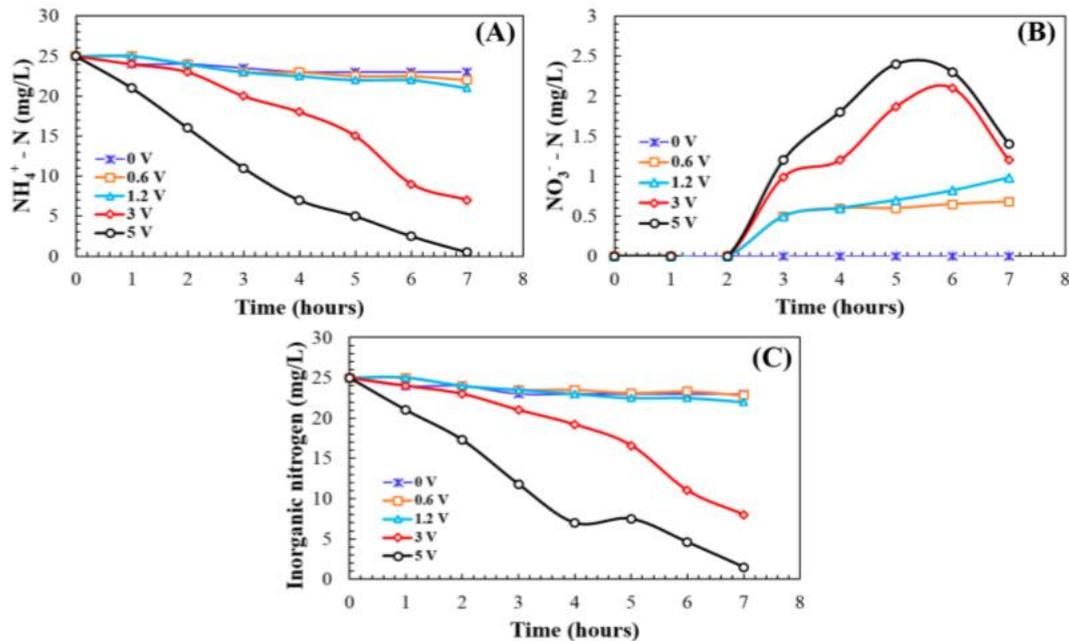


Figura 3.9-Cambios en la concentración de nitrógeno amonio (A), nitrógeno nitrato (B), y nitrógeno total inorgánico (C) con el tiempo. El nitrógeno inorgánico se refiere a $\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ (11).

3.3.2 Nivel de madurez tecnológica.

En 1886, Charles Martin Hall desarrolló un proceso electroquímico para la extracción de aluminio de su mineral en sales fundidas, constituyendo la primera industria electroquímica a gran escala. Más tarde Hamilton Castner ideó la electrólisis de salmuera en grandes celdas de mercurio para la producción de cloro y sosa cáustica, fundando la industria del cloro-álcali con Karl Kellner en 1892. Desde entonces muchas fueron las aplicaciones que se le encontraron a los procesos electroquímicos como, por ejemplo, el refinado electrolítico del hierro. Por tanto, la electroquímica es un proceso consolidado en la industria actual (74).

A día de hoy, la oxidación electroquímica del amoniaco para la producción de nitrógeno gas, siendo el mismo posteriormente liberado a la atmósfera como tratamiento de aguas residuales se ha demostrado en la fase inicial que se puede realizar. Actualmente, se está estudiando la viabilidad del mismo para poder ser aplicado a un escenario real, por consiguiente, la tecnología todavía se encuentra en los niveles iniciales de madurez tecnológica.

3.3.3 Desinfección electroquímica del agua.

La oxidación electroquímica del amoniaco también produce la desinfección del agua, lo que convierte al proceso en ideal para ser usado tras los tratamientos biológicos. En este proceso, no se añaden sustancias oxidantes ni bactericidas al agua, sino que se utilizan de sustancias que se encuentran naturalmente en el agua tras la electrólisis y no requiere la adición de ningún otro componente. Entre todas las sustancias oxidantes producidas las más importantes son el HClO

Trabajo de Fin de Máster:

Eliminación de nitrógeno de aguas residuales. Método electroquímico y alternativas convencionales.

y el ClO^- . Este tratamiento se ha investigado midiendo la velocidad de producción de cloro activo en agua potable a diferentes temperaturas, diferentes velocidades de corriente, diferentes densidades de corriente y usando diferentes tipos de materiales para los electrodos. La velocidad de producción de cloro presenta un incremento casi lineal con el incremento de la densidad de la corriente, mientras que en el caso de la producción de cloro activo (cloro libre residual) (suma de Cl_2 , HClO y ClO^-), se asume que si la velocidad de la corriente aumenta, también lo hace la transferencia de masa desde el seno de la corriente hacia el electrodo; esto lleva a una mejor transferencia de masa, y por tanto, a un incremento en la velocidad de producción de cloro sobre el ánodo y, en paralelo, a un incremento en la velocidad de reducción sobre el cátodo (4).

3.4 Posibles variaciones del proceso.

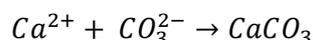
3.4.1 Inversión de la polaridad en los tratamientos de agua.

La dureza del agua es una medida tradicional de una variedad de iones metálicos polivalentes disueltos, principalmente los cationes de calcio y magnesio, aunque otros cationes también contribuyen. Las aguas que contienen carbonato cálcico en concentraciones menores de 60 mg/l son generalmente consideradas “aguas blandas”, mientras que si la concentración supera los 120 mg/l se considera “aguas duras” (75). Las aguas subterráneas normalmente presentan altos niveles de dureza, pero las grandes superficies de agua que se usan como abastecimiento también presentan el mismo problema. Las concentraciones de calcio hasta y superando 100 mg/l son comunes en las fuentes naturales de agua y particularmente en las aguas subterráneas. El magnesio presente en aguas subterráneas naturales está generalmente en bajas concentraciones (desde insignificantes concentraciones hasta 50 mg/l, y muy raramente por encima de 100 mg/l), por lo que la dureza suele deberse principalmente al contenido en calcio (76).

Durante la electrólisis del agua, una pequeña película de deposiciones calcáreas se puede formar en la superficie del cátodo. Esta película consiste mayoritariamente en CaCO_3 y Mg(OH)_2 producida en las cercanías de la superficie del cátodo como resultado de incremento local de pH debido a la producción de OH (reducción del agua, Ecuación 3.27). La producción de estas especies que forman este depósito se describe mediante las siguientes ecuaciones:

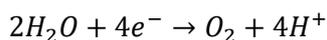


Ecuación 3.32-Formación de hidróxido de magnesio (77).



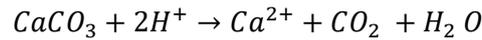
Ecuación 3.33-Formación de carbonato cálcico (77).

Sin embargo, mientras que el pH se incrementa en la superficie del cátodo, en el ánodo el pH disminuye por la producción de protones (oxidación del agua):

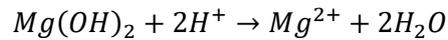


Ecuación 3.34-Evolución del oxígeno (4).

Este fenómeno se puede utilizar para eliminar las incrustaciones del cátodo. Entonces, una inversión de polaridad regular es necesaria. Tras realizar la inversión de la polaridad, el antiguo cátodo con deposiciones calcáreas pasa a actuar como ánodo y, mediante electrólisis, el pH se disminuye en la superficie del ánodo. Esto lleva a una disolución de las incrustaciones sobre el ánodo mediante las siguientes ecuaciones:



Ecuación 3.35-Disolución de carbonato cálcico. Eliminación de incrustaciones (4).



Ecuación 3.36-Disolución de hidróxido de magnesio. Eliminación de incrustaciones (4).

Aplicando este método de inversión de polaridad, es posible limpiar las deposiciones calcáreas del electrodo. Kraft et al. (4) demostraron que para aguas residuales con 130 mg Ca^{2+}/l y 10 mg Mg^{2+}/l , el tiempo entre dos inversiones de polaridad debería ser del rango de entre 10 y 60 minutos. Se puede observar un efecto de fuerte desgasificación durante unos segundos tras la inversión de la polaridad del electrodo que era anteriormente el cátodo. Esto se produce probablemente por la formación de CO_2 en la disolución de carbonato cálcico (Ecuación 3.35). La inversión de la polaridad es posible solo cuando el material del proceso lo permite. Para alcanzar altas eficiencias en el tratamiento de electrooxidación de amonio se necesitan materiales para los electrodos muy especiales; el material más común usado como ánodo es el Pt con un revestimiento de óxido de iridio (IrO_2). Con este tipo de electrodo, si se produce la inversión de polaridad y el óxido de iridio se usa como cátodo, el material se reducirá a iridio metálico (Ir). Las zonas en las que esto ocurriese, ya que el material dejaría de ser el mismo, las propiedades tampoco serían las mismas, así que la eficiencia caería (4). A continuación, se presenta información más detallada sobre los electrocatalizadores en las siguientes secciones.

3.4.2 Electrocatalizadores para electrooxidación de amonio.

La electrooxidación de amoníaco ha llamado mucho la atención en los últimos años; sin embargo, la aplicación de este proceso a gran escala se ha visto muy obstaculizada debido a la baja eficiencia. Los retos que presenta esta tecnología son principalmente aumentar la velocidad de la cinética de la electrooxidación del amoníaco, ya que por ahora es muy lenta, debido a la naturaleza irreversible de las reacciones. Debido a las limitaciones cinéticas de la electrooxidación de amoníaco, se necesita un potencial muy alto, por tanto, se produce una gran pérdida de efectividad en el electrodo. Para mejorar la cinética de la electrooxidación se recurre al uso de electrocatalizadores efectivos que satisfagan una serie de requisitos como por ejemplo que tenga un coste razonable, una gran actividad catalítica, una mínima pérdida óhmica (haciendo que los electrones introducidos en el sistema se destinen para la reducción del amoníaco) y buena estabilidad a largo plazo, requisitos que pueden entrar en conflicto unos con otros. Gracias a su actividad catalítica relativamente alta, el Pt es el electrocatalizador comúnmente más estudiado y usado como principal componente en la gran mayoría de aleaciones binarias y ternarias para la electrooxidación de amoníaco. Sin embargo, la lenta reacción de electrooxidación de amoníaco requiere de una cantidad considerable de Pt en el electrocatalizador para alcanzar velocidades de reacción que puedan considerarse aceptables, y debido a su elevado precio y limitada disponibilidad para hacer de este proceso un proceso rentable es importante encontrar otra alternativa. Los electrocatalizadores para la electrooxidación de amoníaco pueden clasificarse en tres grupos basados en el componente activo: electrocatalizadores de metal puro, electrocatalizadores con base de Pt aleados con otros materiales metálicos como el Ir, Ru y Rh y, por último, electrocatalizadores sin Pt. Es importante subrayar que la actuación del electrocatalizador no depende solo de su composición, sino que también del método de preparación del mismo (70).

Trabajo de Fin de Máster:

Eliminación de nitrógeno de aguas residuales. Método electroquímico y alternativas convencionales.

3.4.2.1 Electrocatalizadores de metal puro.

Se han estudiado la reactividad y la viabilidad económica de electrocatalizadores con diferentes composiciones, incluyendo Pt platinizado, Ti platinizado, grafito, Ti y Ta, para la electrooxidación de amoníaco a temperatura ambiente. Katan y Galiotto (78) investigaron la electrooxidación de amoníaco sobre electrodo de Pt negro, y se obtuvieron resultados con una eficiencia media del 99,7% para la producción de N_2 a densidades de corriente de entre 10 y 100 mA/cm^2 . Se descubrió que solo el Pt platinizado era capaz de producir la electrooxidación de amoníaco a velocidades razonables. Sin embargo, el coste de los materiales es muy alto por la cantidad de superficie de electrodo necesaria para producir la reacción. El metal noble sobre el cual se depositan los electrocatalizadores también se tuvo en cuenta. Se estudiaron sustratos basados en Ni, Ti o C. Copper y Botte (79) estudiaron Pt sobre RANEY® Ni y probaron su actividad como electrocatalizador para la electrooxidación de amoníaco. No obstante, el comportamiento del Pt/RANEY®Ni hacia la electrooxidación de amoníaco es similar a la del Pt puro cuando la densidad de corriente alcanza valores altos.

Además del Pt, Voys et al. (80) han estudiado en detalle la oxidación electrocatalítica de amoníaco en solución alcalina en una serie de metales de transición policristalinos (Pt, Pd, Rh, Ru e Ir) y con electrodos de Cu, Ag y Au. Estos autores probaron que la actividad de dichos electrodos en la oxidación selectiva de N_2 estaba relacionada directamente con la naturaleza de las especies en la superficie de los mismos, es decir, que el electrodo estaba activo si NH_{ads} o $NH_{2,ads}$ estaba presente y desactivado cuando N_{ads} estaba presente. El potencial en el que NH_{ads} o N_{ads} se forma es dependiente del metal. Se pudo observar que la fuerza de adsorción de N_{ads} sigue una tendencia $Ru > Rh > Pd > Ir > Pt >> Au, Ag, Cu$. La siguiente figura muestra la actividad de los diferentes catalizadores metálicos, en la cual se puede ver la gran diferencia de actividad que tiene el catalizador de Ir con respecto a los demás. Cu, Ag y Au no se encuentran representados en el gráfico porque su actividad es mucho menor a la de los metales que están incluidos.

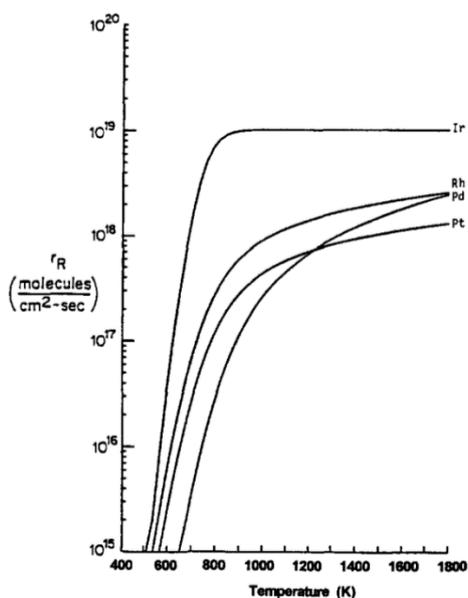


Figura 3.10-Composición de velocidad de formación de N_2 a partir de la descomposición de NH_3 sobre Pt, Rh e Ir, a presión parcial de NH_3 igual a 0,0013 bar (65).

Los autores explicaron la relación entre la actividad de los diferentes metales y la oxidación selectiva de amoníaco hacia N_2 de acuerdo al principio de Sabatier. Los metales con baja afinidad por el N_{ads} y, por tanto, con una habilidad baja de deshidrogenar, como por ejemplo Cu, Ag y Au,

son inactivos para la oxidación selectiva hacia N_2 puesto que no se forman los intermediarios activos (las especies parcialmente deshidrogenadas de amoníaco, $NH_{2,ads}$ o N_{ads}). Sin embargo, con metales con una alta atracción por N_{ads} como por ejemplo el Ru, Rh y el Pt, el amoníaco se deshidrogena a potenciales significativamente más bajos que en el caso de Pt e Ir, lo que conlleva al envenenamiento de la superficie por la formación de N_{ads} a potenciales mucho más bajos que con Pt e Ir. Esto provoca la supresión de la reacción de la Ecuación 3.23. Solo el Pt y el Ir combinan una buena capacidad de deshidrogenación con la suficiente baja afinidad para la formación de N_{ads} , lo que conlleva a una producción estable de intermediarios activos necesarios para la formación de N_2 (70).

3.4.2.2 *Electrocatalizadores binarios o ternarios basados en Pt.*

Para reducir el coste y mejorar la actividad catalítica del Pt puro, también se han estudiado catalizadores binarios y ternarios basados en Pt. Hasta la fecha, Ir y Ru son los elementos más estudiados como aleación con el Pt. McKee et al. (81) descubrieron que la aleación de Pt-Ir era apreciablemente más activa que el Pt solo y que el voltaje de circuito abierto y la polarización, por norma general se ve mejorada cuanto mayor es el contenido en Ir. Sin embargo, el uso de una gran cantidad de metales nobles impide el uso de dicha tecnología desde el punto de vista económico. También fueron estudiados electrocatalizadores de Pt-Ru y Pt-Rh por Giner y Moser (82). Dichos autores explicaron que cuanto más se incrementa la ratio atómica de Ru:Pt en la capa metálica, la actividad de la aleación también se incrementa rápidamente, alcanzando un máximo de 2:8 en dicha capa metálica. Los resultados obtenidos en el caso de las aleaciones de Pt-Rh fueron parecidos. Sin embargo, el rendimiento de N_2 fue mayor para aleaciones de Pt-Ir, para el que también se produjo un menor envenenamiento de la superficie con un incremento de la concentración de amoníaco. Conforme a los autores, el segundo componente como Ir o Ru era capaz de deshidrogenar NH_3 a un potencial menor que Pt y podría contribuir a la mejora de la actividad electrocatalítica de la oxidación de amoníaco a potenciales bajos cuando se añade como aleación del Pt. Por otro lado, añadir Ni al Pt disminuye la densidad de corriente del Pt y no reduce el valor del potencial en el que el amoníaco comienza a electrooxidarse. La aleación de Pt con Ni y Cu disminuye la actividad catalítica de la electrooxidación de amoníaco ya que se obtuvieron actividades inferiores a la obtenida con Pt. La eficiencia coulombica para la producción de hidrógeno con diferentes ánodos siguió el siguiente orden: Pt negro < Pt-Ru < Pt-Ir. Las eficiencias estuvieron en un rango desde 80% a 10 mA/cm² hasta 60% a 400 mA/cm² sobre Pt-Ir. Los autores explicaron la actuación mejorada de los electrocatalizadores de Pt-Ru y Pt-Ir porque la deshidrogenación de amoníaco ocurre a alta velocidad y a relativamente bajos potenciales sobre Ru (comparado con Pt), lo que conlleva a una rápida desactivación del electrocatalizador. Sin embargo, sobre Pt-Ru, la presencia de Pt permite una recombinación de las especies intermedias parcialmente deshidrogenadas que están adsorbidas sobre los sitios activos de Pt (Ecuación 3.23). Se necesitan bajos ratios de Ru para evitar que la deshidrogenación de amoníaco sea demasiado rápida como para que se complete y llegar a N_{ads} y que predomine la etapa de recombinación sobre Pt. El catalizador bimetalico muestra los beneficios de una actividad mejorada (altas velocidades de deshidrogenación sobre Ru a potenciales bajos) y una desactivación minimizada (debido a la presencia de Pt).

Por otra parte, basados en recientes hallazgos sobre el efecto de bloqueo causado por los iones OH^- adsorbidos, mencionado previamente, el Rh también se ha sugerido como una potencial alternativa para crear aleaciones con el Pt. Como el Rh presenta una actividad excelente hacia la adsorción de OH^- , se asume que la presencia de Rh junto con Pt conseguirá un mayor número de sitios activos sin usar sobre la superficie de Pt en la electrooxidación de amoníaco. Bonnin et

Trabajo de Fin de Máster:

Eliminación de nitrógeno de aguas residuales. Método electroquímico y alternativas convencionales.

al. (83) compararon diferentes electrodos incluyendo Pt-Ir, Pt-Rh-Rh y Pt para la electrooxidación de amoníaco a bajas concentraciones. En la Figura 3.11, el electrodo Pt-Rh parece responder con una intensidad igual que el electrodo de Pt-Ir-Rh. El electrodo de Pt muestra una respuesta con un pico máximo de corriente de $0,3 \text{ mA}/(\text{cm}^2\cdot\text{mg})$, mientras que el electrodo de Pt-Ir muestra un pico de corriente máxima que parece ser la combinación de la electrooxidación de amoníaco y la electroadsorción de OH^- . Por último, no se observó electrooxidación de amoníaco en el electrodo de Rh.

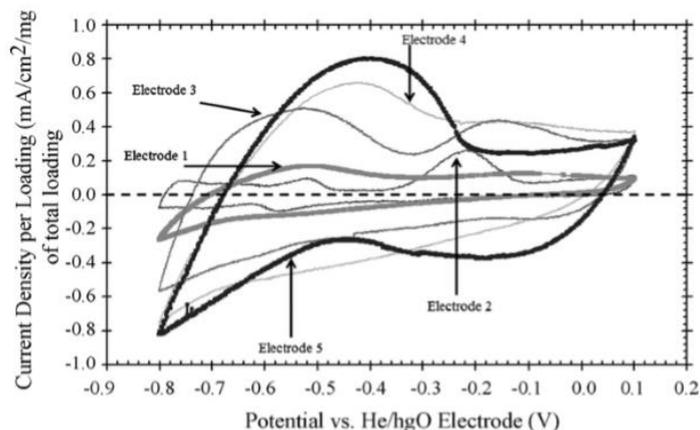


Figura 3.11- Curvas de voltamperometría cíclica para electrodos de fibra de carbono con diferentes metales nobles. Con $20 \text{ mM NH}_4\text{OH}$, $0,2 \text{ M KOH}$, y 25°C . La intensidad está normalizada por la cantidad de metal noble para corregir cualquier tipo de diferencia. Electrodo 1 (Rh: $5,0 \text{ mg cm}^{-1}$), electrodo 2 (Pt: $5,3 \text{ mg cm}^{-1}$), electrodo 3 (Pt-Rh: $5,2 \text{ mg cm}^{-1}$), electrodo 4 (Pt-Ir-Rh: $5,1 \text{ mg cm}^{-1}$) y electrodo 5 (Pt-Ir: $4,6 \text{ mg cm}^{-1}$).

Para determinar qué electrodo presenta una mejor actuación en el proceso, se llevó a cabo un análisis en mayor profundidad para comparar la capacidad de desarrollar corrientes más altas a potenciales más bajos. Con este experimento se obtuvo que el Pt-Ir-Rh y el Pt-Ir sobre fibra de carbono parecen ser los electrodos más prometedores para la electrólisis de amoníaco a bajas concentraciones. El electrodo de Pt-Ir-Rh mostró la corriente más alta para el voltaje más bajo en todas las corrientes analizadas durante las medidas galvanostáticas (Figura 3.11).

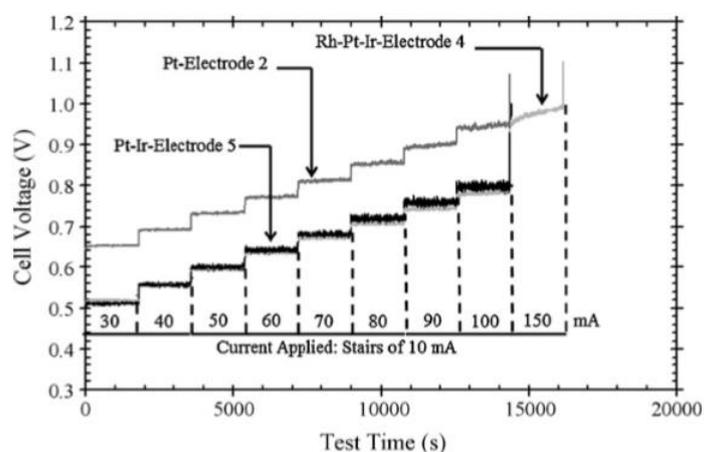


Figura 3.12- Actuación galvanostática de los electrodos más prometedores para la electrólisis de amoníaco (electrodos de Pt, Pt-Ir y Pt-Ir-Rh), basados en los resultados de la Figura 3.11. Los experimentos se realizaron en una solución de $20 \text{ mM NH}_4\text{OH}$, $0,2 \text{ M KOH}$, a 25°C .

Es importante resaltar que el efecto de los elementos aleados con Pt es muy dependiente de las condiciones electroquímicas del ensayo. Autores como Vidal-Iglesias et al. (84) probaron que la

incorporación de un segundo metal, incluyendo Ir, Pd, Rh y Ru, causan una importante pérdida en la densidad de corriente máxima (es decir, de su máxima actividad) para la electrooxidación de amoníaco. Se obtuvieron resultados parecidos recientemente por parte del autor Boogs et al. (85) con la electrooxidación de amonio sobre aleaciones electrodepositadas de Pt-Ir. En este estudio se descubrió que, aunque la aleación de Pt con Ir disminuyó la densidad de corriente máxima, Pt-Ir ofreció un gran intercambio de densidad de corriente con pequeños sobrepotenciales, en comparación con el Pt puro. Por tanto, cuando la aleación de Pt se utiliza, hay que tener especial atención en las condiciones de operación (como por ejemplo en el modo de trabajo y el potencial del electrodo) (70).

3.4.2.3 *Electrocatalizadores libres de Pt.*

El desarrollo de electrocatalizadores libres de Pt es otro acercamiento hacia la reducción del enorme coste que tienen los electrocatalizadores, contribuyendo así en la investigación hacia una posible aplicación a mayor escala. Estos electrocatalizadores sin contenido en Pt, principalmente incluyen otros óxidos metálicos (como por ejemplo Ni/Ni(OH)₂, IrO₂ y RuO₂) y diamante dopado con boro (DDB). Contrario al nivel de detalle disponible con el Pt y sus aleaciones, poco se conoce sobre el mecanismo de electrooxidación de amoníaco sobre este tipo de materiales (86). En comparación con la electrooxidación de amoníaco sobre electrocatalizadores basados en Pt, la electrooxidación de amoníaco sobre óxidos metálicos y DDB generalmente ocurre a sobrepotenciales muy altos, lo que conlleva a una baja eficiencia coulombica. Además, el amoníaco se oxida selectivamente hacia N₂ sobre electrocatalizadores con base de Pt en la región de potencial donde el Pt no tiene oxígeno adsorbido, mientras que en los electrocatalizadores de óxidos metálicos y de DDB, aparte de N₂, también se han encontrado especies oxigenadas del nitrógeno. Es importante subrayar que, en muchas aplicaciones, como las pilas de combustible basadas en amoníaco, y la remediación de aguas contaminadas con amoníaco, lo que se busca es una oxidación del amoníaco que proporcione N₂ como producto y no otras especies oxidadas.

Aunque se ha demostrado que el Ni es inactivo en la electrooxidación de amoníaco, Kapalka et al. (87) reportaron que el amoníaco puede oxidarse en soluciones de NaClO₄ sobre ánodos de Ni que hayan sido preoxidados, y que produzcan una capa de Ni(OH)₂ en la superficie. Se demostró que la oxidación de amoníaco es fuertemente dependiente del pH y que mejora en soluciones con pH superior a 7. Esto indica que sobre electrodos de Ni/Ni(OH)₂ se oxida amoníaco, en lugar de amonio. El electrodo de Ni/Ni(OH)₂ no sufrió ninguna desactivación durante la electrooxidación de amoníaco, incluso con altas concentraciones de amoníaco (600 mM). Durante la electrólisis de 50 mM de amoníaco en pH 11 durante 12 h a 20 mA/cm², alrededor del 55% del amoníaco fue degradado al final del experimento. Una fracción considerable de amoníaco se oxidó hacia nitrato (11%), mientras que el resto se contabilizó como productos gaseosos. Debido a su bajo coste, el Ni podría ser atractivo en la aplicación de electrooxidación de amoníaco. Sin embargo, la ventaja principal es la corrosión del electrodo de Ni.

En el contexto de eliminación electroquímica de amoníaco contenido en aguas residuales, ánodos dimensionalmente estables (ADE) como el IrO₂ y el RuO₂ también se han usado por su conductividad superficial parecida a la metálica, por su largo tiempo de vida y por sus propiedades catalíticas (72). Donten et al. (88) investigaron la electrooxidación de amoníaco en solución de Na₂SO₄ en el electrodo de Ti/TiO₂/RuO₂. El producto mayoritario de la electrooxidación fue nitrógeno elemental, y el nitrato fue un producto minoritario. Kim et al. (89) investigaron la influencia de tipo de electrolito de apoyo, el pH y la concentración del ion

Trabajo de Fin de Máster:

Eliminación de nitrógeno de aguas residuales. Método electroquímico y alternativas convencionales.

cloro en la velocidad de descomposición de amoníaco para obtener N_2 y la formación de coproductos sobre el ánodo de IrO_2 . La ruta de descomposición electroquímica y los productos del proceso dependen en gran medida de las condiciones de la solución de amoníaco. El amoníaco en solución básica fue oxidado principalmente para producir N_2 junto con pequeñas cantidades de iones nitrato y nitrito que aparecieron debido a la reacción electrolítica directa que acompaña la adsorción en el electrodo donde la evolución del oxígeno ocurre raramente. El ion amonio en soluciones neutras y ácidas puede oxidarse en parte para producir N_2 con los radicales OH generados en la superficie del óxido bajo condiciones en las que se produce la producción del oxígeno mediante una reacción indirecta en el electrodo. El ion cloro que se encuentra en la solución junto con el amoníaco, incrementa el rendimiento de descomposición de amoníaco por el ion hipoclorito activo generado en el electrodo. Los rendimientos de conversión de amoníaco hacia N_2 se encuentran en un rango entre 6,8 y 76% dependiendo de las condiciones de la solución.

Muy recientemente, se han estudiado ánodos de diamante dopado con boro (DDB) para la electrooxidación de amoníaco. Los ánodos de DDB se han usado normalmente para el tratamiento electroquímico de aguas residuales, debido a su estabilidad dimensional, su gran carácter inerte y su amplio rango de potencial (90). Ji et al. (91) reportaron el uso de electrodo de DDB y presentaron buenos resultados para la electrooxidación de amoníaco en soluciones con 0,1 M KCl. La Figura 3.13 muestra los resultados en las pruebas de voltamperometría cíclica de electrodos de diamante dopado con boro, carbono vítreo (GC), y grafito pirolítico de plano basal y de plano de borde (EPPG y BPPG) en una solución de 0,1 M de cloruro de potasio (KCl), por la cual 0,1% de amoníaco fue burbujeado durante 4 minutos. Puede verse claramente que el electrodo de DDB presenta la curva analíticamente más fácil de leer, con punto máximo de oxidación en +1,1 V (frente al electrodo de calomelanos, SCE, es decir, al electrodo de referencia). Es importante resaltar que los voltamperogramas también se muestran en ausencia de amoníaco (línea discontinua), lo que confirma que la curva corresponde a la oxidación electroquímica de amoníaco. Los electrodos de GC y de BPPG no presentaron una curva voltamperométrica concluyente debido a que el gráfico presenta mucho ruido, es decir, están mal definidas por otros factores que influyeron a la buena representación del mismo, por tanto, esto limita inevitablemente la eficiencia analítica. También decir que en comparación con los electrodos de BPPD y GC, en el electrodo de DDB se observan bajas corrientes de fondo en la oxidación de amoníaco, lo que hace atractivos a los electrodos de DDB para su uso en el campo del electroanálisis, proporcionando bajos límites de detección y altas sensibilidad. Prestar también atención a que EPPG no presenta curva de oxidación, al contrario de lo visto en electrodo de plano basal. Los sitios activos del plano de borde presentan normalmente una transferencia de carga heterogénea más rápida que los sitios activos del plano basal y, por tanto, el mayor número de sitios activos del plano de borde debería presentar una reversibilidad electroquímica mejorada, y el pico debería cambiar a un potencial menos positivo conforme el número de sitios activos en el plano de borde se va incrementando. La forma en la que BPPG se prepara acaba presentando una baja proporción de sitios activos de borde (y consecuentemente un gran número de sitios activos basales). Hay incluso menos sitios activos de plano de borde en el electrodo de HOPG (grafito pirolítico altamente ordenado).

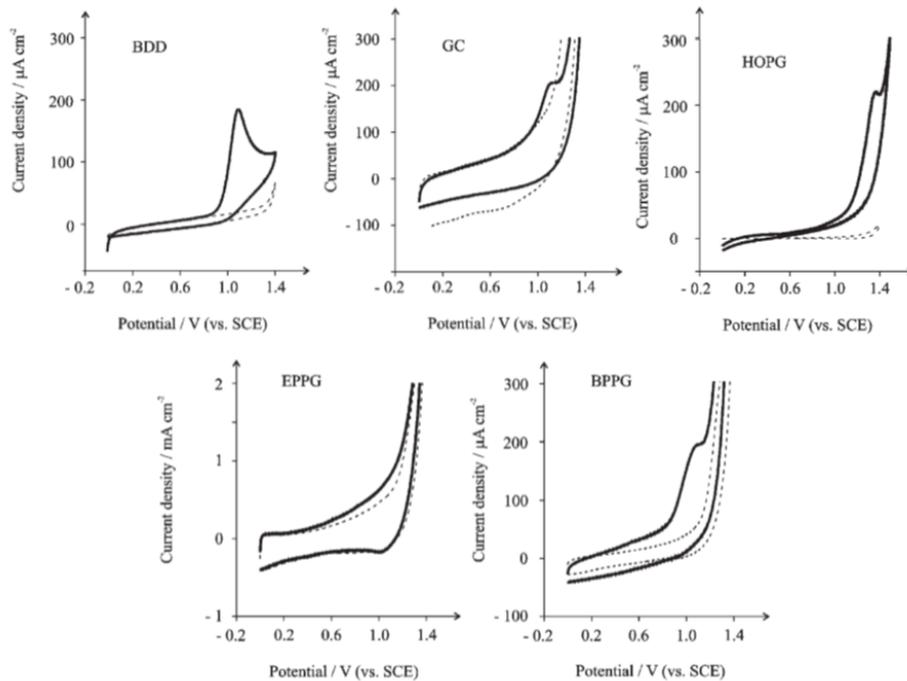


Figura 3.13-Respuesta cíclica voltamperométrica de los electrodos de diamante dopado con boro (DDB), carbono vidrioso (GC), grafito pirolítico de plano de borde (EPPG), grafito pirolítico de plano basal (BPPG) y grafito pirolítico altamente ordenado (HOPG) en una solución de 0,1 M KCl acuosa en la cual 0,1% de amoníaco ha sido burbujeada durante 4 minutos. La línea discontinua es la respuesta del electrodo en ausencia de amoníaco. La velocidad de escaneo en todos los casos fue de 100 mV/s.

La electrooxidación de amoníaco sobre DDB a bajo pH (por debajo de 8), donde principalmente la especie presente es el amonio, también fue llevada a cabo usando cloro libre como mediador (oxidación indirecta). En este proceso, el cloro activo electrogenerado in situ reaccionó rápidamente con amoníaco en vez de ser electrooxidado hacia clorato en la superficie del electrodo. Durante la electrólisis de 0,05 M de amoníaco en 0,1 M NaCl a pH 5,5 y 30 mA/cm², la concentración de amoníaco se redujo linealmente con el tiempo, alcanzando una efectividad de corriente del 61%, lo que es notablemente más alta que la de 0,4% obtenido sin la presencia de cloro activo libre. Michels et al. (92) confirmaron que los radicales amino formados durante la electrooxidación de amoníaco desencadenan una reacción en cadena, en la cual el oxígeno molecular disuelto en la solución se encuentra involucrado. Un problema de los ánodos de DDB para la electrooxidación de amoníaco es la degradación de la superficie debido al cambio morfológico en las condiciones alcalinas acuosas (93). Como puntualizaron Bunce y Bejan (86), hay que distinguir con cuidado entre la oxidación en el rango de estabilidad y de inestabilidad del agua. En el caso anterior, se esperaría una electrooxidación de amoníaco directa, probablemente siguiendo el mecanismo de Gerischer-Mauerer, aunque se desconozca la desactivación del ánodo debido a una fuerte adsorción de N_{ads}. En la región de inestabilidad del agua, se esperaría la formación de MO_n-OH sobre la superficie del electrocatalizador, para así generar NH_{2, Ads}. Pero poco se conoce sobre el rol que tiene NH_{2, Ads} bajo dichas condiciones, como por ejemplo la formación de especies de N₂H_y (y=2-4) o ataques múltiples por OH⁻ (ads) anódicos con posible formación de productos oxigenados.

3.4.3 Adición de NaCl

Para valorar la viabilidad de la oxidación electroquímica de amoníaco, es necesario conocer la cinética del proceso, puesto que la cinética determinará el tiempo que la solución (las aguas

Trabajo de Fin de Máster:

Eliminación de nitrógeno de aguas residuales. Método electroquímico y alternativas convencionales.

residuales) deben estar dentro del reactor y, por consiguiente, determinará el tamaño del reactor y sus componentes.

Li y Liu (94) usaron un catalizador con revestimiento de RuO₂ sobre un electrodo de Ti. Ellos consiguieron formular la cinética de dicho proceso mediante el estudio del proceso a diferentes pH, diferentes densidades de corriente y diferentes concentraciones de cloro. Concluyeron que la oxidación de amoníaco depende principalmente de la densidad de corriente y de la concentración de cloro y que dicha cinética puede describirse como una ecuación cinética de orden cero, dentro de un rango de pH de entre 7 y 9, independientemente del efecto del mismo.

La Ecuación 3.37 describe una cinética de orden cero, en la que la concentración de amoníaco no tiene ningún efecto, a pesar de que es el principal reactivo:

$$-\frac{d[NH_3 - N]}{dt} = k$$

Ecuación 3.37-Ecuación cinética de orden cero (94).

Por otro lado, la constante, tal y como se ha comentado previamente, sí que depende de la concentración de cloro:

$$k = 0,0024 \cdot [Cl^-] \cdot j$$

Ecuación 3.38-Constante dependiente de la concentración de cloro y de la densidad (94).

Donde:

- $-d[NH_3-N]/dt$ es la velocidad de eliminación de amoníaco ($mg\ N\ L^{-1}\ h^{-1}$).
- k es la constante cinética ($mg\ N\ L^{-1}\ h^{-1}$).
- $[Cl^-]$ es la concentración de cloro ($mg\ L^{-1}$).
- j es la densidad de corriente (mA/cm^2).

Los autores comprobaron que la velocidad no cambia en el rango de 0 a 103 mg NH₃/l (94).

Por tanto, teniendo en cuenta esto, la adición de cloro aumentaría la cinética del proceso, y podría reducir los costes de la tecnología considerablemente. Pero hay que tener en cuenta que la cinética aumenta con la adición de cloro hasta un punto máximo en el que el agua residual no puede disolver más cloro, es decir, hasta su saturación en cloro. Este comportamiento está representado en la Figura 3.14, donde Kim et al. (72) estudiaron el efecto de la cantidad de cloruro de sodio en la solución a tratar.

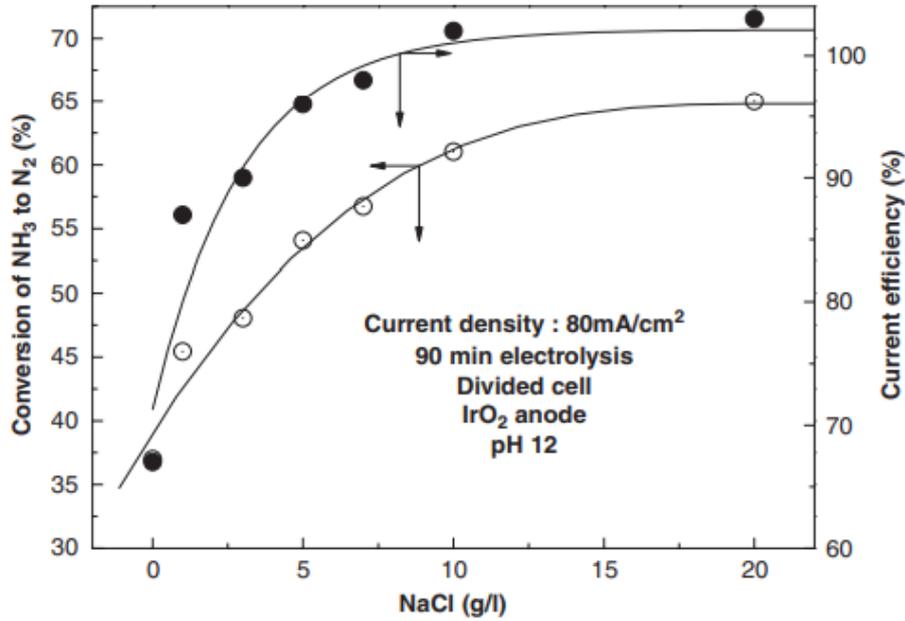


Figura 3.14-Rendimiento de conversión y su eficiencia coulombica de NH₃ hacia N₂ en una célula con membrana y electrodo de IrO₂ en una solución de 0,5 M (NH₄)₂SO₄ y pH 12 con un cambio en la concentración de ion cloro (72).

Hay que tener en cuenta que el punto de saturación del cloro en agua está en torno al 0,3% y 0,7% dependiendo de la temperatura del agua. El punto donde la cinética deja de crecer es en 10 g NaCl/l:

$$10 \text{ g NaCl} \cdot \frac{1 \text{ mol NaCl}}{22,98 + 35,453 \text{ g NaCl}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cl}^-}{1 \text{ mol NaCl}} \cdot \frac{35,453 \text{ g Cl}^-}{1 \text{ mol Cl}^-} = 6,067 \text{ g Cl}^-$$

Ecuación 3.39-Proporción de cloro en cloruro sódico.

Entonces, con la Ecuación 3.40 se comprueba que la cinética deja de crecer porque llega al punto de saturación.

$$\frac{6,067 \text{ g Cl}^-}{6,067 \text{ g Cl}^- + 998,86 \text{ g H}_2\text{O}} \cdot 100 = 0,603\% \text{ Cl}^-$$

Ecuación 3.40-Cloro disuelto en agua.

Otro efecto que se conseguiría con la adición de cloruro sódico es que se aumente la conductividad de la solución. Este es otro parámetro que ayudaría a la disminución del coste del proceso porque afecta directamente en el coste operacional relacionado con el consumo eléctrico.

La explicación de ello es porque la conductividad total de la solución se calcula con la Ecuación 3.41, ecuación en la que se suman todas las sustancias y su conductividad intrínseca:

$$Conduc_{total} [S/cm] = \sum_{i=1}^{Comp} \left(Conduc_i \left[S \cdot \frac{cm^2}{mol} \right] \cdot M \left[\frac{mol}{cm^3} \right] \right)$$

Ecuación 3.41-Cálculo de la conductividad.

Donde:

- Conduc_{total} es la conductividad de la solución.

Trabajo de Fin de Máster:

Eliminación de nitrógeno de aguas residuales. Método electroquímico y alternativas convencionales.

- $Conduct_i$ es la conductividad de cada uno de los componentes (en Tabla 3.3).
- M es la molaridad de cada componente.
- i es cada componente.
- $Comp$ es el número de componentes en la solución.

Tabla 3.3-Conductividad de los componentes (95).

	Conductividad [S·cm ² /mol]
NH ₄	73,7
NO ₃	71,42
NO ₂	71,42
Cl ⁻	76,31
SO ₄ ²⁻	160
F ⁻	55,4
Na ⁺	50,11
Mg	106,12
K	73,5
Ca	199
Ba	127,8
HCO ₃	138,6

Por tanto, el consumo eléctrico se puede calcular a partir de las siguientes ecuaciones:

$$Resist = \frac{1}{Conduct}$$

Ecuación 3.42-Cálculo de la resistividad (96).

$$R = Resist \cdot \frac{L}{S}$$

Ecuación 3.43-Cálculo de la resistencia. Ley de Pouillet (97).

$$V = I \cdot R = j \cdot electrode_{sur} \cdot R$$

Ecuación 3.44-Cálculo del potencial.

$$W = V \cdot I$$

Ecuación 3.45-Cálculo de la potencia.

$$E_{energy} = W \cdot time \cdot \frac{1 kW}{1000 W}$$

Ecuación 3.46-Cálculo del consumo energético.

Donde:

- Resist es la resistividad.
- L es la distancia entre los electrodos.
- S es el área transversal entre los electrodos.
- R es la resistencia.
- I es la corriente aplicada.

- V es el potencial aplicado.
- W es la potencia aplicada.
- E_{energy} es el consumo eléctrico.

Lo que hace a la conductividad un factor vital en el consumo energético del proceso.

Finalmente, el efecto que tiene la adición de NaCl en el proceso se puede observar en el siguiente gráfico en el que se estudió cuánto disminuiría el coste anual del proceso gracias a esta variación.

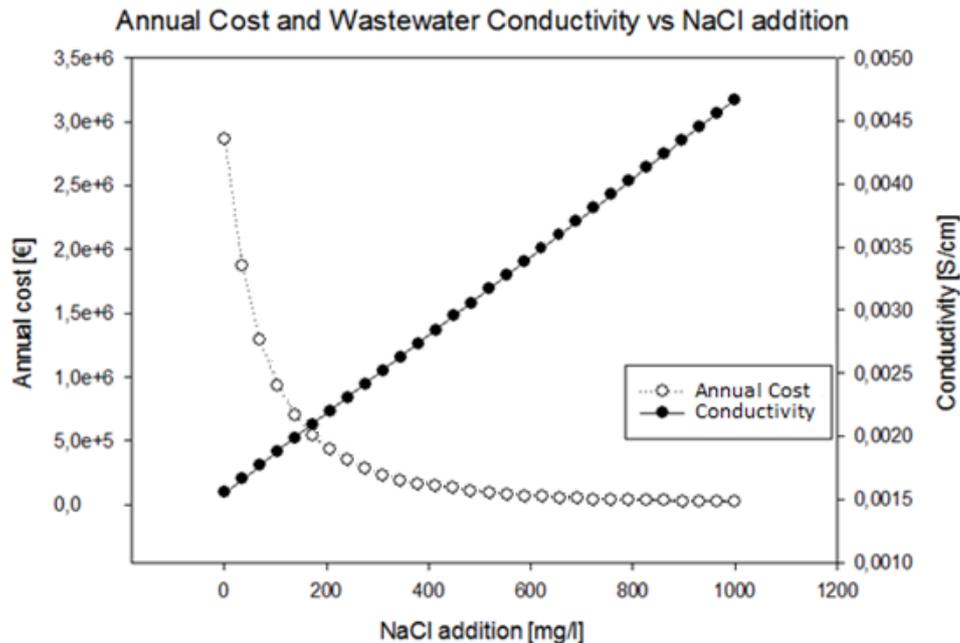


Figura 3.15-Gráfico del coste anual (izquierda) y conductividad (derecha) vs adición de NaCl (72).

3.4.4 Eliminación de amonio utilizando células con electrodos.

Esta variación del proceso elimina selectivamente el amonio de las aguas residuales usando también materiales para electrodos. Gorski et al. (98) desarrollaron un sistema electroquímico con electrodos hexacianoferrato de cobre (CuHCF) que funciona en ciclos. Estos ciclos están compuestos por dos etapas. En primer lugar, se captura el amonio del agua residual y en la siguiente etapa el amonio se libera en otra solución con otro rango de potencial.

La selectividad de esta tecnología depende del potencial aplicado, un potencial medio para un voltamperograma cíclico para el amonio es de 1,02 V, mientras que para el sodio es de 0,77 V. En el trabajo de Gorski se tomó como hipótesis que el CuHCF eliminaría preferentemente el amonio en su potencial óptimo para dicho electrodo, que es alrededor de 1 V y que, por lo tanto, el amonio podría eliminarse selectivamente del agua residual, aunque contuviese otros cationes.

Para comprobar dicha hipótesis, se preparó un agua sintética con 5 mM de NH_4Cl y 20 mM de NaCl. Con voltajes altos se obtuvo unas reducciones totales de las concentraciones de sodio y amonio, casi con la completa eliminación de amonio a 0,3 V (ver Figura 3.16). Con voltajes alto, la eliminación de amonio aumentó desde un 65,2% (0,1 V) hasta un 94,3%, pero la selectividad disminuyó desde 6,3% hasta 2%. Un agua residual con menos contenido en sodio (10 mM NaCl y 5 mM NH_4Cl), mostró una eliminación en amonio parecida (64%), con una selectividad ligeramente inferior hacia el amonio (4,8%), en comparación con el 6,3% que se obtuvo con 20

Trabajo de Fin de Máster:

Eliminación de nitrógeno de aguas residuales. Método electroquímico y alternativas convencionales.

mM NaCl y 5 mM NH_4Cl . Se hicieron ensayos para demostrar el impacto de la concentración inicial de amonio (10 mM de Na^+ y NH_4^+). En este caso, el amonio se eliminó con una selectividad mucho mayor de 9% a 0,1 V, demostrando que la selectividad era muy dependiente de la concentración de amonio.

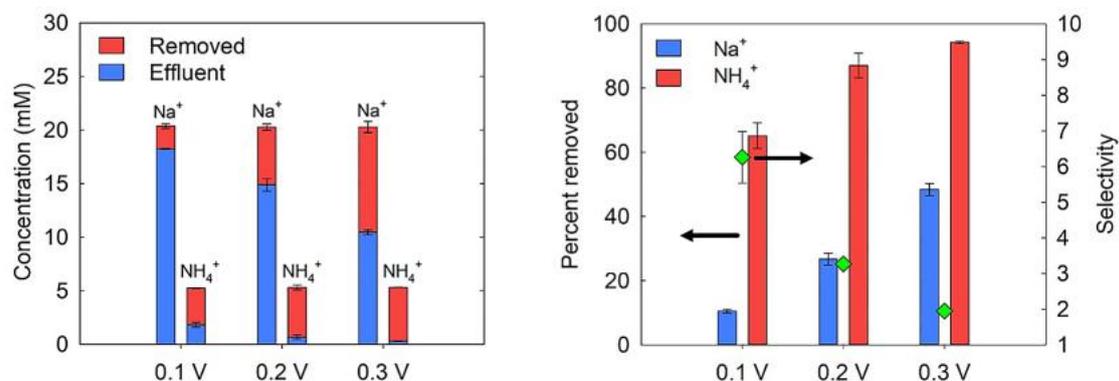


Figura 3.16-A a la izquierda, concentración; a la derecha, porcentaje eliminado y selectividad de Na^+ y NH_4^+ como función del voltaje de la célula. Las barras de error muestran el rango de experimentos dobles (98).

Los experimentos presentaron buenos resultados en términos de efectividad en eliminación de amoniaco a bajo potencial. Por lo tanto, el proceso posiblemente sea una alternativa más económica ya que el consumo energético posiblemente sea menos que en la oxidación electroquímica.

3.5 Escalado industrial.

El escalado industrial de toda tecnología es un paso crítico a la hora de poder aplicar cualquier proceso. Cuando se escala una tecnología hay que tener en cuenta parámetros específicos ya que el comportamiento de la misma puede depender del tamaño del equipo (99).

Por tanto, el escalado de una nueva tecnología presenta muchos retos que no son fáciles de vencer porque obligan a predecir el comportamiento de un equipo con un tamaño hipotético, ya que probable que el escalado de sea lineal, es decir, que todas las variables aumenten de forma proporcional. Debido a la no linealidad, las reacciones cinéticas pueden verse afectadas por la transferencia de masa. También, la fluidodinámica del equipo se modifica en gran medida, y pueden aparecer problemas de agitación (100). Normalmente los reactores termoquímicos siguen criterios de geometría, cinemática y similitud térmica entre los reactores estudiados. En el caso de los reactores electroquímicos, solo unos pocos investigadores (Tröster et al. (101), Urtiaga et al. (102), y Zhu et al. (103)) han trabajado en el escalado de sistemas anódicos (99). Además de los criterios previamente mencionados, ellos acuerdan que debe sumarse un criterio adicional para definir el escalado, y se trata de la similitud de la ratio densidad de corriente/potencial (104).

3.5.1 Similitud Geométrica.

La similitud geométrica se consigue fijando ratios dimensionales de los reactores correspondientes. Sin embargo, para reactores electroquímicos, este criterio no suele satisfacerse, ya que incrementando la distancia entre los electrodos concurriría una caída de voltaje que incrementaría los costes energéticos. Además, en los electrodos, un incremento de su espesor podría causar una disminución en el potencial eléctrico medio y/o promover reacciones secundarias en el electrodo (105). De este modo, en el caso de los reactores

electroquímicos, la similitud geométrica suele sacrificarse a favor de la similitud en la ratio intensidad/voltaje (106).

3.5.2 Similitud cinemática.

La similitud cinemática se encarga de la velocidad de los flujos dentro de un sistema. El número de Reynolds gobierna la caída de presión, la retención de fluidos y la capacidad de transferencia de masa del sistema (107). Así que, es importante mantener velocidades de flujo similares en ambos reactores que se medirá con el número de Reynolds (Re) (Ecuación 3.47).

$$Re = \frac{v_c \cdot L_c \cdot \rho}{\mu}$$

Ecuación 3.47-Número de Reynolds (108).

Donde:

- v_c es la velocidad del fluido.
- L_c es la longitud característica.
- ρ es la densidad del fluido.
- μ es la viscosidad del fluido.

3.5.3 Similitud térmica.

La similitud térmica implica hacer coincidir las temperaturas en ambos reactores en las diferentes partes de los mismos. Este parámetro es difícil de mantener en el escalado de un reactor electroquímico debido al efecto Joule que calienta el espacio que existe entre los electrodos (104).

3.5.4 Similitud intensidad/voltaje.

Los reactores electroquímicos requieren de similitud eléctrica, y este suele ser el criterio más importante para el escalado de este tipo de reactores. La similitud eléctrica existe entre dos unidades cuando la correspondiente diferencia de potencial en el electrodo y la diferencia de densidad de corriente tienen un valor constante. Este criterio necesita de una constante que corrija la distancia entre los electrodos en cada uno de los reactores para que de este modo puedan compararse. Un factor usado para comparar estos reactores es el número de Wagner (Wa) (104), definido por la Ecuación 3.48.

$$Wa = \left(\frac{k}{L}\right) \cdot \left(\frac{dV}{di}\right)$$

Ecuación 3.48 -Número de Wagner (104).

Donde:

- k es la conductividad del electrolito.
- V es el voltaje del electrodo.
- j es la densidad de corriente.
- L es la longitud característica.

3.6 Estimación económica.

Es importante realizar una estimación económica del sistema por diferentes motivos como, por ejemplo, evaluar la viabilidad de la tecnología, poder optimizarla y conocer los cuellos de botella de la misma. Una vez encontrados los cuellos de botella, es crucial valorar si es posible resolver dichos problemas.

Trabajo de Fin de Máster:

Eliminación de nitrógeno de aguas residuales. Método electroquímico y alternativas convencionales.

3.6.1 Coste energético.

El precio del consumo energético es un coste operacional y es uno de los más críticos en algunas aplicaciones. Debido a que esta tecnología está basada completamente en la oxidación electroquímica, se espera que el gasto correspondiente a este aspecto sea elevado.

El precio de la electricidad es diferente en cada país, dependiendo de muchos factores como puede ser la cantidad de fuentes de energía renovable, la forma de almacenaje de la electricidad o los impuestos aplicados a la misma.

El cálculo del coste energético se presenta en la Ecuación 3.49:

$$Coste_E = \frac{E_{energía} \cdot Precio_{kWh}}{Tiempo}$$

Ecuación 3.49-Coste energético.

Donde:

- $Coste_E$ es el coste del consumo eléctrico.
- $Precio_{kWh}$ es el precio del kWh, que en España fue 0,092€ en 2019.

3.6.2 Coste de los electrodos.

El coste de los electrodos es un gaste significativo que depende de la superficie requerida para realizar la oxidación electroquímica. Este factor está determinado por la cinética de dicha reacción.

Dos metales que han dado buenos resultados como ánodos en los ensayos previos son el RuO_2 y el IrO_2 ; para el cátodo se usaría un electrodo de acero inoxidable.

Este coste no es operacional, pero con una estimación del tiempo de vida de los mismos, es posible comparar este gasto con otros costes operacionales. En la Ecuación 3.50 se presenta la forma de realizar el cálculo.

$$Coste_{Electrodo} = \frac{Precio_{Electrodo}}{Vida_{Electrodo}} \cdot Sup_{Electrodo}$$

Ecuación 3.50-Coste de los electrodos.

Donde:

- $Coste_{Electrodo}$ es el coste de cada uno de los electrodos (€/año).
- $Precio_{Electrodo}$ es el precio de cada uno de ellos. Para RuO_2 y para IrO_2 se puede asumir 5000 €/m², y para el de acero inoxidable 100€/m².
- $Vida_{Electrodo}$ es la vida útil de cada electrodo, donde para el de RuO_2 se asume 5 años y para el de IrO_2 y el de acero inoxidable, 10 años.
- $Sup_{Electrodo}$ es la superficie total de los electrodos requerida para la oxidación electroquímica (m²).

3.6.3 Coste de la membrana.

El coste de la membrana se calcula de la misma forma que el de los electrodos, con una ecuación muy parecida (Ecuación 3.51).

$$Coste_{Mem} = \frac{Precio_{Mem}}{Vida_{Mem}} \cdot Sup_{Mem}$$

Ecuación 3.51-Coste de la membrana.

Donde:

- $Coste_{Mem}$ es el coste de la membrana (€/año).
- $Precio_{Mem}$ es el precio de la membrana por unidad de superficie, estimado en 100 €/m².
- $Vida_{Mem}$ es la vida útil de la membrana, se asume 7 años.
- Sup_{Mem} es la superficie total de la membrana (m²).

3.6.4 Electrocélula.

La electrocélula donde la reacción de oxidación electroquímica tiene lugar tiene que tener el volumen suficiente para que quepa toda el agua residual que está siendo oxidada. Por tanto, su tamaño depende de la cinética. Para calcular el coste de dicho reactor, se usará una correlación para recipientes verticales (Ecuación 3.52).

$$Coste_{Reactor} = \left(\frac{1.218 \cdot F_M \cdot \exp(2.631 + 1.3673 \cdot \ln(V \cdot 1000/3.79) - 0.06309 \cdot \ln^2(V \cdot 1000/3.79))}{Vida_{Reactor}} \right)$$

Ecuación 3.52-Correlación para el coste del reactor (109).

Donde:

- $Coste_{Reactor}$ es el coste del reactor (€/año).
- F_M es el factor del material (2,7 para acero inoxidable).
- V es el volumen del reactor (m³).
- $Vida_{Reactor}$ es la vida del reactor (se asume 15 años).

De la misma forma que para el resto de gastos, en este caso, el coste del equipo también está referido al tiempo, para que de esta forma pueda ser comparado con los gastos operacionales.

3.6.5 Reservorio.

El coste del reservorio desde donde se recircula el agua residual se calcula con la siguiente correlación (Ecuación 3.53).

$$Coste_{Reser} = \left(\frac{1.218 \cdot F_M \cdot \exp(11.662 - 0.6104 \cdot \ln(V \cdot 3.79) + 0.04536 \cdot \ln^2(V \cdot 3.79))}{Vida_{Reser}} \right)$$

Ecuación 3.53-Correlación para el coste del reservorio (109).

Donde:

- $Coste_{Reser}$ es el coste del reservorio (€/año).
- F_M es el factor del material (2,7 para acero inoxidable).
- V es el volumen del reactor (m³).
- $Vida_{Reser}$ es la vida del reservorio (se asume 15 años).

3.6.6 Actualización de los costes.

Las correlaciones utilizadas para calcular el coste del reactor y del reservorio son válidas para un año en concreto. Para actualizar el coste de los equipos a la fecha actual se utilizan los índices CEPCI (*Chemical Engineering Plant Cost Index*) (Ecuación 3.54):

Trabajo de Fin de Máster:

Eliminación de nitrógeno de aguas residuales. Método electroquímico y alternativas convencionales.

$$Coste_2 = Coste_1 \cdot \left(\frac{CEPCI_2}{CEPCI_1} \right)$$

Ecuación 3.54-Actualización del precio con índices CEPCI (110).

Siendo las correlaciones del reservorio y del reactor del año 2004, el índice CEPCI para ese año es 444,2, mientras que el más reciente es el del año 2019 con un valor igual a 619,2 (111).

4. Conclusión.

Los resultados obtenidos por los diferentes grupos científicos durante la investigación de la oxidación electroquímica de amoníaco muestran que es posible la puesta en marcha de dicha tecnología. Sin embargo, es importante puntualizar que no es proceso general que se pueda aplicar a cualquier agua residual. La efectividad del proceso es muy dependiente de las características del agua residual, por lo que cada caso debería estudiarse detenidamente para poder evaluar su viabilidad.

Durante la oxidación de amoníaco, ocurre la deshidrogenación del agua, esto disminuye el pH en la cámara del ánodo y aumenta la del cátodo. Para controlar la diferencia de pH en la electrocélula y tener un pH más alto en el ánodo, el agua residual se mezcla y recircula desde un reservorio. Sin embargo, el tiempo de residencia en el reservorio tiene que ser lo suficientemente largo como para permitir que el nitrógeno gas producido a partir de la oxidación del amoníaco se libere de la solución para que así, el nitrógeno ya oxidado no vuelva a entrar en la electrocélula y tenga la posibilidad de volver a reducirse en amoníaco en la cámara del cátodo.

El pH y la concentración de cloro en el agua residual son parámetros que influyen en la efectividad de eliminación. Un pH y una concentración de cloro altos influyen positivamente en la efectividad del proceso. En cuanto al cloro, la adición de NaCl en el agua residual cambia considerablemente las características de dicha agua, esto impacta favorablemente en el consumo eléctrico de la planta, pudiendo llegar a hacerla económicamente favorable. Si esto no es una posibilidad, hay otras alternativas disponibles como la captura de amoníaco con células con electrodos, que posteriormente liberan el amoníaco en otra solución.

La eficiencia coulombica depende del pH debido a que parte de los electrones son usados en la deshidrogenación del agua. A mayor pH, la oxidación del amoníaco se produce a menor potencial, por tanto, la frontera donde la reacción se produce no se adentra tanto en el rango de potencial de deshidrogenación de agua. Por ello, la eficiencia coulombica mejora a mayores pH.

La fuente de energía y el país puede ser un factor determinante para la instalación del proceso, debido a que el precio de la electricidad varía en función de ambos. Una alternativa para reducir el precio de la electricidad puede ser el autoabastecimiento con, por ejemplo, paneles solares o incluso generación de biogás, dependiendo de donde se implante este proceso.

El uso de membrana es recomendable para aguas residuales donde el calcio y el magnesio está a niveles de ppm, ya que se podrían formar deposiciones calcáreas en la membrana, lo que implicaría la reducción de la vida de la misma y, por tanto, el reactor tendría que ser desmontado, proceso tedioso y costoso.

Es importante enfatizar en las ventajas que esta tecnología proporciona, como la eficiencia de eliminación, alcanzando valores de concentración de amoníaco muy bajos, tan bajos que ni la desnitrificación biológica ni el stripping podrían alcanzarlo. También es importante remarcar su versatilidad, ya que las perturbaciones climáticas no afectan al proceso, y al tamaño de la planta, ya que, al contrario de la desnitrificación biológica, esta se puede adaptar para pequeños flujos de agua.

Trabajo de Fin de Máster:
Eliminación de nitrógeno de aguas residuales. Método electroquímico y alternativas convencionales.

Bibliografía

1. **National Geographic.** National Geographic. *Freshwater Crisis*. [Online] National Geographic. [Cited: 09 Apr 2020.]
<https://www.nationalgeographic.com/environment/freshwater/freshwater-crisis/>.
2. **Division of Toxicology and Human Health Science.** Toxic Substances Portal. *Medical Management Guidelines for Ammonia*. [Online] Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 21 Oct 2014. [Cited: 06 Apr 2020.]
<https://www.atsdr.cdc.gov/mmg//mmg.asp?id=7&tid=2>.
3. *Aqueous ammonia equilibrium calculations: effect of pH and temperature.* **K. Emerson, R.C. Russo, R.E. Lund R.V. Thurston.** 12, Bozeman, USA : Journal of the Fisheries Board of Canada, 1975, Vol. 32. doi.org/10.1139/f75-274.
4. *Electrochemical water disinfection. Part II: Hypochlorite production from potable water, chlorine consumption and the problem of calcareous deposits.* **A. Kraft, M. Blanschke, D. Kreysig, B. Sandt, F. Schroder, J. Rennau.** 895-902, Berlin, Germany. : Journal of Applied Electrochemistry, 1999, Vol. 29.
5. . AWN nanotech. *Drought*. [Online] Awn Nanotech Inc, 2018. [Cited: 12 April 2020.]
<http://awnnanotech.com/drought/>.
6. **Shiklomanov, I. A.** *World Water Resources: A New Appraisal and Assessment for the 21st Century: A Summary of the Monograph World Water Resources*. Paris, France : UNESCO International Hydrological Programme, 1998.
7. **L. Zhao, R. Manuzon, L. J. Hadlocon.** Ohioline. *Ammonia Emission from Animal Feeding Operations and Its Impacts*. [Online] The Ohio State University, 16 May 2014. [Cited: 10 April 2020.] <https://ohioline.osu.edu/factsheet/AEX-723.1>.
8. **Valupadas, P.** *Wastewater Management Review for the Fertilizer Manufacturing Sector*. Edmonton, Canada : Environmental Science Division, 1999. 0-7785-0637-1.
9. *Nitrification-Denitrification of Opto-electronic Industrial Wastewater by Anoxic/Aerobic Process.* **T. K. Chen, C. H. Ni, J. N. Chen.** 10, Hsinchu, Taiwan : Journal of Environmental Science and Health, 2003, Vol. 38. 2157-2167.
10. . Wikipedia. *Urine*. [Online] Wikipedia, 4 Apr 2020. [Cited: 10 Apr 2020.]
<https://en.wikipedia.org/wiki/Urine>.
11. *Electrochemical Removal of Ammonium Nitrogen and COD of Domestic Wastewater using Platinum Coated Titanium as an Anode Electrode.* **U. Ghimire, M. Jang, S. P. Jung, D. Park, S. J. Park, H. Yu, S. E. Oh.** 883, Chuncheon, Korea : Energies, 2019, Vol. 12. doi:10.3390/en12050883.
12. *Tertiary Treatment of Weak Ammonia Liquor.* **W. G. Cousins, A. B. Mindler.** 4, s.l. : Journal (Water Pollution Control Federation), 1972, Vol. 44. 607-618.
13. **B. Kozirowski, J. Kucharski.** *Industrial waste disposal*. Oxford, England : Pergamon, 1972.

Trabajo de Fin de Máster:

Eliminación de nitrógeno de aguas residuales. Método electroquímico y alternativas convencionales.

14. *Biological Treatment of Concentrated Ammonia Wastewaters*. **W.C. Hutton, S. A. LaRocca**. 5, Cleveland, USA : Journal (Water Pollution Control Federation), 1975, Vol. 47. 989-997.

15. **F. Meinck, H. Stoof, H. Kohlschütter**. *Industrie-abwässer*. Stuttgart, Germany : Fischer, 1968. ASIN: B0016VNFUE.

16. **Triebel, W.** *Lehr und Handbuch der Abwassertechnik*. s.l. : Organisch verschmutzte Abwässer der Lebensmittelindustrie, ATV s.l., 1985.

17. **Braun, R.** *Biogas-Methangärung organischer Abfallstoffe*. Vienna, Austria : Springer, 1982.

18. *Wasser/Abwasser*. **Viehl, K.** 1966.

19. *Membrane processing of whey reaches commercial scale*. **R. R. Zall, B. S. Horton, R. L. Goldsmith**. 30, s.l. : Food Technology, 1972, Vol. 26.

20. *Characteristics of Distillery Wastewater*. **Basu, A. K.** 8, s.l. : Journal (Water Pollution Control Federation), 1975, Vol. 47.

21. *State-of-the-Art for Inorganic Chemicals Industry: Commercial Explosives*. **Minear, R. A.** 2-74, Washinton D.C., USA : United States Environmental Protection Agency, 1975, Vol. 600.

22. *Nitrification Design Approach for High Strength Ammonia Wastewaters*. **C. E. Adams, W. W. Eckenfelder**. 3, Nashville, USA : Journal (Water Pollution Control Federation), 1977, Vol. 49.

23. **Brown, G. E.** *Land Application of High Nitrogenous Industrial Wastewater*. Washington D.C., USA : s.n., 1975.

24. *High nitrate denitrification in continuous flowstirred reactors*. **C. W. Francis, J. B. Mankin**. 3, Oak Ridge, USA : Water Research, 1977, Vol. 11.

25. *Denitrification of Concentrated Nitrate Wastewaters*. **W. J. Jewel, R. J. Cummings**. 9, Cleveland, USA : Journal (Water Pollution Control Federation), 1975, Vol. 47. 2281-2291.

26. **Bode, H.** *Beitrag zur Anaerob-aerob-Behandlung von Industrieabwässern*. Hannover, Germany : Vëroff des Instf Siedlungswasser-wirtschaft der Universität Hannover, 1985.

27. *Comparative sorption kinetic studies of ammonium onto zeolite*. **D. Wen, Y. Ho, X. Tang**. 1-3, Beijing, China : Journal of Hazardous Materials, 2006, Vol. 133. 252-256.

28. . New York State. *Department of Health*. [Online] New York State, 28 July 2004. [Cited: 20 May 2020.]

https://www.health.ny.gov/environmental/emergency/chemical_terrorism/ammonia_general.htm..

29. *Free ammonia and toxicity criteria in polluted urban lake*. **S. W. Effler, C. M. Brooks, M. T. Auer, S. M. Doerr**. 6, Louvain, Belgium : Research Journal of the Water Pollution Control Federation, 1990, Vol. 62. 771-779.

30. **Scannone, F.** ENI school energy & environment. *What is eutrophication? Causes, effects and control*. [Online] eniscuola energy&environment, 3 Nov 2016. [Cited: 22 Mar 2020.] <http://www.eniscuola.net/en/2016/11/03/what-is-eutrophication-causes-effects-and-control/>.

31. **T., J. L. Castillo.** monografias.com. *Equilibrio químico*. [Online] monografias.com. [Cited: 20 Apr 2020.] <https://www.monografias.com/trabajos15/equilibrio-quimico/equilibrio-quimico.shtml#diferen>.
32. **J. C. Huang, C. Shang.** Air Stripping. [book auth.] Y. T. Hung, N. K. Shamas K. L. Wang. *Handbook of Environmental Engineering, Volume 4: Advanced Physicochemical Treatment Processes*. Totowa, USA : The Humana Press Inc., 2007, Vol. 4.
33. **O. Scheible, M. Mulbarger, P. Sutton, T. Simpkin, G. Daigger, J. Heidman, M. Yoder, D. Schwinn, D. Storrer.** *Process Design Manual: Nitrogen control*. Washington D.C., USA : United States Environmental Protection Agency, 1993. NTIS PB94159142.
34. *Energetics of overall metabolic reactions of thermophilic and hyperthermophilic Archaea and Bacteria.* **J.P. Amend, E.L. Shock.** 175-243, St Louis, USA : FEMS Microbiology Review, 2001, Vol. 25. doi.org/10.1111/j.1574-6976.2001.tb00576.x.
35. *Denitrification unit biocenosis.* **Grabínska-Loniewska, A.** 12, Warsaw, Poland : Water Research, 1991, Vol. 25. 1565-1573.
36. *Effect of exogenous carbon sources on removal of inorganic nutrients by the nitrification-denitrification process.* **N. F. Y. Tam, Y. S. Wong, G. Leung.** 9, Hong Kong, China : Water Research, 1992, Vol. 26. 1229-1236.
37. *Nitrate and nitrite reductions with anaerobic sludge using various carbon sources: glucose, glycerol, acetic acid, lactic acid and methanol.* **J.C. Akunna, C. Bizeau, R. Moletta.** 8, Narbonne, France : Water Research, 1993, Vol. 27. 1303-1312.
38. **Vinogradskij, S. N.** *Recherches sur les organismes de la nitrification*. Paris, France : Annales de l'Institut Pasteur, 1890. Vol. 4.
39. *Bildung und verbrauch von stikoxydul durch bacterien.* **M. W. Beijerinck, D. C. J. Minkman.** 30-63, s.l. : Zentralbl Bakteriol Parasitenkd, 1910, Vol. 25.
40. *Die einheit in der biochemie.* **A. J. Kluyver, H. J. K. Donker.** 134-190, Delft, the Netherlands : Chem Zelle und Gewebe, 1926, Vol. 12.
41. *The contact stabilization activated sludge process—oxygen utilization, sludge production and efficiency.* **W. Gujer, D. Jenkins.** 5-6, Berkeley, USA : Water Research, 1975, Vol. 9. 553-560.
42. *Biological denitrification of agricultural wastewaters by addition of organic materials.* **P. L. McCarty, L. Beck, P. St. Amant.** 1271-1285, West Lafayette, USA : Proc 24th Industrial Waste Conference, 1969.
43. *The SHARON-ANAMMOX process for treatment of ammonium rich wastewater.* **U. van Dongen, M. S. M. Jetten, M. C. M. van Loosdrecht.** 1, Nijmegen, the Netherlands : Water Science & Technology, 2001, Vol. 44. 153-160.
44. *Combined nitrification-denitrification processes.* **J.G. Kuenen, L.A. Robertson.** 2-3, Delft, the Netherlands : FEMS Microbiology Review, 1994, Vol. 15. 109-118.
45. *One reactor system for ammonium removal via nitrite.* **M. Brouwer, M. C. M. Loosdrecht, J. J. Heijnen.** 01, Utrecht, the Netherlands : STOWA, 1996, Vol. 96. 90 74476 55 4.

Trabajo de Fin de Máster:

Eliminación de nitrógeno de aguas residuales. Método electroquímico y alternativas convencionales.

46. *Full scale application of the SHARON process for treatment of rejection water of digested sludge dewatering.* **J.W. Mulder, M.C.M. van Loosdrecht, R. van Kempen.** 11, Dordrecht, the Netherlands : Water Science and Technology, 2001, Vol. 43. 127-134.

47. *Model based design of a novel process for ammonia removal from concentrated flows.* **C. Hellings, M. C. M. van Loosdrecht, J. J. Heijnen.** Vienna, Austria : Mathematical and Computer Modelling of Dynamical Systems: Methods, Tools and Applications in Engineering and Related Sciences, 1999.

48. *The SHARON process: An innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich wastewater.* **C. Hellings, A. A. J. C. Schellen, J. W. Mulder, M. C. M. van Loosdrecht, J. J. Heijnen.** 9, Delft, the Netherlands : Water Science and Technology, 1998, Vol. 37.

49. *A critical analysis of nitrification alternatives.* **M. Beccari, D. Marani, R. Ramadori.** 2, Rome, Italy : Water Research, 1979, Vol. 13. 185-192.

50. *Nitrite build up in activated sludge resulting from temperature effects.* **C.W. Randall, D. Buth.** 9, s.l. : Journal (Water Pollution Control Federation), 1984, Vol. 56.

51. *Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor.* **A. Mulder, A. A. van de Graaf, L. A. Robertson, J. G. Keunen.** 177-184, Delft, the Netherlands : FEMS Microbiology Ecology, 1995, Vol. 16.

52. *Autotrophic growth of anaerobic ammonium oxidizing microorganisms in a fluidized bed reactor.* **A. A. van de Graaf, P. de Bruijn, L. A. Robertson, M. S. M Jetten, J. G. Kuenen.** 2187-2196, Delft, the Netherlands : Microbiology s. l., 1996, Vol. 142.

53. *Novel microbial nitrogen removal processes.* **T. Khin, A. P. Annachhatre.** 7, Pathumthani, Tailand : Biotechnology Advances, 2004, Vol. 22. 519-532.

54. **Strous, M.** *Microbiology of anaerobic ammonium oxidation.* Delft, the Netherlands : Delft University, 2000.

55. *Nitrification at low levels of dissolved oxygen with and without organic loading in a suspended-growth reactor.* **K. Hanaki, C. Wantawin, S. Ohgaki.** 3, Bangkok, Thailand : Water Research, 1990, Vol. 24. 297-302.

56. *Ammonium Removal by the Oxygen-Limited Autotrophic Nitrification-Denitrification System.* **L. Kuai, W. Verstraete.** 11, Ghent, Belgium : American Society for Microbiology, 1998, Vol. 64. 4500-4506.

57. *Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid.* **A. C. Anthonisen, R. C. Loehr, T. B. S. Prakasan, E. G. Srinath.** 835-852, New York, USA : Journal (Water Pollution Control Federation), 1976, Vol. 48.

58. *Study on Removal of Ammonia Nitrogen from Tartish Wastewater by Stripping Method.* **H. R. Ma, P. Wang, M. J. Cai.** 43-46, s.l. : China Leather, 2010, Vol. 39. DOI: 10.13536/j.cnki.issn1001-6813.2010.23.010.

59. **Jorgesen, T. G.** *Removal of Ammonia from Wastewater by Ion Exchange in the Presence of Organic Compounds.* Christchurch, New Zealand : Department of Chemical & Process Engineering, University of Canterbury, 2002.

60. *Characteristics of Biological Nitrogen Removal in a Multiple Anoxic and Aerobic Biological Nutrient Removal Process*. **H. Wang, Y. Guan, L. Li, G. Wu**. ID 531015, Guangdong, China : BioMed Research International, 2015, Vol. 2015. <https://doi.org/10.1155/2015/531015>.
61. *Using cation exchange resin for ammonium removal as part of sequential process for nitrate reduction by nanoiron*. **N. Imchuen, Y. Lubphoo, J. M. Chyan, S. Padungthon, C. H. Liao**. 4, Khon Kaen, Thailand : Sustainable Environment Research, 2016, Vol. 26. 156-160.
62. *Extensive charge-discharge cycling of lithium metal electrodes achieved using ionic liquid electrolytes*. **O'Mullane, A. P.** 69-72, Melbourne, Australia : Electrochemistry Communications, 2013, Vol. 27. doi.org/10.1016/j.elecom.2012.10.030.
63. **M. Ciobanu, J. P. Wilburn, M. L. Krim, D. E. Cliffler**. *Handbook of Electrochemistry*. Nashville, USA : Department of Chemistry, Vanderbilt University., 2007.
64. *Removal of Basic Blue 9 Dye by Hydrogen Peroxide Activated by Electrogenenerated Fe²⁺/Fe³⁺ and Simultaneous Production of Hydrogen*. **Y. Bustos Terrones, M. N. Rojas Valencia, A. Álvarez Gallegos, L. Vargas, P. García**. 8, Mexico D. F., Mexico : Journal of Environmental Protection, 2015, Vol. 6. 781-791.
65. *Decomposition of NH₃ on Pd and Ir Comparison with Pt and Rh*. **G. Papapolymerou, V. Bontozoglou**. 1-3, Volos, Greece : Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1998, Vol. 120. 165-171.
66. *Ammonia as a possible element in an energy infrastructure: Catalysts for ammonia decomposition*. **F. Schüth, R. Palkovits, R. Schlögl, D. S. Su**. 4, Münster, Germany : Energy & Environmental Science, 2012, Vol. 5.
67. *Control of a Biphase Surface Reaction by Oxygen Coverage: The Catalytic Oxidation of Ammonia over Pt{100}*. **J. M. Bradley, A. Hopkinson, D.A. King**. 17032-17042, Cambridge, UK : Journal of Physical Chemistry A, 1995, Vol. 99. doi.org/10.1021/j100046a032.
68. *Untersuchungen Zur anodischen Oxidation von Ammoniak an Platin-Elektroden*. **H. Gerischer, A. Mauerer**. 3, München, Germany : Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1970, Vol. 25. 421-433.
69. *On the mechanism of the electrochemical conversion of ammonia to dinitrogen on Pt(100) in alkaline environment*. **I. Katsounaros, M. C. Figueiredo, F. Calle-Vallejo, H. Li, A. A. Gewirth, N. M. Markovic, M. Koper**. 82-91, Leiden, the Netherlands : Journal of Catalysis, 2018, Vol. 359. DOI: [10.1016/j.jcat.2017.12.028](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.12.028).
70. *Recent advances in electrocatalysts for electro-oxidation of ammonia*. **C. Zhong, W. B. Hu, Y. F. Cheng**. 10, Shanghai, China : Journal of Materials Chemistry, 2013, Vol. 1.
71. **E. A. Bryant, G. P. Fulton, G. C. Budd**. *Disinfection Alternatives for Safe Drinking Water (Environmental Engineering)*. New York, USA : Van Nostrand Reinhold, 1992. ISBN: 0442318413.
72. *The electrolytic decomposition mechanism of ammonia to nitrogen at an IrO₂ anode*. **K. W. Kim, Y. J. Kim, I. T. Kim, G. I. Park, E. H. Lee**. 22, Daejeon, South Korea : Electrochimica Acta, 2005, Vol. 50. 4356-4364.

Trabajo de Fin de Máster:

Eliminación de nitrógeno de aguas residuales. Método electroquímico y alternativas convencionales.

73. *Revealing the mechanism of indirect ammonia electrooxidation*. **Y. Gendel, O. Lahav**. 209-219, Haifa, Israel : *Electrochimica Acta*, 2011, Vol. 63. doi.org/10.1016/j.electacta.2011.12.092.

74. . Wikipedia. *Ingeniería Electroquímica*. [Online] Wikipedia, 23 May 2020. [Cited: 28 Nov 2020.] https://es.wikipedia.org/wiki/Ingenier%C3%ADa_electroqu%C3%ADmica.

75. **McGowan, W.** *Water Processing: Residential, Commercial, Light-Industrial*. Lisle, USA : Water Quality Association, 2000.

76. **Safe Drinking Water Committee, National Research Council.** *Drinking water and health, Volume 1*. Washington D.C., USA : National Academy of Sciences, 1977. ISBN: 0-309-55400-4.

77. *The growth mechanism of calcareous deposits under various hydrostatic pressures during the cathodic protection of carbon steel in seawater*. **C. J. Li, M. Du**. 28819-28825, Shouguang, China : Royal Society of Chemistry, 2017, Vol. 7.

78. *Current Efficiencies for the Anodic Oxidation of Ammonia in Potassium Hydroxide Solution*. **T. Katan, R. J. Galiotto**. 9, Sunnyvale, USA : Journal of the Electrochemical Society, 1963, Vol. 110. 1022-1023.

79. *Hydrogen Production from the Electro-oxidation of Ammonia Catalyzed by Platinum and Rhodium on Raney Nickel Substrate*. **M. Cooper, G. G. Botte**. 10, Athens, USA : Journal of the Electrochemical Society, 2004, Vol. 153. 517.

80. *The role of adsorbates in the electrochemical oxidation of ammonia on noble and transition metal electrodes*. **A. C. A. de Vooy, M. T. M. Koper, R. A. Van Santen, J. A. R. Van Veen**. 127-137, Eindhoven, the Netherlands : Journal of Electroanalytical Chemistry, 2001, Vol. 506.

81. *Improved Electrocatalysts for Ammonia Fuel Cell Anodes*. **D. W. McKee, A. J. Scarpellino Jr, I. F. Danzig, M. S. Pak**. 5, New York, USA : Journal of the Electrochemical Society, 1969, Vol. 116.

82. **J. D. Giner, J. R. Moser.** *Electrochemical cell with platinum-ruthenium electrode and method of using with ammonia*. 3650838 USA, 21 Mar 1972.

83. *Effect of catalyst on electrolysis of ammonia effluents*. **E. P. Bonnin, E. J. Biddinger G. G. Botte**. 1, Athens, USA : Journal of Power Sources, 2008, Vol. 182. 284-290.

84. *Screening of electrocatalysts for direct ammonia fuel cell: Ammonia oxidation on PtMe (Me: Ir, Rh, Pd, Ru) and preferentially oriented Pt(1 0 0) nanoparticles*. **F.J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullón, V. Montiel, J.M. Feliu, A. Aldaz**. 2, Alicante, Spain : Journal of Power Sources, 2007, Vol. 171. 448-456.

85. *Optimization of Pt-Ir on carbon fiber paper for the electro-oxidation of ammonia in alkaline media*. **B. K. Boogs, G. G. Botte**. 5287-5293, Ohio, USA : *Electrochimica Acta*, 2010, Vol. 55.

86. *Mechanism of electrochemical oxidation of ammonia*. **N. J. Bunce, D. Bejan**. 24, Ontario, Canada : *Electrochimica Acta*, 2011, Vol. 56. 8085-8093.

87. *Electrochemical behavior of ammonia at Ni/Ni(OH)₂ electrode*. **A. Kapalka, A. Cally, S. Neodo, C. Comninellis, M. Wächter, K. M. Udert**. 18-21, Lausanne, Switzerland : *Electrochemistry Communications*, 2010, Vol. 12.

88. *Electrooxidation of ammonia and simple amines at titanium electrodes modified with a mixture of ruthenium and titanium dioxides.* **M. Donten, W. Hyk, M. Ciszowska, Z. Stojek.** 10, Warsaw, Poland : *Electroanalysis (An International Journal Devoted to Electroanalysis, Sensors and Bioelectronic Devices)*, 1997, Vol. 9. 751-754.
89. *Preparation of PEM fuel cell electrodes using pulse electrodeposition.* **H. Kim, N. P. Subramanian, B. N. Popov.** 1-2, Columbia, USA : *Journal of Power Sources*, 2004, Vol. 138. 14-24.
90. *The effect of electrode material on the generation of oxidants and microbial inactivation in the electrochemical disinfection processes.* **J. Jeong, C. Kim, J. Yoon.** 4, Irvine, USA : *Water Research*, 2009, Vol. 43. 895-901.
91. *The electrochemical oxidation of ammonia at boron-doped diamond electrodes exhibits analytically useful signals in aqueous solutions.* **X. B. Ji, C. E. Banks, R. G. Compton.** 1345-1347, Oxford, UK : *The Analyst*, 2005, Vol. 130. [dx.doi.org/10.1039/b508975a](https://doi.org/10.1039/b508975a).
92. *Enhanced ammonia oxidation on BDD induced by inhibition of oxygen evolution reaction.* **N. L. Michels, A. Kapalka, A. A. Abd-El-Latif, H. Baltruschat, C. Comninellis.** 9, Lausanne, Switzerland : *Electrochemistry Communications*, 2010, Vol. 12. 1199-1202.
93. *Evaluation of boron doped diamond electrodes for organic electrosynthesis.* **U. Griesbach, D. Zollinger, H. Pütter, C. Comninellis.** 1265-1270, Ludwigshafen, Germany : *Journal of Applied Electrochemistry*, 2005, Vol. 35. DOI 10.1007/s10800-005-9038-2.
94. *Ammonia removal in electrochemical oxidation: Mechanism and pseudo-kinetics.* **L. Li, Y. Liu.** 2-3, Shanghai, China : *Journal of Hazardous Materials.*, 2009, Vol. 161. 1010-1016.
95. **Gaidis, J.** Stack Exchange. *How does electrolytic conduction depends on the size of ions & their solvation?* [Online] Stack Exchange, 28 June 2017. [Cited: 2 June 2020.] <https://chemistry.stackexchange.com/questions/75515/how-does-electrolytic-conduction-depends-on-the-size-of-ions-their-solvation>.
96. . Wikipedia. *Conductivity (electrolytic).* [Online] Wikipedia, 22 Nov 2020. [Cited: 10 August 2020.] [https://en.wikipedia.org/wiki/Conductivity_\(electrolytic\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Conductivity_(electrolytic)).
97. —. Wikipedia. *Resistividad.* [Online] Wikipedia, 23 Jul 2020. [Cited: 10 Aug 2020.] <https://es.wikipedia.org/wiki/Resistividad>.
98. *Ammonium Removal from Domestic Wastewater Using Selective Battery Electrodes.* **T. Kim, C. A. Gorski, B. E. Logan.** 9, Pennsylvania, USA : *Environmental Science & Technology Letters*, 2018, Vol. 5. 578-583.
99. *Scale-up of electrochemical oxidation system for treatment of produced water generated by Brazilian petrochemical industry.* **E. V. dos Santos, S. F. Machado Sena, D. Ribeiro da Silva, S. Ferro, A. De Battisti, C. A. Martiínez Huitle.** Berlin, Germany : *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, Vol. 21. 8466-8475.
100. . Epic Process Systems. *8 Keys Challenges to Pilot Plant Scale-Up.* [Online] EPIC SYSTEMS. [Cited: 29 Junio 2020.] <https://www.epicmodularprocess.com/blog/8-key-challenges-to-pilot-plant-scale-up>.

Trabajo de Fin de Máster:

Eliminación de nitrógeno de aguas residuales. Método electroquímico y alternativas convencionales.

101. *Electrochemical advanced oxidation process for water treatment using DiaChem electrodes*. **I. Tröster, M. Fryda, D. Herrmann, L. Schäfer, W. Hänni, A. Perret, M. Blaschke, A. Kraft, M. Stadelmann**. 3-6, Berlin, Germany : Diamond and Related Materials, 2002, Vol. 11. 640-645.

102. *Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: fundamentals and review of applications*. **A. Anglada, A. Urtiaga, I. Ortiz**. 1747-1755, Santander, Spain : Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2009, Vol. 84.

103. *Scale-up of BDD anode system for electrochemical oxidation of phenol simulated wastewater in continuous mode*. **X. Zhu, J. Ni, J. Wei, X. Xing, H. Li, Y. Jiang**. 1-3, Beijing, China : Journal of Hazardous Material, 2010, Vol. 184. 493-498.

104. **A. H. Sulaymon, A. H. Abbar**. Scale-up of electrochemical Reactors. [book auth.] Janis Kleperis Vladimir Linkov. *Electrolysis*. Baghdad, Iraq : IntechOpen, 2012.

105. **D. Pletcher, F. Walsh**. *Industrial Electrochemistry*. Southampton, England : Kluwer, the language of science, 1990.

106. **F. Goodridge, K. Scott**. *Electrochemical Process Engineering*. New York, USA : Plenum Press, 1994.

107. *Trickle Bed Electrochemical Reactors*. **Oloman, C**. 11, Vancouver, Canada : Journal of the Electrochemical Society, 1979, Vol. 126. 1885.

108. . Wikipedia. *Reynolds number*. [Online] Wikipedia, 25 Jul 2020. [Cited: 15 Aug 2020.] https://es.wikipedia.org/wiki/N%C3%Bamero_de_Reynolds.

109. **J. R. Couper, W. R. Penney, J. R. Fair, S. M. Walas**. *Chemical Process Equipment*. Oxford, UK : B&H Publishing, 2004. ISBN: 0-7506-7510-1.

110. **Jose2424**. SlideShare. *Chapter 7 capital cost estimation*. [Online] SlideShare, 5 Feb 2012. [Cited: 10 Aug 2020.] <https://www.slideshare.net/jose2424/chapter-7-capital-cost-estimation>.

111. . chemengonline. *Economic indicators*. [Online] Chemical engineering essentials for the CPI professional. [Cited: 15 July 2020.] <https://es.scribd.com/document/410567937/cepci-2019>.