

PLA DE RECERCA / PLAN DE INVESTIGACIÓN
CURS / CURSO 2015-16

Candidat o candidata a doctor / Doctorando o doctoranda Ignacio Sanjuán Moltó	
DNI, Passaport, NIE / DNI, Pasaporte, NIE 21685806-A	Correu electrònic / Correo electrónico nacho.sanjuan@ua.es
Programa de doctorat / Programa de doctorado Electroquímica: Ciencia y Tecnología.	
Línea de recerca / Línea de investigación Electroquímica Aplicada: Acumulación de energía, corrosión, electrosíntesis, dispositivos...	
Títol de la tesi / Título de la tesis Tratamiento del agua de rechazo procedente de una Planta EDR mediante procesos electroquímicos.	

MEMÒRIA DEL PLA DE RECERCA

MEMORIA DEL PLAN DE INVESTIGACIÓN

1. Antecedents i estat actual del tema / Antecedentes y estado actual del tema

El agua es un recurso natural imprescindible para los seres humanos, cuya gestión y disponibilidad ha marcado el desarrollo de las civilizaciones a lo largo de la historia. Pese a ser un recurso relativamente abundante en el planeta, su distribución geográfica y disponibilidad no es homogénea, con los problemas que esto conlleva. Alrededor del 97,4 % de la cantidad de agua a nivel mundial se encuentra en los océanos como agua salada, mientras que el 2,6 % restante se encuentra como agua dulce. El agua dulce es un recurso renovable, pero se encuentra muy limitado al estar disponible para el uso y consumo en sólo un 0,6 % (lagos, aguas subterráneas, atmósfera, ríos...). Además, durante los últimos años se ha producido una disminución de este recurso natural debido principalmente al cambio climático y a un consumo insostenible a nivel mundial.

Por tanto, uno de los principales objetivos de la Comunidad Científica consiste en buscar soluciones estratégicas a este problema mediante la investigación; en vistas de encontrar y desarrollar tecnologías seguras, simples y económicamente viables que nos permitan aprovechar mejor los recursos naturales o encontrar nuevas fuentes no convencionales. En este

sentido, la desalinización de aguas salobres o agua marina puede ser una de las claves para resolver el problema del agua. Actualmente, las tecnologías más empleadas en este campo son: la técnica de osmosis inversa (RO), la electrodiálisis (ED), la destilación por múltiple efecto (MED) y la destilación flash multietapa (MSF) [1].

Alternativamente, las técnicas electroquímicas se pueden describir como aquellas en las que se lleva a cabo un proceso de transformación de energía eléctrica en energía química como resultado de hacer circular una corriente eléctrica a través de un medio donde se han sumergido como mínimo un par de electrodos. La principal ventaja de las técnicas electroquímicas es el uso del electrón como reactivo principal; tratándose de un reactivo limpio, económico y de fácil acceso. El uso del electrón evita el empleo de sustancias químicas oxidantes o reductoras, que en muchas ocasiones son peligrosas o tóxicas y que dan lugar a residuos que necesariamente han de ser tratados. Asimismo, las técnicas electroquímicas muchas veces destruyen los contaminantes, con lo que evitan o reducen la formación de lodos y la generación de soluciones concentradas del contaminante. Con todo, puede afirmarse que las técnicas electroquímicas son respetuosas con el medio ambiente [2].

Para el desarrollo de la tesis se llevará a cabo un tratamiento del agua procedente del rechazo de una planta de electrodiálisis reversa mediante tecnologías electroquímicas. Puede destacarse que el agua a estudiar presenta una conductividad moderada, pero con una muy elevada proporción de iones calcio y magnesio en su composición, así como una elevada concentración de iones nitratos y sulfato. Por su composición, las aguas del rechazo a estudio no pueden ser tratadas por técnicas convencionales de membrana como la ósmosis inversa o la propia electrodiálisis. Esto es debido a la elevada concentración de iones calcio, magnesio, sulfato y bicarbonato principalmente, ya que precipitarían en caso de llevar a cabo un tratamiento que aumentara su concentración. Por otra parte, cabe destacar la baja concentración de hierro y materia orgánica en las aguas de rechazo, ya que estos son parámetros que pueden resultar problemáticos a la hora de aplicar tratamientos de naturaleza electroquímica. Dado que una alta concentración de nitratos en el agua es problemática a la hora de verter el agua a la red de saneamiento, resulta especialmente interesante la eliminación de la alta concentración de nitratos mediante su transformación electroquímica en nitrógeno gas puesto que se trata de un compuesto inocuo que se eliminaría a la atmósfera sin dar lugar a un residuo posterior. . En conclusión, se puede afirmar que la composición de las aguas a tratar es idónea para proponer un plan de tesis que implique su tratamiento mediante técnicas de naturaleza electroquímica.

A continuación se enumeran las distintas posibilidades de tecnologías electroquímicas de tratamiento propuestas para la resolución de esta problemática:

- Desionización capacitiva (CDI).
- Alcalinización electroquímica seguida de precipitación-sedimentación (EP).
- Electroreducción de NO_3^- a N_2 (ER- NO_3).

Cada una de las tecnologías propuestas puede facilitar en mayor o menor medida la consecución de uno o varios de los objetivos que se marcarán posteriormente. A continuación pasaremos a describir en mayor detalle las características y posibilidades de aplicación de cada una de las tecnologías propuestas y a analizar el estado del arte de cada una de ellas.

A.- DESIONIZACIÓN CAPACITIVA (CDI).

Aunque se conoce desde hace medio siglo, la Desionización Capacitiva (CDI) se está mostrando en los últimos años como una tecnología de desalinización emergente viable desde el punto de vista económico [3].

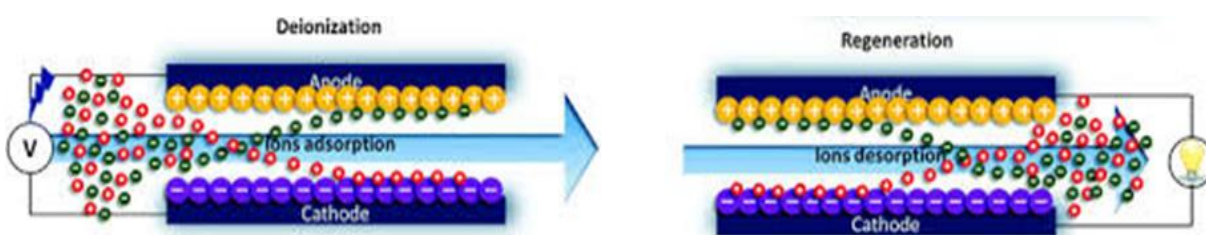


Figura 1: Proceso de Desionización Capacitiva.

La CDI es un tratamiento electroquímico basado en condensadores que permite la purificación de aguas salinas. Mediante la polarización de los electrodos que componen el condensador se fuerza a los iones de la disolución salina, que pasa a través de ellos, a ser adsorbidos en la superficie de dichos electrodos (cationes hacia el electrodo negativo y aniones hacia el electrodo positivo). De esta forma se almacenaría energía cargando el supercondensador y se retirarían iones del medio acuoso produciendo un agua con menor contenido salino [4]. Para el desarrollo de dicha tecnología y su implementación como un proceso de desalinización efectivo es necesario realizar un escalado óptimo del sistema desde una escala laboratorio hasta la desalinización en planta piloto. Hay que resaltar que las aguas de rechazo a tratar se encuentran en un rango de concentración muy adecuado para ser tratadas por esta tecnología. Así, en estimaciones de plantas industriales de desalinización basadas en CDI la tasa de recuperación de aguas se encuentra en el entorno del 90%, y según algunos estudios para aguas salobres ya tiene un coste económico menor que el de la ósmosis inversa: 0,11 \$/m³ frente a 0,35 \$/m³ [1].

Para llevar a cabo el proceso eficientemente se requieren materiales con un área efectiva considerablemente alta. Indudablemente, el tipo de material que mayor área efectiva puede ofrecer son los materiales de carbón porosos. En la bibliografía se pueden encontrar numerosos trabajos en los que se estudian una gran variedad de materiales de carbón porosos para este tipo de tecnología [3, 5, 6]: *carbones activados (AC)*, *(nano)esferas de carbono (CS)*, *carbones mesoporosos (MC)*, *carbono derivados de carburos (CDC)*, *nanotubos de carbono (CNT)*, *aerogeles de carbono (CA)*, *nanofibras de carbono (CNF)*, etc. También pueden encontrarse trabajos que emplean composites de materiales carbonosos con nanopartículas de TiO₂, Sílice o MnO₂; lo cual aumenta la eficiencia de los mismos [7]. Finalmente, se puede destacar el creciente interés en el uso del grafeno para esta tecnología [8]. A partir del análisis del estado

del arte puede concluirse que la mayoría de las publicaciones se centran en la síntesis de distintos materiales carbonosos con el fin de encontrar electrodos con gran capacidad de adsorción. Se han probado muchos tipos de materiales carbonosos a escala laboratorio, (todos los comentados anteriormente). Sin embargo, la mayoría de ellos son estudios de carácter fundamental y los materiales empleados presentan síntesis caras y poca escalabilidad, lo cual no da pie a una futura aplicación práctica. También cabe destacar que los trabajos a escala piloto y semi-piloto son escasos [4].

Por tanto, parece interesante plantear que mediante el uso de esta tecnología de forma unitaria se pueda conseguir un aumento significativo de la tasa de recuperación de agua. Sin embargo, no se prevén posibilidades de revalorización de parte del efluente, ni de devolver el rechazo tratado a cabeza de planta, ni por supuesto de la eliminación de nitratos como nitrógeno gaseoso.

B.- PRECIPITACIÓN ELECTROQUÍMICA.

Otra tecnología que puede aplicarse al agua de rechazo a tratar se basa en llevar a cabo su basificación electroquímica para forzar la precipitación de los iones calcio y magnesio presentes como carbonatos, que serían filtrados en una etapa posterior [9].

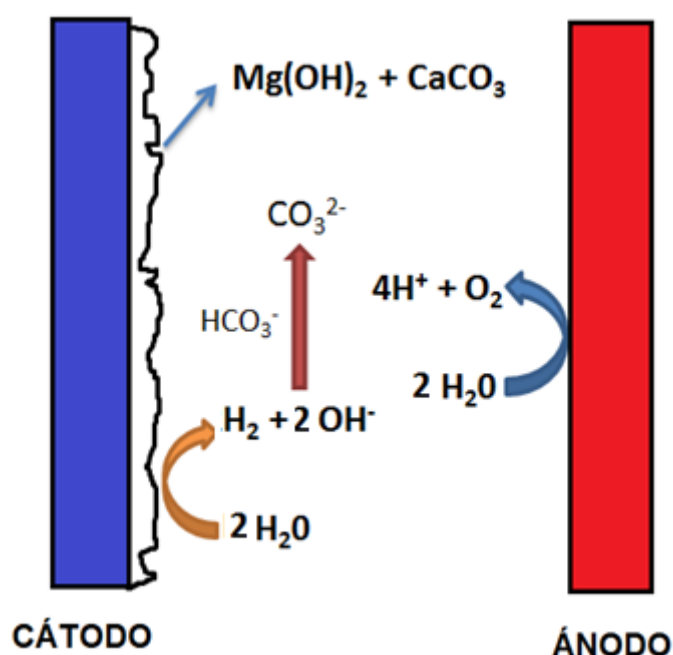


Figura 2: Esquema del proceso de precipitación electroquímica.

Esto se consigue al realizar la electrolisis del agua en un reactor electroquímico. En la bibliografía pueden distinguirse dos vías de trabajo: trabajar con un reactor sin separación de compartimentos o con los compartimentos anódico y catódico separados por una membrana selectiva a iones. En el primer caso, el agua a tratar se circula por el reactor en contacto tanto con el cátodo como con el ánodo. La basificación se produce fundamentalmente en las

inmediaciones del cátodo mientras que el pH neto del agua a tratar se acidifica lentamente. En este caso, la precipitación de las sales insolubles de Ca y Mg se produce esencialmente sobre la superficie del cátodo, lo cual supone un bloqueo progresivo del mismo y la pérdida de eficiencia que ello supone [10]. Debido a esto, parece claro que en la bibliografía se estudia principalmente el proceso con separación de compartimentos obteniéndose una mayor eficiencia que en la modalidad sin separación [11]. En este caso la disolución del rechazo a tratar se utiliza como catolito, el cual se basifica debido a los iones OH^- que se generan en el cátodo. Además, la subida de pH se lleva a cabo para toda el agua a tratar y no se reduce solamente a las inmediaciones del cátodo. Consecuentemente, la precipitación de las sales insolubles se produce mayoritariamente en el seno de la disolución siendo mucho menor el bloqueo del cátodo. Como anolito se emplea una disolución de una sal sódica, siendo el cloruro y el sulfato los más utilizados en la bibliografía [12]. El anolito, por tanto, se acidifica como consecuencia de los iones H^+ generados en el ánodo. El transporte de carga a través de la membrana lo realizan los iones Na^+ que pasan desde el anolito al catolito. El control de la basificación se realiza de forma muy ajustada en base a la cantidad de carga circulada por el sistema. Al término del proceso obtenemos como catolito una disolución basificada en la que precipitan los carbonatos insolubles de calcio y magnesio y donde los iones calcio y magnesio que precipitan son sustituidos por iones sodio.

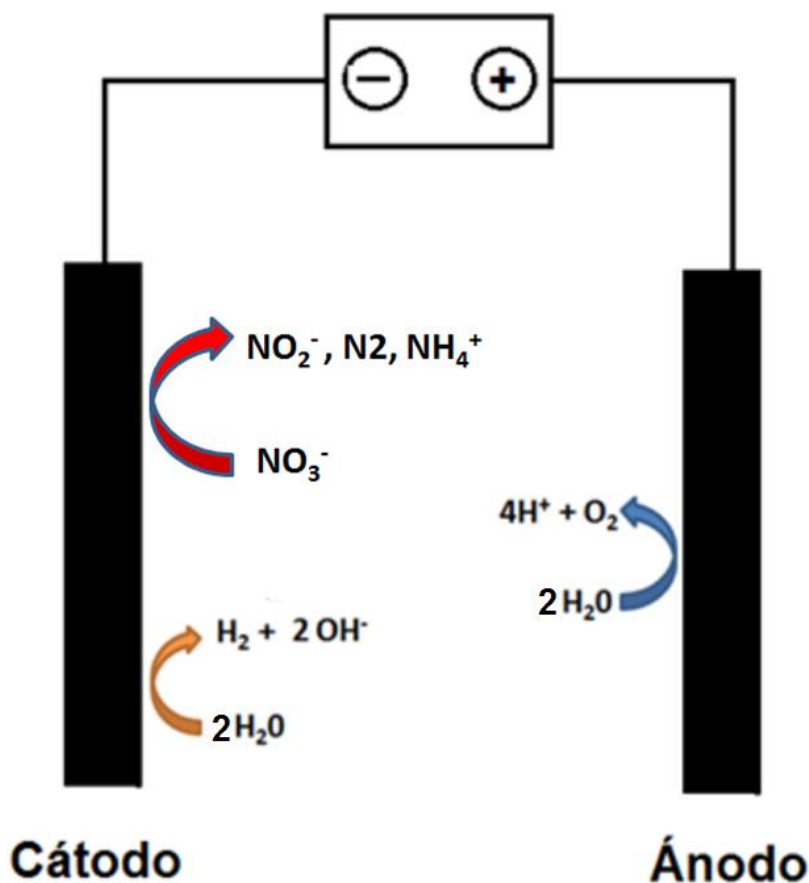
El principal problema que presenta esta tecnología es el ensuciamiento del cátodo por lo que el área activa requerida será necesariamente alta. No obstante, este bloqueo es menor en el caso del proceso con separación de compartimentos, como ya se ha señalado. En cuanto a materiales electródicos, en la bibliografía puede encontrarse trabajos donde se han empleado mayoritariamente platino [13], níquel [14], materiales carbonosos [13] y acero inoxidable [2, 11, 12, 15, 16]. No obstante, el acero inoxidable es el material utilizado por excelencia, ya que es el que mayor relación eficiencia-precio presenta. Suelen utilizarse placas bidimensionales y esto conlleva el problema de que no suele conseguirse un área efectiva muy grande.

Parece interesante el plantearse utilizar esta tecnología como estrategia para conseguir una disolución libre de especies que puedan precipitar y que por tanto pueda ser enviada a cabeza de planta. Sin embargo, no se consigue la eliminación de nitratos en el rechazo.

C.- ELECTROREDUCCION DE NITRATOS A NITROGENO.

La contaminación de aguas superficiales que contienen una alta concentración de nitratos es un problema medioambiental creciente en todo el planeta (eutrofización) debido al uso de fertilizantes y a tratamientos inadecuados de aguas residuales industriales. Esta situación puede dar lugar a serios problemas de salud humana, por lo que el agua potable no debe superar el valor de 11.3 mg-N/L, como recomienda la Organización Mundial de la Salud (OMS). En el caso del agua objeto de estudio, la concentración de nitratos es muy superior a estos límites por lo que la eliminación de nitratos de la misma debe ser un objetivo principal si se pretende recuperar el agua. El tratamiento biológico es difícil y suele generar otro problema de contaminación por la presencia de bacterias muertas en el agua tratada. Los tratamientos mediante intercambio iónico y ósmosis inversa sólo pueden concentrar nitratos, reduciendo la carga contaminante a tratar posteriormente (p.ej. por un gestor de residuos peligrosos). La

reducción química convencional suele tener una cinética lenta y generar un residuo contaminante procedente del reductor utilizado [17]. La tecnología electroquímica ofrece una posibilidad de transformar nitratos en una sustancia no peligrosa, nitrógeno gas, utilizando corriente eléctrica, mediante el proceso catódico representado en el siguiente esquema:



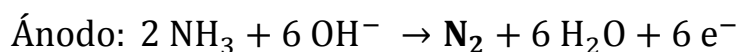
Reacción de interés en el cátodo: $2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

Figura 3: Esquema del proceso de electroreducción de nitratos.

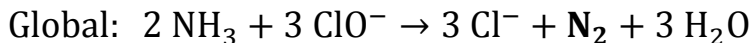
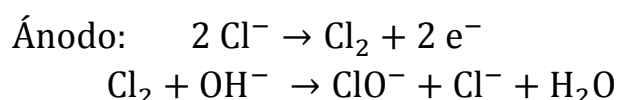
La reducción electroquímica de nitratos es un proceso bastante estudiado y que da lugar a varios productos de reacción: NO_2 , NO_2^- , NO , N_2O , N_2 , NH_2OH , NH_3 and NH_2NH_2 , ya que el nitrógeno tiene estados de oxidación desde +5 a -3. Nótese que la reacción de formación de H_2 compete con la reacción de interés, lo cual es necesario tener en cuenta. La eficiencia en la transformación y la selectividad del proceso electroquímico hacia el producto deseado (N_2) depende en buena medida de varios parámetros típicos de estos procesos: material electrodico empleado, densidad de corriente, configuración del reactor, presencia de otros aniones, pH inicial y temperatura. En la bibliografía se han descrito bastantes materiales que presentan una alta conversión y alta selectividad a N_2 , aunque basados prácticamente en el uso de metales nobles: metales nobles como tal [17] (Ru , Ir , Pd , Pt); aleaciones bi o trimetálicas (Pt/Cu , Pd/Sn , Pt/Pd/Ge ...) [18, 19] que pretenden reducir la carga del metal noble y nanopartículas (Pt , Pd) [20]. También se ha demostrado una buena actividad y selectividad a N_2 por parte del estaño,

aunque requiere el empleo de potenciales muy negativos y en consecuencia un alto consumo energético. Como puede observarse, los materiales electrocatalíticos evaluados en la mayoría de los estudios se basan en metales nobles y esto no resulta rentable para aplicaciones prácticas. También se puede encontrar en la bibliografía materiales con una alta conversión y selectividad; pero a NH_3 : Cu [21], Ni/Cu [22], Fe [22] (Medio básico), Rh [17] (medio básico). En este caso se trata de materiales más baratos (Cu, Fe) aunque la selectividad hacia NH_3 no es lo deseado, puesto que este compuesto es tóxico para los seres vivos y por tanto, no debe estar presente en las aguas resultantes del tratamiento. No obstante, puede diseñarse el proceso de tal forma que el NH_3 formado en el cátodo sea reoxidado a N_2 mediante la siguiente metodología [17, 23]:

- Oxidación del NH_3 en el ánodo:



- Oxidación indirecta del NH_3 :



Claro está que para llevar a cabo estos procesos, se debe encontrar un ánodo adecuado en cada caso. Lógicamente, en el segundo caso el agua a tratar debe también contener cloruros.

Otra conclusión importante obtenida del análisis del estado del arte en esta tecnología es que la mayoría de los estudios se han llevado a cabo desde un punto de vista fundamental. En este sentido, tampoco se ha analizado con profundidad la influencia del ánodo (naturaleza y reacciones anódicas) en los resultados finales puesto que a tiempos cortos la influencia no es relevante. Esto es, no se han llevado a cabo muchos estudios a tiempos largos de reacción con objeto de investigar la aplicación práctica. También puede observarse que no hay mucho trabajo acerca del escalado de los procesos a escala planta piloto.

A grandes rasgos, en este apartado se resume el estado del arte de la tecnología propuesta (precedentes, estado actual de la tecnología...) y un análisis de los huecos que pueden explorarse en pro del desarrollo de la tecnología hacia una aplicación práctica. A partir de los mismos se establecerán las propuestas de trabajo para llevar a cabo el desarrollo de la tesis con el objetivo de dar solución al problema planteado.

Del análisis del estado del arte resulta interesante el plantearse estudiar y optimizar, a nivel de implantación industrial, la tecnología electroquímica para conseguir un agua tratada cuyo valor de mg-N/L presente en ella sea inferior al estipulado por la legislación aplicable.

2. Bibliografia més rellevant / Bibliografía más relevante

- [1] F.A. AlMarzooqi, A.A. Al Ghaferi, I. Saadat, N. Hilal, Desalination 342 (2014) 3.
- [2] D. Hasson, G. Sidorenko, R. Semiat, Desalination and Water Treatment 31 (2011) 35.
- [3] S. Porada, R. Zhao, A. van der Wal, V. Presser, P.M. Biesheuvel, Progress in Materials Science 58 (2013) 1388.
- [4] M.E. Suss, S. Porada, X. Sun, P.M. Biesheuvel, J. Yoon, V. Presser, Energy & Environmental Science 8 (2015) 2296.
- [5] F. Duan, X. Du, Y. Li, H. Cao, Y. Zhang, Desalination 376 (2015) 17.
- [6] Y. Bian, P. Liang, X. Yang, Y. Jiang, C. Zhang, X. Huang, Desalination 381 (2016) 95.
- [7] P.J. Walker, M.S. Mauter, J.F. Whitacre, Electrochimica Acta 182 (2015) 1008.
- [8] X. Xu, Y. Liu, M. Wang, X. Yang, C. Zhu, T. Lu, R. Zhao, L. Pan, Electrochimica Acta 188 (2016) 406.
- [9] C. Gabrielli, G. Maurin, H. Francy-Chausson, P. Thery, T.T.M. Tran, M. Tlili, Desalination 201 (2006) 150.
- [10] D. Hasson, V. Lumelsky, G. Greenberg, Y. Pinhas, R. Semiat, Desalination 230 (2008) 329.
- [11] D. Hasson, G. Sidorenko, R. Semiat, Desalination 263 (2010) 285.
- [12] I. Zaslavski, H. Shemer, D. Hasson, R. Semiat, Journal of Membrane Science 445 (2013) 88.
- [13] J. Rinat, E. Korin, L. Soifer, A. Bettelheim, Journal of Electroanalytical Chemistry 575 (2005) 195.
- [14] H. Xie, T. Liu, Z. Hou, Y. Wang, J. Wang, L. Tang, W. Jiang, Y. He, Environmental Earth Sciences 73 (2015) 6881.
- [15] P. Zeppenfeld, V. Diercks, C. Tolkes, R. David, M.A. Krzyzowski, Applied Surface Science 132 (1998) 484.
- [16] S. Zhi, S. Zhang, Desalination 349 (2014) 68.
- [17] M. Duca, M.T.M. Koper, Energy & Environmental Science 5 (2012) 9726.
- [18] Q. Zhang, L. Ding, H. Cui, J. Zhai, Z. Wei, Q. Li, Applied Surface Science 308 (2014) 113.
- [19] Y.Y. Birdja, J. Yang, M.T.M. Koper, Electrochimica Acta 140 (2014) 518.
- [20] Q. Wang, X. Zhao, J. Zhang, X. Zhang, Journal of Electroanalytical Chemistry 755 (2015) 210.
- [21] M.Y. Chaika, E.V. Bulavina, T.A. Kravchenko, Nanotechnologies in Russia 10 (2015) 565.
- [22] S. Pulkka, M. Martikainen, A. Bhatnagar, M. Sillanpää, Separation and Purification Technology 132 (2014) 252.
- [23] E. Lacasa, P. Cañizares, J. Llanos, M.A. Rodrigo, Separation and Purification Technology 80 (2011) 592.

3. Objectius de la investigació / Objetivos de la investigación

El **OBJETIVO PRINCIPAL** de la tesis consiste en poner a punto un proceso global de tratamiento de las aguas de rechazo de un sistema EDR (aunque podría ser aplicable a aguas de características similares) que permita el posterior aprovechamiento del agua tratada.

Más específicamente, los principales objetivos de la tesis son los que siguen a continuación:

- .- Aumentar el porcentaje de agua recuperada por la planta de EDR.
- .- Devolver de forma parcial o total el rechazo final generado a cabecera de planta para que vuelva a ser tratado.
- .- Transformar los nitratos a N_2 gaseoso que es una especie no contaminante.
- .- Conseguir que tras el tratamiento el agua cumpla la legislación aplicable para ser vertida a la red de saneamiento.

Es importante remarcar que las posibles soluciones y vías de tratamiento propuestas deben encontrarse en un punto de desarrollo técnico que permita su implantación a una escala piloto industrial.

4. Metodologia, hipòtesi i planificació temporal / Metodología, hipótesis y planificación temporal

Para llevar a cabo con éxito los objetivos planteados, será necesario conseguir:

- Disminuir o eliminar la presencia de nitratos transformándolos en N_2 .
- Precipitar los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} en forma de carbonatos aprovechando la presencia del ion bicarbonato en las aguas.
- Desionizar las aguas obteniendo una tasa de recuperación importante del agua.

Una parte fundamental del estudio a realizar incluye determinar si las tecnologías mencionadas pueden aplicarse como un tratamiento único o individual, o bien aplicarse complementariamente de una manera secuencial para cumplir con los objetivos propuestos. En este último caso, el orden de aplicación de las mismas también podría ser variable. El orden de aplicación de las técnicas debe responder a un planteamiento lógico derivado de la composición de las aguas y de las peculiaridades de cada técnica. Lógicamente, el diagrama de flujo de un sistema global de tratamiento del agua de rechazo debe establecerse en base a criterios de eficiencia en el tratamiento y coste económico (incluyendo inversión, mantenimiento de sistemas, etc.). Por tanto, se pretende establecer que técnicas son aplicables y en que secuencia se deberá realizar el tratamiento para alcanzar los objetivos de la forma más eficiente y rentable económicamente.

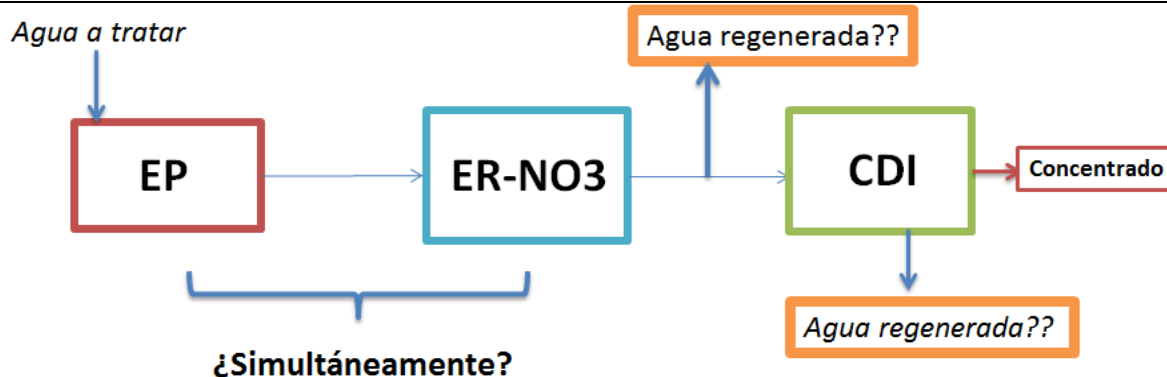


Figura 4: esquema que muestra el orden de aplicación de las técnicas en el tratamiento propuesto
EP=Precipitación electroquímica ER-NO₃= Electroreducción de nitratos CDI= Desionización capacitativa

Teniendo en cuenta el análisis del estado del arte y la composición de las aguas se puede deducir un orden de aplicación de las técnicas que, a priori, parece adecuado.

En primer lugar, se propone aplicar la técnica de precipitación electroquímica, ya que si no eliminamos la dureza del agua previamente, los compuestos insolubles podrían precipitar durante el tratamiento con las demás técnicas, restar eficiencia y aumentar los costes. Esto es así ya que durante el proceso de electroreducción de NO₃⁻ la reacción de formación de H₂ también se está produciendo (Fig 3), lo que provoca un aumento de la basicidad del medio y la precipitación de dichos compuestos insolubles. Asimismo, con la técnica CDI se produce un concentrado durante la etapa de regeneración donde estos compuestos insolubles también podrían precipitar. En segundo lugar, resulta interesante aplicar la técnica de electroreducción de nitratos debido a varios motivos: con la electroprecipitación de calcio y magnesio se propicia un aumento de la basicidad del efluente; lo cual es óptimo para la reacción de electroreducción, los electrodos empleados en la CDI no se saturarían debido a un alta concentración de iones (hemos eliminado calcio, magnesio, bicarbonatos y nitratos), se evitaría el obtener un residuo con alta concentración de nitratos en la etapa de regeneración de la CDI y además mediante la misma técnica CDI podrían eliminarse los posibles productos indeseados de la reacción de reducción (amonio, nitrito, etc.). Finalmente, el utilizar la técnica CDI al final del proceso sería lo más lógico debido a los puntos comentados. Esta técnica nos permitiría afinar el efluente resultante de las etapas anteriores. De este análisis surgen otras hipótesis perfectamente plausibles, como puede ser la posibilidad de llevar a cabo simultáneamente el proceso de precipitación electroquímica y el de electroreducción de nitratos; con el material electródico y la configuración de reactor adecuados, o la posibilidad de que alguna de las técnicas no sea necesaria. Claramente, para poder sacar conclusiones válidas será necesario llevar a cabo las pruebas experimentales necesarias.

En primer lugar, se plantea el estudiar cada una de las técnicas a escala laboratorio para estudiar la viabilidad, la eficiencia y optimizar los parámetros que influyen en el proceso. Posteriormente, se plantea el llevar a cabo el escalado a escala planta pre-piloto y finalmente a escala planta piloto.

A continuación, se presentan las propuestas de desarrollo e innovación específicamente para cada una de las técnicas:

1- PRECIPITACIÓN ELECTROQUÍMICA.

Entre los parámetros a estudiar a escala laboratorio mencionar la evaluación de distintos materiales para un cátodo tridimensional (fieltros de carbón, espumas y lanas metálicas, etc.). Esto es interesante puesto que los electrodos empleados en la bibliografía son esencialmente de tipo bidimensional y el área activa de los mismos es baja. Con el uso de electrodos tridimensionales (se propone empezar con lana de acero inoxidable) se puede conseguir áreas activas mucho más altas y minimizar considerablemente el problema de bloqueo del cátodo.

Como se ha comentado en el apartado de antecedentes, el estado del arte de la técnica en cuestión muestra como el trabajar en la modalidad con separación de compartimentos da lugar a eficiencias mucho mayores que en el caso de la modalidad sin separación. Parece lógico que nuestra propuesta de trabajo considere el llevar a cabo el proceso con separación de compartimentos, tal y como se muestra en la figura 5.

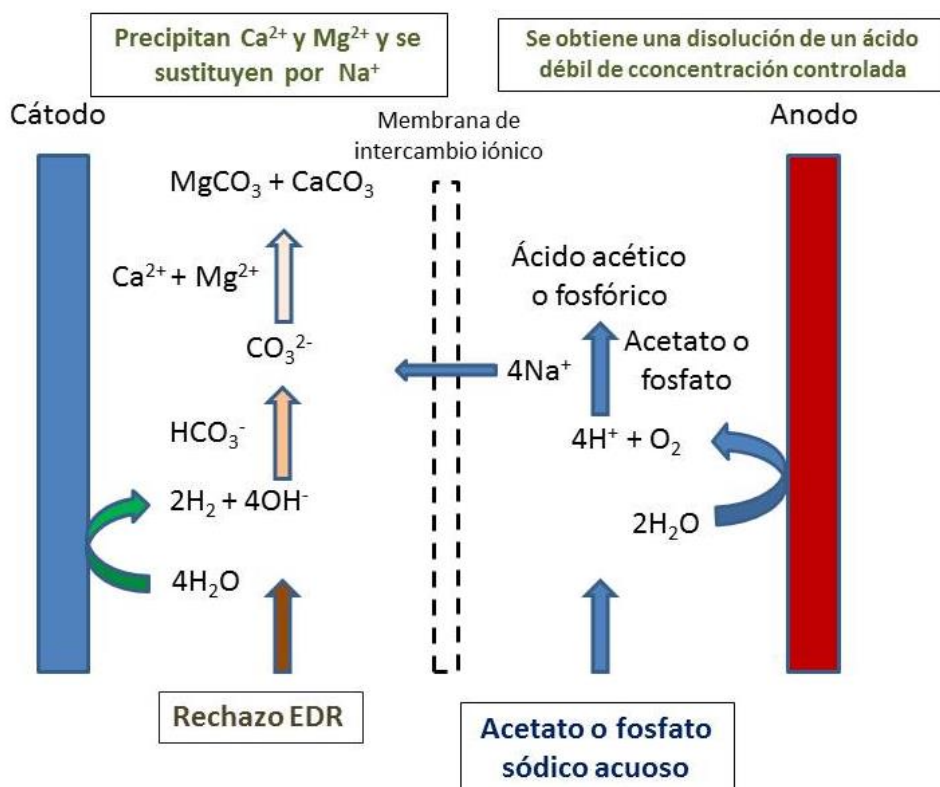


Figura 5: esquema de la propuesta para llevar a cabo el proceso de precipitación electroquímica.

Otros estudios incluyen ensayos preliminares para determinar la composición de la disolución de anolito, así como la influencia de programas de voltaje y/o corriente, adición de bicarbonato

sódico al catolito, etc. En la propuesta, como anolito (fig.5) se propone emplear una disolución de una sal sódica de un anión que sea base conjugada de un ácido débil, contrariamente a lo que suele hacerse en la bibliografía donde los aniones suelen ser Cl^- y SO_4^{2-} ; que son bases conjugadas de ácidos fuertes. Esta propuesta presenta dos ventajas principalmente. Por una parte, el anión capta protones generados en el ánodo para formar el ácido débil (no ocurre en el caso de ácidos fuertes), evitando la disminución del pH y que los protones puedan atravesar la membrana pasando al catolito, lo que restaría eficiencia. Por otra parte, el anolito final es una disolución del ácido conjugado de la sal sódica que se haya empleado con una pureza y concentración controladas. En la última fase del estudio se plantea un escalado del sistema a escala piloto preindustrial, donde se pueden estudiar los modos de operación y obtener valores de eficiencias, consumos energéticos, caudales de agua tratada y composición final de la disolución de anolito.

Respecto de la consecución de los objetivos planteados con esta tecnología, podemos mencionar el conseguir una disolución libre de especies que puedan precipitar y que por tanto pueda ser enviada a cabeza de planta. Asimismo, se genera una disolución de un ácido (anolito) de alta pureza (ácido fosfórico, acético, láctico...) y que puede ser revalorizado o utilizado en procesos de ajustes de pH, limpieza de reactor, electrodos, membranas, etc. Si se consigue el material y la configuración de reactor adecuados, podría lograrse una eliminación de nitratos satisfactoria y, por tanto, llevar a cabo dos de los objetivos simultáneamente. Investigar esta posibilidad es otra de las propuestas de trabajo.

En los últimos tiempos, en el Grupo de Investigación de Electroquímica Aplicada y Electrocatálisis hemos estado trabajando con una novedosa arquitectura de reactor electroquímico basada en una estructura de cartucho contenido en carcasa muy similar a un filtro de cartucho convencional. Este diseño de reactor presenta una serie de características que lo hacen especialmente idóneo para esta aplicación:

- Presenta la posibilidad de utilizar electrodos tridimensionales de gran área superficial efectiva. Esto permite que las variaciones de pH en sus inmediaciones sean mucho menores, minimizando así la precipitación de sales insolubles sobre el mismo.
- El reactor es fácilmente desmontable y el cartucho que contiene los electrodos puede ser reemplazado y sustituido muy rápidamente. Esto hace que la limpieza de este último se pueda llevar a cabo fuera del reactor de forma rápida y sencilla.
- Permite recoger y recuperar el hidrógeno generado en la reacción catódica.
- Es fácilmente escalable para ser utilizado en un proceso industrial.

2- ELECTROREDUCCIÓN DE NITRATOS.

El objetivo de esta etapa sería estudiar y optimizar a nivel de implantación industrial la tecnología electroquímica para conseguir un agua tratada cuyo valor de mg-N/L presente en ella sea inferior al estipulado por la legislación aplicable.

En primer lugar, la propuesta de trabajo se centra en encontrar y diseñar nuevos materiales electrocatalíticos que sean económicos y presenten buena eficiencia y selectividad hacia la formación de N_2 gas. Por ejemplo, se propone el diseño y evaluación de aleaciones de metales no nobles que se prevé que puedan tener buena eficiencia y selectividad hacia N_2 en el proceso (Cu/Fe, Cu/Sn, Sn/Bi, etc.). Se pueden probar distintas proporciones entre los metales constituyentes para conseguir resultados más interesantes. Otra propuesta de trabajo sería la preparar nuevos diseños de electrocatalizadores. Algunos ejemplos pueden ser la combinación de pequeñas partículas de catalizadores activos sobre las estructuras de electrodos macizos (lana de cobre con partículas de estaño) o la electrodeposición de metales sobre otros en forma de nanopartículas o formando una envoltura de un metal sobre el otro. También se propone evaluar el proceso de reducción indirecta de nitratos a N_2 mediante la formación y posterior oxidación de amonio; tal y como se ha comentado en la descripción del estado del arte.

Otras propuestas de trabajo pueden ser el evaluar las distintas configuraciones del reactor (con membrana, sin separación de compartimentos, configuración tipo ensamblado membrana-electrodo (siglas en inglés: MEA), etc.), optimizar las condiciones experimentales (composición, temperatura, pH, densidad de corriente...) y llevar a cabo estudios a tiempos largos con el fin de comprobar la aplicación práctica, es decir, si el electrocatalizador mantiene la actividad, la selectividad y para evaluar la influencia del ánodo en el proceso. Por último, se plantea estudiar y optimizar a nivel de implantación industrial la tecnología electroquímica.

3- DESIONIZACIÓN CAPACITIVA.

Entre los parámetros a estudiar a escala laboratorio podemos citar la evaluación de distintos materiales carbonosos activos (aerogeles, carbones activados, negros de carbón, etc.) respecto de la eliminación de salinidad desde un punto de vista cuantitativo (cantidad de iones retirados), como cualitativo (selectividad de unos iones respecto de otros). Se propone probar nuevos materiales de carbón de síntesis económica con el objetivo de encontrar electrodos de gran capacidad de adsorción y fácil escalabilidad. Para ello se cuenta con la experiencia del Grupo de Electroquímica Aplicada y Electrocátalisis y la colaboración con distintos grupos de investigación con gran experiencia en la síntesis de materiales de carbón.

Otros estudios incluyen ensayos preliminares para determinar la configuración de reactor más adecuada, la influencia del caudal y la composición de la disolución de regeneración, influencia de programas de voltaje y/o corriente en la desalinización, etc. Es esencial también evaluar el funcionamiento de los electrodos a tiempos largos. En la última fase del estudio se plantea un escalado del sistema a escala Piloto Preindustrial, donde se pueden estudiar los modos de operación y obtener valores de eficiencias, consumos energéticos, caudales de agua tratada o ratios de eliminación de iones.

Entre los objetivos planteados que se pueden alcanzar con esta tecnología de forma unitaria podemos mencionar el conseguir un aumento significativo de la tasa de recuperación de agua. Sin embargo, no se prevén posibilidades de revalorización de parte del efluente, ni de devolver el rechazo final a cabeza de planta, ni por supuesto de la eliminación de nitratos como nitrógeno

gaseoso.

Por otra parte, parece interesante que una vez establecida las técnicas a aplicar (orden de aplicación y parámetros de funcionamiento) y dado que la fuente de energía para alimentar las técnicas es la corriente eléctrica, deberíamos plantear acoplar una fuente de energía eléctrica renovable como es la fotovoltaica. Dado que el grupo de Electroquímica Aplicada y Electrocatálisis dispone de una amplia experiencia del acoplamiento directo (sin baterías) del panel fotovoltaico a las distintas técnicas electroquímica, parece interesante tener en cuenta esta posibilidad en la última fase del plan de tesis.

A modo de resumen hay que indicar que el planteamiento del trabajo se basa en un esquema experimental que se centrará en una serie de fases que se dividirán en el tiempo de duración previsto para la tesis (36 meses):

- Fase I: Estudio del estado del arte.
- Fase II: Estudio a escala laboratorio de cada una de las técnicas electroquímicas planteadas. Determinación de la secuencia idónea de aplicación. Estimación de costes económicos.
- Fase III: Diseño, construcción y puesta en marcha de un prototipo piloto-preindustrial con aguas reales procedentes de la planta EDR.
- Fase IV: Acoplamiento, si procede, de la energía solar fotovoltaica a las técnicas electroquímicas.
- Fase V: Análisis de resultados y conclusiones.

Las fases I y II se realizarán en las instalaciones de la Universidad de Alicante. La fase III se llevará a cabo en las instalaciones de la Empresa.

5. Impacte esperat/ Impacto esperado

Las perspectivas de resultados de la tesis a desarrollar son muy buenas, desde nuestro punto de vista. Se espera conseguir el recuperar un alto porcentaje del agua proveniente del rechazo de plantas de desalación de agua con el impacto tanto socioeconómico como medioambiental que ello supone. Asimismo, debido a las ventajas de las técnicas electroquímicas que se han enunciado en este informe junto con la idoneidad de la composición de las aguas para ser tratadas mediante técnicas de esta naturaleza, se espera conseguir resultados positivos en el tratamiento de las aguas a estudio. También añadir a este último punto que las técnicas electroquímicas son respetuosas con el medioambiente, sobre todo por la posibilidad de acoplarse con sistemas de energía solar fotovoltaica. En relación a ello, también es interesante incidir en la limpieza del proceso de eliminación de nitratos en aguas contaminadas por

eutrofización mediante la transformación de los mismos en nitrógeno gas, un compuesto inocuo que se elimina a la atmósfera sin dejar residuos indeseados.

Por otra parte, señalar que el potencial de las técnicas electroquímicas propuestas para la solución al problema planteado es muy alto y después de analizar el estado del arte se puede afirmar que hay huecos en el desarrollo de las tecnologías donde se puede trabajar. Esto permite la elaboración de publicaciones en revistas científicas de ámbito nacional e internacional y difusión del conocimiento en congresos científicos. También se prevé la posibilidad de desarrollar patentes y modelos de utilidad. Se cuenta con la posibilidad de desarrollo de nuevos sistemas de tratamiento no presentes en el mercado

Finalmente, destacar los beneficios para el desarrollo de la tesis derivados de la sinergia resultante de la colaboración entre el Grupo de Investigación de Electroquímica Aplicada y Electrocatálisis y la empresa Aguas de Valencia, recalando que esta tesis forma parte del programa tesis universidad-empresa que la universidad de Alicante ha impulsado por primera vez en esta universidad. Por otra parte incidir en que el grupo de investigación cuenta con gran experiencia en el desarrollo de técnicas electroquímicas hasta escala industrial y la empresa Aguas de Valencia cuenta con una buena posición en su mercado, con un especial compromiso respecto al desarrollo e innovación y con un interés particular en la resolución del problema concreto.

6. Implicacions ètiques o de bioseguretat/ Implicaciones éticas o de bioseguridad.

Indique si la memòria contempla algun dels següents aspectes que puguen tenir implicacions ètiques o relatives a la bioseguretat:

Indique si la memoria contempla alguno de los siguientes aspectos que puedan tener implicaciones éticas o relativas a la bioseguridad:

- A. Recerca en humans o utilització de mostres biològiques d'origen humà
Investigación en humanos o utilización de muestras biológicas de origen humano

Sí ☐ No ☒

- B. Utilització de cèl·lules troncales embrionàries humanes, o línies derivades d'elles
Utilización de células troncales embrionarias humanas, o líneas derivadas de ellas

Sí ☐ No ☒

- C. Assaigs clínics
Ensayos clínicos

Sí ☐ No ☒

- D. Ús de dades personals, informació genètica, uns altres

Uso de datos personales, información genética, otros

Sí ☐ No ☒

E. Experimentació animal
Experimentación animal

Sí ☐ No ☒

F. Utilització d'agents biològics de risc per a la salut humana, animal o per al medi ambient
Utilización de agentes biológicos de riesgo para la salud humana, animal o para el medioambiente

Sí ☐ No ☒

G. Ús confinat d'organismes modificats genèticament (OMG)
Uso confinado de organismos modificados genéticamente (OMG)

Sí ☐ No ☒

H. Alliberament d'OMG
Liberación de OMG

Sí ☐ No ☒

Si ha contestat afirmativament en alguna de les qüestions anteriors, explique els aspectes ètics referits a la recerca que es proposa, les consideracions, procediments o protocols a aplicar en compliment de la normativa vigent. En tot cas, la recerca en aquestes àrees requerirà de l'autorització del comitè d'ètica de la UA i/o dels organismes preceptius ([més informació](#)). Aquesta autorització, que ha de ser prèvia a l'inici dels treballs experimentals, serà exigible per al dipòsit de la tesi.

Si ha contestado afirmativamente en alguna de las cuestiones anteriores, explique los aspectos éticos referidos a la investigación que se propone, las consideraciones, procedimientos o protocolos a aplicar en cumplimiento de la normativa vigente. En todo caso, la investigación en estas áreas requerirá de la autorización del comité de ética de la UA y/o de los organismos preceptivos ([más información](#)). Esta autorización, que tiene que ser previa al inicio de los trabajos experimentales, será exigible para el depósito de la tesis.