

ELIMINACIÓN DE NITRATOS EN AGUAS CONTAMINADAS MEDIANTE REDUCCIÓN ELECTROLÍTICA

P PATENTED TECHNOLOGY

CONTACT DETAILS:

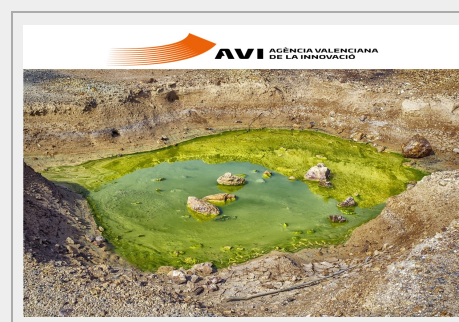
Relaciones con la Empresa
Oficina de Transferencia de Resultados de la Investigación-OTRI
Universidad de Alicante
Tel.: +34 96 590 99 59
Email: areaempresas@ua.es
<http://innoua.ua.es>

ABSTRACT

El Grupo de *Electroquímica Aplicada y Electrocatálisis (LEQA)* de la Universidad de Alicante ha desarrollado un procedimiento para **eliminar el ion nitrato de aguas contaminadas** mediante su **reducción electroquímica a nitrógeno gas** (mayoritariamente), empleando cómo cátodo una combinación de *bismuto y estaño*.

Este material presenta una buena actividad y buena selectividad hacia la formación de nitrógeno gas (entre 90-100%) sin necesidad de emplear metales nobles en su composición, permitiendo la transformación directa de los iones nitrato a nitrógeno en aguas contaminadas con nitrato que contengan, o no, iones cloruro. La tecnología, que presenta numerosas ventajas, está desarrollada a escala laboratorio y se encuentra protegida mediante patente.

Se buscan empresas dentro del ámbito del tratamiento, depuración o potabilización de aguas contaminadas interesadas en la explotación comercial de la tecnología.



INTRODUCTION

La **contaminación de las aguas subterráneas con nitrato** se está convirtiendo en un **problema a nivel mundial**, ya que coarta el desarrollo económico y social de muchas regiones del planeta.

Existen distintas estrategias para reducir los niveles de nitratos como, por ejemplo: desnitrificación biológica, ósmosis inversa, resinas de intercambio iónico o electrodiálisis. No obstante, dichos procedimientos no son suficientemente eficientes y rentables a gran escala.

La **desnitrificación electroquímica** parece ser una buena alternativa. Ésta consiste en llevar a cabo la reducción electroquímica del ion nitrato directamente sobre un electrodo que actúa como cátodo de una celda electrolítica. La selectividad del proceso hacia el nitrógeno gas depende de muchos factores como el diseño de la celda electrolítica, el modo de trabajo o la composición específica del agua a tratar, pero la variable más importante es el material catódico que actuará como electrocatalizador.

El **material catódico** es uno de los puntos clave para el desarrollo del proceso, pues este ha de ser económico, que presente una alta actividad electrocatalítica, una alta selectividad hacia la formación de nitrógeno gas y una alta resistencia a la corrosión y que pueda actuar cuando no existen iones cloruro en el agua a tratar.

El material del electrodo afecta tanto a la cinética como a la selectividad del producto. Los metales nobles han sido los más estudiados por dar buenos resultados, pero su precio es elevado. Otros que presentan buenas propiedades son el cobre, el estaño y el bismuto, aunque tienen el problema de la *corrosión catódica*.

Mediante el uso de **aleaciones** se busca obtener un efecto sinérgico de las propiedades de dos o más metales para conseguir mejores actividades electrocatalíticas, selectividades más altas hacia nitrógeno gas y/o mayor resistencia a la corrosión que cada uno de los

metales por separado.

Los electrodos de **estaño** resultan interesantes ya que alcanzan una alta selectividad (superior al 80%) hacia nitrógeno gas, pero se requieren potenciales catódicos muy negativos, a los cuales el estaño puede sufrir corrosión catódica. El bismuto, respecto del estaño, requiere potenciales inferiores para reducir eficientemente el nitrato y muestra una menor corrosión catódica. No obstante, la actividad electrocatalítica, así como la selectividad hacia la formación de nitrógeno gas son más bajas. El bismuto presenta además la ventaja de tener una toxicidad nula.

A día de hoy, no se ha descrito un procedimiento verdaderamente eficiente, ni competitivo para implantarse con éxito a nivel industrial, para la transformación directa de los iones nitrato a nitrógeno (de forma preferente) que no emplee metales nobles y que pueda actuar en aguas contaminadas con nitrato que contengan, o no, iones cloruro.

Por tanto, se hace necesario a la luz de lo anteriormente expuesto, definir procedimientos que consigan una alta actividad y una alta selectividad hacia la transformación directa de los nitratos a compuestos menos tóxicos para el medio ambiente y los seres vivos, como el nitrógeno.

TECHNICAL DESCRIPTION

El **Grupo de Electroquímica Aplicada y Electrocatálisis de la Universidad de Alicante** ha desarrollado un procedimiento para eliminar el ion nitrato de aguas contaminadas mediante su reducción electroquímica a nitrógeno gas (mayoritariamente), empleando como cátodo una combinación de bismuto y estaño.

REACTOR ELECTROQUÍMICO:

La *Figura 1* muestra un esquema del dispositivo experimental empleado para llevar a cabo la reducción electroquímica del ion nitrato presente en aguas contaminadas. A continuación, se detallan cada uno de sus componentes.

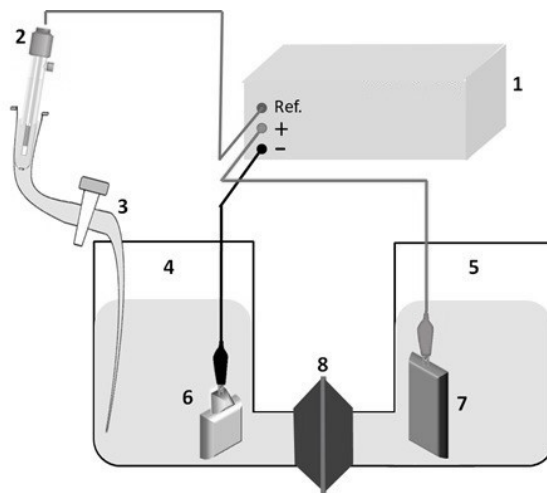


Figura 1. Esquema del dispositivo experimental mediante el cual se lleva a cabo el proceso. Se trata de una celda electroquímica tipo H dividida por una membrana de intercambio catiónico, donde: 1. Potencióstato / galvanostato; 2. Electrodo de referencia; 3. Capilar de Luggin; 4. Compartimento catódico; 5. Compartimento anódico; 6. Cátodo; 7. Ánodo; 8. Membrana de intercambio catiónico.

Para la combinación de bismuto y estaño (**cátodo**) se han probado las siguientes combinaciones:

1. Una aleación eutéctica.
2. **Nanopartículas** en sí, o nanopartículas combinación de BiSn soportadas sobre carbón, para favorecer su dispersión y evitar su aglomeración.
3. Una **mezcla en forma de dispersión de polvo sobre una estructura soporte**.

Como **ánodo**, se ha empleado un **ánodo dimensionalmente estable**, aunque la naturaleza del mismo no es de vital importancia, ya que los compartimentos están separados.

El procedimiento de reducción de nitratos se lleva a cabo en un **reactor electroquímico** de vidrio con **forma de H**, dividido en dos compartimentos (catódico y anódico) mediante el uso de una membrana de intercambio catiónico. Esta separación pretende aumentar la eficiencia del proceso, al evitar que productos de reducción catódica sean reoxidados en el ánodo. También se aplica agitación magnética para asegurar el aporte adecuado de reactivo hacia la superficie del cátodo y para asegurar que las especies producto de la reacción se alejen de la misma.

El **catolito** es el agua contaminada con nitrato. El **anolito** es una disolución acuosa auxiliar que sólo contiene el electrolito soporte (disolución tampón) y nada de nitrato.

Las experiencias se llevan a cabo a **potencial controlado** comprendido entre -1,7 y -2,0 V respecto de un electrodo de referencia plata/cloruro de plata sumergido en cloruro de potasio 3,5 M, o bien a intensidad de corriente controlada ($1 - 1000 \text{ A m}^{-2}$) procurando que el potencial del cátodo se encuentre dentro de la ventana de potencial anteriormente indicada. La conductividad entre el electrodo de referencia y la disolución de trabajo se asegura mediante un **capilar de Luggin** lleno de disolución catolito.

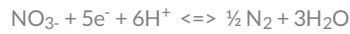
El procedimiento, que se realiza siempre a temperatura ambiente, se puede llevar a cabo tanto en **modo continuo** como en **modo "batch"**, aunque el régimen de "batch" alcanza mayores velocidades de reducción que el modo en continuo y, consecuentemente, un

mayor ahorro energético.

Para poder **analizar los gases** desprendidos durante el proceso, el compartimento catódico está sellado con una tapa de vidrio de tres bocas de tamaño adaptado a la celda electroquímica utilizada. Éstos se analizan mediante un cromatógrafo de gases con detector de conductividad térmica (GC-TCD).

REACCIONES RÉDOX:

De entre los posibles productos que pueden originarse de la reducción de los nitratos (NO_2^- , NH_3 , N_2 , NO , NO_2 , N_2O , N_2H_4 y NH_2OH), el único que resulta interesante es el nitrógeno gas. La **semirreacción de reducción** es la siguiente:



Mientras que en el **ánodo** se produce la **oxidación** del disolvente:



En cuanto a la determinación analítica de los productos de reacción en disolución, se han monitorizados los productos de la reacción más probables (NO_2^- , $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$) y el NO_3^- que puedan quedar después de llevar a cabo la reacción. Estos productos se determinan por métodos espectrofotométricos estandarizados.

TECHNOLOGY ADVANTAGES AND INNOVATIVE ASPECTS

VENTAJAS DE LA TECNOLOGÍA

La desnitrificación electroquímica descrita para la reducción de nitratos en aguas contaminadas presenta las siguientes ventajas:

- **Compatibilidad medioambiental.**
- **No se producen lodos.**
- Las **infraestructuras** para llevarla a cabo son de **bajo coste** y sencillo mantenimiento.
- Permite la **transformación directa** del ion nitrato a nitrógeno gas independientemente de la presencia de **iones cloruro** en el agua a tratar.
- Mediante el uso de aleaciones de estaño y bismuto se consigue una **mayor actividad** para el proceso que en el caso de los metales por separado
- Mediante el uso de la aleación se consigue **mayor resistencia a la corrosión** y **al ensuciamiento/pasivación del electrodo**, que en el caso de los metales por separado.
- Las **aleaciones eutécticas funden** a temperaturas más bajas que los metales por separado, **facilitando mucho el trabajo** a la hora de **procesar** cualquier tipo de electrodo con el material fundido.
- El trabajar con materiales nanoparticulados permite tener una **mayor área activa** por masa del material, lo que supone un **ahorro**. Además, el tamaño nanométrico aporta una **mejora en las propiedades electrocatalíticas** y un **aumento en la resistencia a la corrosión** respecto del material masivo. Adicionalmente, al estar soportadas sobre carbón se da una **mejora en las propiedades electrocatalíticas** y una **mayor resistencia a la corrosión** por un efecto electrónico debido a la interacción entre los grupos funcionales del carbón y las nanopartículas.
- Realizable en **modo continuo** o en **modo "batch"**.

ASPECTOS INNOVADORES DE LA TECNOLOGÍA

El principal aspecto innovador de esta tecnología reside en el **material empleado como cátodo**, ya que nunca se había utilizado anteriormente. Mediante la combinación de estaño y bismuto se obtiene un efecto sinérgico entre los dos metales, obteniendo un material que presenta una **buena actividad y buena selectividad hacia la formación de nitrógeno gas** sin necesidad de emplear metales nobles en su composición (no rentables para un uso práctico).

El uso de este nuevo cátodo permite la **transformación directa** de los iones nitrato a nitrógeno y puede actuar en **aguas contaminadas con nitrato que contengan, o no, iones cloruro**.

CURRENT STATE OF DEVELOPMENT

El procedimiento consigue una **eliminación casi total de los nitratos** y una **alta selectividad** hacia la formación de N_2 , que está comprendida **entre el 90 y el 100%**. La tecnología se encuentra desarrollado a escala laboratorio.

MARKET APPLICATIONS

La invención se enmarca dentro del sector de la **remediación medioambiental**, más específicamente en el **tratamiento de aguas contaminadas por el ion nitrato** (especie oxidada de nitrógeno) como resultado de distintas acciones antropogénicas.

El procedimiento de la invención se dirige hacia tratamientos de distintos tipos de agua contaminada por nitratos, que pueden

contener, o no, cloruros en su composición, como puede ser: la depuración y potabilización de aguas residuales para vertido a cauce público, la remediación de distintas fuentes de agua natural que sufren de eutrofización, la reutilización de las aguas urbanas y la recuperación de concentrados de alto contenido en nitrato, provenientes de tratamientos de membrana que operan por ósmosis, electrodiálisis, deionización capacitiva, etc.

COLLABORATION SOUGHT

Se buscan empresas interesadas en adquirir esta tecnología para su **explotación comercial** mediante:

- Acuerdos de licencia de la patente.
- Cooperación técnica a través del desarrollo de proyectos de I+D conjuntos para adaptar la tecnología desarrollada a las necesidades de la empresa.
- Subcontratación.
- Asesoramiento en I+D.

Perfil de empresa buscado:

- Tratamiento de aguas contaminadas.
- Depuración de aguas contaminadas.
- Potabilización de aguas contaminadas.
- Remediación ambiental.

INTELLECTUAL PROPERTY RIGHTS

Esta tecnología se encuentra **protegida mediante patente**.

- Título de la patente: "Procedimiento para la reducción electroquímica de nitratos en agua mediante combinaciones de Bi y Sn".
- Número de publicación: ES2713374.
- Fecha de concesión: 2 de enero de 2020.

RESEARCH GROUP PROFILE

En el siguiente link se encuentra la descripción de la naturaleza y actividades del Grupo de Investigación:
<https://cvnet.cpd.ua.es/curriculum-breve/Grp/es/electroquimica-aplicada-y-electrocatalisis/356>

MARKET APPLICATION (2)

Pollution and Environmental Impact
Chemical Technology