

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

ESCUELA DE DOCTORADO DE LA UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

DOCTORADO EN INGENIERÍA QUÍMICA DE LA ENERGÍA Y DE PROCESOS

Memoria de Tesis Doctoral presentada para optar al título de Doctor

**Regeneración electroquímica del agua utilizada
en sistemas intensivos de acuicultura marina**

Electrochemical water regeneration in intensive
marine aquaculture systems



Dirigida por:
Prof. Dra. Inmaculada Ortiz Uribe
Prof. Dra. Ane Urtiaga Mendia

Realizada por:
Alba Romano Moyano

Santander, 2020

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



ESCUELA DE DOCTORADO DE LA UNIVERSIDAD DE CANTABRIA
DOCTORADO EN INGENIERÍA QUÍMICA, DE LA ENERGÍA Y DE
PROCESOS

Regeneración electroquímica del agua utilizada en sistemas intensivos de acuicultura marina

Electrochemical water regeneration in intensive
marine aquaculture systems

Presentada por: **Alba Romano Moyano**

Dirigida por: **Prof. Dra. Inmaculada Ortiz Uribe**
Prof. Dra. Ane Urutiaga Mendia

Santander, Mayo de 2020

**Memoria de Tesis Doctoral presentada para optar al título de Doctor por la
Universidad de Cantabria.**

Programa de Doctorado en Ingeniería Química, de la Energía y de Procesos
(BOE núm. 16, de 19 de enero de 2015. RUCT: 5601000)

La investigación descrita en esta tesis se ha realizado en el Grupo de Investigación de Tecnologías Ambientales y de Bioprocesos (TAB) en el Departamento de Ingeniería Química y Biomolecular de la Universidad de Cantabria.

Esta investigación ha sido financiada por el Ministerio de Economía y Competitividad de España y el Fondo Europeo de Desarrollo Regional a través de los proyectos: CTM2013-44081-R (RETOS-FEDER, UE), "Desarrollo de tecnologías innovadoras para el tratamiento de contaminantes perfluorados en el agua" y CTM2016-75509-R (RETOSFEDER, UE), "Estrategias avanzadas para la integración de membranas y procesos electrocatalíticos y fotocatalíticos para la eliminación de contaminantes persistentes".

Por todo ello, expreso mi más sincero agradecimiento hacia la institución financiadora.

Son muchas las personas que han hecho posible el desarrollo y conclusión del trabajo presentado a continuación y es para mí, una gran satisfacción poder escribir unas líneas agradeciéndoles su ayuda.

En primer lugar, deseo expresar mi más sincero agradecimiento a mis directoras de tesis, la Prof. Dra. Ane Miren Urtiaga y la Prof. Dra. Inmaculada Ortiz, por su dirección, apoyo y coordinación, por guiarme durante toda la realización de este trabajo. He tenido la suerte de trabajar con ellas, y gracias a la oportunidad que me han dado, ampliar mis conocimientos, y desarrollar esa metodología que no sale en los libros, para enfrentarme a problemas, dentro y fuera del laboratorio. Es cierto que no ha sido nada fácil en algunos momentos, sin embargo, siempre han sabido orientarme. Sin ellas y todo el tiempo y paciencia que han invertido en mí, el resultado de estos años de trabajo no habría sido posible.

I would like to acknowledge Prof. Dr. Jean-Christophe M. Monbaliu for giving me the opportunity to work at the Center for Integrated Technology and Organic Synthesis(Belgium). I would like to highlight his help, advice and support to develop the requirement experiments with Corning Advanced-Flow technology.

Extender mi más sincero agradecimiento también a profesores, personal técnico y personal de administración del Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular. En especial a la técnica de laboratorio Gema Pérez, por muy ocupada que estuviese, desde el primer momento siempre ha estado con una sonrisa dispuesta a ayudarme, con ella los problemas no parecían tan difíciles de resolver.

También quiero dar las gracias a todos mis compañeros del departamento a los que están, y a los que se fueron al acabar el doctorado, porque durante estos años de trabajo han sido los que me han sacado una sonrisa o una carcajada, cuando la necesitaba en el ámbito profesional y también en el personal. Creo que hemos formado un equipazo, es fundamental poder complementar la actividad laboral con el entorno agradable, ¡y con vosotros ha sido inmejorable chicos!

A mis amigos, porque personas geniales hacen que la vida sea genial, y ellos son el ejemplo perfecto, aparecen en tu vida para hacer que merezca más la pena vivir con motivación cada minuto. Porque también durante la elaboración de una tesis hay subidas y bajadas de ánimo, y con ellos se hace un poco más estable y confortable la situación. Un pensiero speciale a Giacomo, per essere stato ed essere al mio fianco. Ti sono grata per avermi fatto comprendere che, nonostante i mille chilometri che ci dividono spesso, tutto è possibile e insieme, è un'altra storia.

Finalmente quiero dar las gracias por haber hecho posible esto a toda mi gran familia, en especial a mis padres y al pequeño gran Isma. Por su amor incondicional, apoyo pase lo que pase y por enseñarme los valores importantes de la vida, como elegir prioridades y opciones. Por todo el tiempo, esfuerzo que han puesto (y siguen poniendo) en ayudarme siempre, cuando lo he pedido, y cuando no.

Índice

Resumen	ix
1.Introducción	17
1.1. La emergencia climática y su impacto en la pesca	17
1.1.1. Estrategia para el desarrollo del sector acuícola ante la emergencia climática...	20
1.1.2. Situación actual del sector acuícola	22
1.2. Sistemas de recirculación RAS.....	28
1.2.1. Calidad de las aguas para la cría de peces.....	30
1.3. Referencias	40
2. Objetivos	47
2.1. Objetivos generales.....	47
2.2. Objetivos específicos.....	47
2.3. Referencias	50
3. Materiales y metodología	53
3.1. Descripción de los sistemas experimentales de electro-oxidación.....	53
3.1.1. Proceso integrado para la oxidación de TAN con funcionamiento discontinuo...	55
3.1.2. Proceso de oxidación de TAN en dos etapas con funcionamiento continuo	56
3.2. Configuración experimental para la evaluación del proceso utilizando micro- mezcladores Corning	58
3.3. Reactivos	59
3.4. Técnicas analíticas.....	60
3.5. Referencias	72
4.Resultados	77
4.1. Evaluación del proceso integrado de electro-oxidación de TAN en modo discontinuo.	78
4.1.1. Estudio cinético de la electro-generación de cloro.	79
4.1.2. Estudio cinético de la degradación electroquímica de TAN	83
4.1.3. Modelado cinético del proceso integrado de oxidación electroquímica de TAN....	94
4.2. Evaluación del proceso de oxidación de amonio en dos etapas.	103

4.3. Análisis energético de los procesos descritos.....	109
4.4. Generación de Trihalometanos.....	112
4.5. Cloración de TAN en Micro-mezcladores	119
4.5.1. Evaluación del proceso de oxidación de TAN en micro-mezcladores comerciales Corning....	119
4.5.2. Intensificación el proceso de eliminación de amonio.....	123
4.6. Referencias	127
5.Conclusiones y perspectivas futuras.....	133
5.1. Conclusiones.....	134
5.2. Perspectivas futuras.....	138
I. Contribuciones científicas	143

Resumen

Debido al continuo crecimiento de la población y al necesario mantenimiento de la biodiversidad, la acuicultura ha experimentado un notable crecimiento en los últimos 20 años; en la actualidad proporciona casi la mitad del pescado para consumo humano.

Ante la escasez de agua y siendo ésta un recurso natural finito y esencial para el desarrollo de diferentes formas de vida en el planeta, se debe potenciar la utilización de sistemas que supongan un mejor uso de este recurso, reduciendo su consumo y disminuyendo el volumen de aguas residuales generado en los procesos productivos.

Intensificar la producción mundial de pescado, es decir, aumentar la producción al mismo tiempo que disminuye el volumen de agua necesaria, es un desafío importante en el sector acuícola con claro beneficio en la eficiencia de utilización de los recursos hídricos. En comparación con otras formas de producción acuícola, los sistemas con recirculación de agua (RAS) disminuyen en gran medida el impacto ambiental del sector, al disminuir el consumo de agua, el volumen de residuos generados y la consiguiente eutrofización; por otra parte en estos sistemas aumenta la recirculación de nutrientes que están disueltos en el agua, así como de subproductos generados durante la actividad metabólica de los peces, factores que es necesario controlar para el correcto desarrollo de las especies acuícolas.

La necesidad de mantener los estándares de calidad del agua en el tanque de cultivo de peces, junto con el consumo energético, son por ello, los principales retos a los que deben hacer frente los sistemas RAS de cara a mejorar la producción. La calidad del agua RAS depende en gran medida de la concentración de Nitrógeno Amoniacal Total (TAN), que es altamente tóxico para los peces (en el caso concreto del amoníaco, inferior a $0,05 \text{ mg NH}_3\text{-N L}^{-1}$) y es producido por su propio metabolismo. Con el objetivo de desarrollar una alternativa técnico-económica viable para el desarrollo sostenible del sector acuícola, se han investigado diferentes tecnologías para la eliminación del TAN. La alternativa más extendida consiste en la utilización de métodos biológicos: fangos activados, procesos híbridos como los basados en la combinación de reactores de lecho fluidizado y contactores biológicos rotatorios anaerobios entre otros, siendo los biofiltros (también denominados filtros percoladores) la tecnología con mayor grado de implantación en la acuicultura RAS. Sin embargo, esta tecnología presenta una serie de limitaciones tales como elevado requerimiento de espacio, ensuciamiento de los filtros o “biofouling” asociado a las poblaciones microbianas y la sensibilidad del rendimiento del proceso a las variaciones derivadas del metabolismo de los peces.

Para superar estas desventajas se han considerado tecnologías de oxidación tales como la aplicación de ozono, radiación ultravioleta, cloración al punto de ruptura, o tecnologías electroquímicas como la tecnología de electro-oxidación. Esta última es una de las alternativas más prometedoras debido a su alta eficacia en la destrucción de TAN, robustez frente a las fluctuaciones de concentración de TAN, fácil operación, posibilidad de control remoto y automatización.

Todas estas razones, han contribuido a la definición del objetivo principal de esta tesis que consiste en avanzar en el conocimiento sobre la aplicación de la tecnología de electro-oxidación a la eliminación del Nitrógeno Amoniacal Total (TAN) disuelto en el agua utilizada en sistemas de acuicultura marina con recirculación. El objetivo persigue además contribuir a la intensificación de la producción acuícola, disminuyendo el consumo de agua y de energía; para conseguirlo se han desarrollado y analizado dos configuraciones alternativas de proceso, i) proceso integrado de generación de cloro y oxidación de TAN en una celda electroquímica con funcionamiento discontinuo, e ii) proceso continuo con desacoplamiento de las etapas de generación de cloro y oxidación de TAN; en ambos casos se persigue la eliminación completa de TAN mediante el cloro electro-generado sin generar subproductos tóxicos para la vida acuática.

El contenido presentado en esta tesis se ha estructurado en 5 capítulos, y a continuación se presenta un breve resumen de cada uno de ellos.

El primer capítulo se divide en dos secciones; en la primera se presenta una visión general del impacto de la emergencia climática en el sector de pesca y acuicultura, y la importancia del desarrollo de una acuicultura sostenible como medida para contribuir a la mitigación de la emergencia climática. A continuación, se describe la situación actual del sector acuícola a nivel mundial, europeo y nacional, presentando en cada caso los datos de producción, y demostrando el gran crecimiento observado en el sector acuícola durante las últimas décadas. En este capítulo se destacan además las características de los sistemas RAS y las tecnologías implantadas para la eliminación de TAN. Se describen con más detalle los fundamentos de los procesos de oxidación avanzada y los principios en los que se basa la tecnología de electro-oxidación en agua marina.

El Capítulo 2 describe la finalidad principal de esta tesis y explica los diferentes objetivos específicos que han definido el trabajo llevado a cabo.

El Capítulo 3 se divide en cuatro secciones, en la primera se describen los sistemas experimentales y la metodología empleada en la realización de experimentos en las dos configuraciones presentadas como alternativas eficaces en la eliminación de TAN para el sector acuícola marino: i) proceso integrado discontinuo con generación de cloro y oxidación simultánea de TAN e ii) proceso

continuo con desacoplamiento de las etapas de generación de cloro y oxidación de TAN. En ambos sistemas experimentales se ha empleado una celda electroquímica compuesta por dos electrodos rectangulares, siendo el ánodo titanio recubierto con óxido de rutenio ($\text{RuO}_2\text{-Ti}$), y el material catódico titanio (Ti), con un área efectiva de 176 cm^2 (cada electrodo) y distancia entre los electrodos de 0,2 cm. Se describe en una segunda sección el sistema experimental empleado para la evaluación del proceso utilizando micro-mezcladores Corning. En la tercera parte del capítulo se describe los reactivos empleados, así como las características físico-químicas iniciales del agua de mar utilizada. Por último, en la tercera sección se describen detalladamente las técnicas analíticas y métodos aplicados.

El Capítulo 4 se divide en cinco secciones. La primera sección es un compendio de los resultados obtenidos en la configuración integrada de electro-oxidación de TAN, de los cuales se destaca:

- Estudio cinético de electro-generación de cloro y modelado cinético, describiendo la velocidad de generación de cloro en función de la densidad de corriente aplicada (en el rango de 5 a 50 A m^{-2}).
- Estudio cinético de la degradación electroquímica de TAN para una concentración inicial de $0,55 \text{ mol m}^{-3}$ de NH_4^+ (10 mg L^{-1}) y modelado cinético en función de la densidad de corriente aplicada (en el rango de 5 a 50 A m^{-2}), así como estudio de la influencia de la concentración inicial de TAN (en el rango de 0,55 a $3,33 \text{ mol m}^{-3}$).
- Diseño del sistema electroquímico con generación de cloro y oxidación simultánea de TAN en agua de mar; en este estudio se incluye el mecanismo de formación y degradación de cloraminas, así como otras sustancias generadas durante el proceso de degradación del TAN.

Paralelamente, mediante un estudio cinético detallado, se ha profundizado en el mecanismo de degradación de TAN, desarrollando un estudio complementario, como resultado de una exhaustiva búsqueda bibliográfica, donde por primera vez se relacionan las velocidades y mecanismos de reacción entre el TAN y el cloro libre generado, en agua de alta salinidad.

En la segunda sección del Capítulo 4 se presentan los resultados de la evaluación del proceso de eliminación de TAN mediante el proceso continuo en dos etapas: electro-generación continua de cloro y cloración en el punto de ruptura. Se realiza un diseño experimental y se presentan los resultados de la influencia de las variables de operación más importantes del proceso: la relación molar Cloro/Nitrógeno en la entrada al tanque de cloración y la relación volumétrica de los caudales, teniendo como objetivo minimizar el caudal volumétrico de la corriente de cloro.

En la tercera sección se presenta la comparación del consumo energético específico de las dos configuraciones descritas, donde se destaca la reducción de la intensidad energética específica en el proceso de dos etapas para la oxidación completa de TAN, en un factor de 2,2 en comparación con el proceso integrado.

En la cuarta sección, se presentan los datos sobre la generación de subproductos halogenados durante el tratamiento de aguas que contienen materia orgánica y especies cloradas y que presentan elevada toxicidad. Los más comunes son los trihalometanos (THM): cloroformo (CHCl_3), bromodiclorometano (CHBrCl_2), dibromoclorometano (CHBr_2Cl) y bromoformo (CHBr_3). Con el fin de completar el estudio comparativo de las dos configuraciones, se ha analizado la generación de THM con las variables de operación seleccionadas para el análisis del consumo de energía, concluyendo que el subproducto mayoritario es el bromoformo, si bien en ninguna de las dos configuraciones propuestas para el tratamiento del agua en sistemas de acuicultura marina en RAS se supera el límite establecido por la OMS para el agua destinada a consumo humano ($<100 \mu\text{g L}^{-1}$), tomado como referencia.

Por último, en la quinta sección, se presentan los resultados del estudio de la eliminación de TAN en un sistema de micro-mezcla utilizando un dispositivo comercializado por la empresa Corning. Se presenta un estudio de la influencia de las variables de operación más importantes: tiempo de reacción, relación de caudales de alimentación de cloro y de nitrógeno amoniacal y relación molar de entrada Cloro/Nitrógeno.

En el Capítulo 5 se presenta una exposición de las conclusiones obtenidas en esta tesis; basándose en los avances descritos y los obstáculos identificados, se concluye el capítulo ofreciendo una breve guía para la continuación de la investigación centrada en el tema descrito en la tesis a escala laboratorio y la implementación a gran escala de los procesos descritos.

En suma, mediante los resultados obtenidos en la presente Tesis Doctoral se proporcionan las pautas para el diseño y configuración del proceso de eliminación de TAN mediante la tecnología de electro-oxidación en el sector acuícola marino, reduciendo el gran consumo de agua que actualmente se requiere en esta práctica y aportando el conocimiento necesario para fomentar el continuo crecimiento del sector acuícola de modo sostenible.

Por último, se abre una puerta a la intensificación del proceso mediante la aplicación de una nueva tecnología, los micro mezcladores Corning, comprobando experimentalmente su eficacia en el proceso de cloración.

Capítulo 1

Introducción

1. Introducción

1.1. La emergencia climática y su impacto en la pesca

Los informes más relevantes sobre el desarrollo del sector acuícola a nivel mundial son elaborados por la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO). La FAO es una organización supranacional, formada por 194 países, que funciona bajo el amparo de la ONU. Su función principal es conducir las actividades internacionales encaminadas a erradicar el hambre.

Para desarrollar esa función, la FAO actúa como un foro neutral de debate y encuentro, donde países en desarrollo y desarrollados negocian los distintos acuerdos a llevar a cabo en el sector agrícola, ganadero y acuícola, entre otros. La FAO también comparte informes y conocimientos especializados en los que se basan para la elaboración de políticas nacionales e internacionales y acuerdos sobre cuestiones relativas a la alimentación y producción de alimentos. En la práctica su papel es muy importante porque las resoluciones aprobadas son de obligatorio cumplimiento por los Estados Miembros.

Según el último estudio elaborado por la FAO, la acuicultura es considerada el sector productor de alimentos con más rápido crecimiento en el último medio siglo (FAO, 2017). En 2016, año en el que se registró un récord de consumo mundial de pescado, se consumieron 171 millones de toneladas de especies acuáticas, un 53 % proveniente de la pesca de captura y un 47 % de la acuicultura. En términos per cápita el consumo de pescado ha aumentado de 9,0 kg en 1961 a 20,3 kg en 2016. Este incremento ha estado impulsado por la combinación de la expansión de la producción de pescado junto a la optimización de las técnicas de distribución y almacenamiento. Actualmente a nivel mundial, ambos sectores, pesca y acuicultura, contribuyen de manera sustancial a la seguridad alimentaria y al sustento de gran parte de la población.

Como muestra la Figura 1.1, mientras que el volumen de pesca ha sido relativamente constante desde fines de la década de 1980, en la producción acuícola ha habido un crecimiento muy importante, siendo en gran parte responsable, del aumento anual promedio en el consumo mundial de pescado en alimentación.

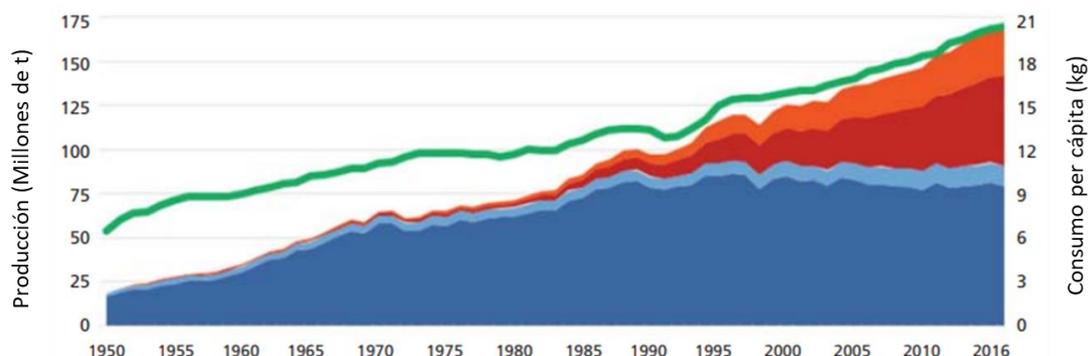


Figura 1.1. Producción y consumo aparente de pesca y acuicultura ■ Pesca en aguas marinas ■ Pesca en aguas continentales ■ Acuicultura en aguas continentales ■ Acuicultura en aguas marinas ■ Suministro de pescado per cápita (kg). Adaptado de (FAO, 2018a).

Por otra parte, una de las consecuencias notables que afectan directamente al sector pesquero es la emergencia climática, situación decretada por el Parlamento Europeo en diciembre del 2019. Según el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC) en las últimas décadas se ha detectado un incremento de la temperatura media terrestre y oceánica, con consecuencias significativas para el ciclo hidrológico. Investigaciones actuales sobre las diferentes implicaciones del incremento de la temperatura media oceánica, afirman que las poblaciones de peces están disminuyendo a medida que los océanos se calientan, algo que pone en riesgo una fuente fundamental de alimentos e ingresos para millones de personas en todo el mundo (Harley et al., 2006). Por otra parte, como consecuencia de la evolución de las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI), en las regiones marinas, las proyecciones para el año 2050 sugieren una disminución en el potencial máximo de pesca entre el 2,8 % y el 5,3 %, dependiendo del volumen de emisión de GEI en los próximos años.

Otra de las consecuencias más alarmantes relacionadas con la emergencia climática es la modificación y productividad de las especies marinas; se han observado efectos sobre los procesos biológicos y la cadena alimentaria de las especies marinas. Esta situación junto al incremento de la población, ha influido directamente en el desarrollo del sector acuícola (Harley et al., 2006).

En el contexto mundial, en el que es necesario poner fin a la pobreza y proteger el planeta garantizando paz y prosperidad a toda la población por igual, la Agenda 2030 de las Naciones Unidas para el Desarrollo Sostenible destaca los 17 Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) y 169 metas complementarias, como totalmente necesarias, para abordar el alto crecimiento demográfico mundial.

Los ODS influyen en la toma de decisiones para formular políticas, planificar y gestionar el desarrollo sostenible de la acuicultura (FAO, 2018b). En particular, por orden de importancia los ODS más relevantes en el desarrollo del sector acuícola son:

- ODS 1: Poner fin a la pobreza en todas sus formas en todo el mundo.
- ODS 2: Poner fin al hambre, lograr la seguridad alimentaria y la mejora de la nutrición y promover la agricultura sostenible.
- ODS 8: Promover el crecimiento económico sostenido, inclusivo y sostenible, el empleo pleno y productivo y el trabajo decente para todos.
- ODS 12: Garantizar modalidades de consumo y producción sostenibles.
- ODS 13: Adoptar medidas urgentes para combatir el cambio climático y sus efectos.
- ODS 14: Conservar y utilizar sosteniblemente los océanos, los mares y los recursos marinos para el desarrollo sostenible.
- ODS 15: Gestionar sosteniblemente los ecosistemas y detener la pérdida de biodiversidad.

Si el sector acuícola se desarrolla de manera adecuada, puede contribuir también a la consecución de otros ODS, por lo que, los Miembros y miembros asociados de la FAO (94 países miembros, dos miembros asociados y una organización miembro, la Unión Europea) a parte de apoyar el desarrollo de la acuicultura, destacan la necesidad de impulsar acciones y políticas para facilitar su práctica de una forma sostenible.

1.1.1. Estrategia para el desarrollo del sector acuícola ante la emergencia climática

La emergencia climática impactará al sector de la pesca a través de un amplio abanico de sectores y teniendo efectos sinérgicos con un gran número de presiones socioeconómicas y ambientales. Los impactos de la emergencia climática sobre la pesca se pueden dividir en dos grandes grupos: los que afectarán a la pesca alterando la disponibilidad de peces para los pescadores y variando el precio (impacto directo), y los que afectarán a la disponibilidad de productos de la pesca y los insumos de la pesca (impacto indirecto) (FOESA, 2013).

El agotamiento de las poblaciones marinas tiene consecuencias negativas para la seguridad alimentaria y el desarrollo económico reduciendo el bienestar social en países de todo el mundo, especialmente en los que se encuentran en vías de desarrollo. El desarrollo del sector pesquero y acuícola tiene que ser abordado desde los cuatro pilares fundamentales de la respuesta mundial ante la emergencia climática: mitigación, adaptación, tecnologías y financiación. En referencia al desarrollo sostenible del sector pesquero, se han llevado a cabo medidas de adaptación como el Código de Conducta para la Pesca Responsable elaborado por la FAO.

Referente al desarrollo del sector acuícola, es necesario aún integrar la acuicultura en las estrategias nacionales e internacionales de adaptación al cambio climático: apostar por el desarrollo sostenible de este sector para hacer frente al aumento de la población y a la disminución de la capacidad pesquera,

pero mediante eficaces sistemas productivos acuícolas con niveles bajos de emisión de gases de efecto invernadero. En concreto, el desarrollo de la acuicultura intensiva y la disminución general en las flotas pesqueras no sólo ayudaría a recuperar las poblaciones de peces y sostener los niveles actuales de captura, sino que además disminuiría notablemente las emisiones de gases de efecto invernadero producidas por el sector acuícola.

La necesidad mencionada anteriormente de mitigar la emergencia climática y las emisiones de GEI, ha conducido a nuevos estudios (Poore & Nemecek, 2018), en los que se han analizado el promedio de emisiones GEI de los 29 productos alimenticios más comunes en la dieta humana. Para llevar a cabo el análisis de emisiones GEI promedio de estos productos, se ha tenido en cuenta todo el proceso de producción y las emisiones que se originan, incluyendo también transporte y embalaje. Este estudio demuestra cuantitativamente que desde el punto de vista de la relación producción y las emisiones GEI, el pescado obtenido a través de la acuicultura es la forma más sostenible de obtener proteína animal, generando menos GEI que la carne o los lácteos.

En la pesca convencional las emisiones más importantes son originadas por las embarcaciones; por lo tanto, para la reducción de las emisiones es necesario fomentar la implantación de embarcaciones construidas con materiales que requieran baja demanda energética. Mientras que, en la acuicultura, depende en gran medida de la tecnología utilizada en la depuración de las aguas por lo que un objetivo que se persigue para reducir las emisiones de GEI es reducir el consumo eléctrico de los sistemas acuícolas mediante tecnologías limpias, uso de energías renovables, e implantación de medidas correctoras que reduzcan el consumo.

En conclusión, la necesidad de mitigar la emergencia climática hace que sea necesario reducir las emisiones absolutas de todos los sectores, incluida la acuicultura. Como medida de mitigación para limitar la contribución a las emisiones que derivan de la actividad del sector acuícola es necesario implantar

nuevas tecnologías de regeneración del agua para mejorar el proceso de cultivo de una forma técnico-económica viable para el desarrollo sostenible del sector.

Los organismos más importantes dedicados a apoyar el sector acuícola son a nivel internacional, el Fondo Europeo Marítimo y de la Pesca, mientras que, a nivel nacional, el Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. A nivel nacional, en este momento, uno de los programas más importantes es el Plan Estratégico Plurianual de la Acuicultura Española (Horizonte 2030) centrado en simplificar el marco legal y administrativo, mejorar la planificación sectorial, reforzar la competitividad del sector y fomentar la competencia

En cuanto al refuerzo de la competitividad del sector, el Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, hace también hincapié en el fomento de la I+D+I (investigación, desarrollo e innovación) en el marco de los Planes Nacionales de Acuicultura. Actualmente se promueven convocatorias de proyectos de carácter innovador para las explotaciones acuícolas en diferentes aspectos: la selección genética, la optimización del cultivo de nuevas especies o la mejora del rendimiento productivo (APROMAR, 2019).

1.1.2. Situación actual del sector acuícola

Situación de la acuicultura a nivel mundial

Como se ha comentado anteriormente la acuicultura está cobrando una importancia creciente a nivel mundial como fuente de alimento de calidad. Los datos estadísticos de producción acuícola mundial más actualizados recogidos por la FAO son del año 2017. En la Figura 1.2 se muestran los principales países productores acuícolas, donde se aprecia como China destaca sobremanera como el mayor productor acuícola a nivel mundial.

La producción mundial de acuicultura alcanzó en 2017 los 111,9 millones de toneladas, un 3,5 % más que el año anterior, superando a la producción de la

pesca en 18,3 millones de toneladas y alcanzando un valor de 199,6 miles de millones de euros en primera venta.

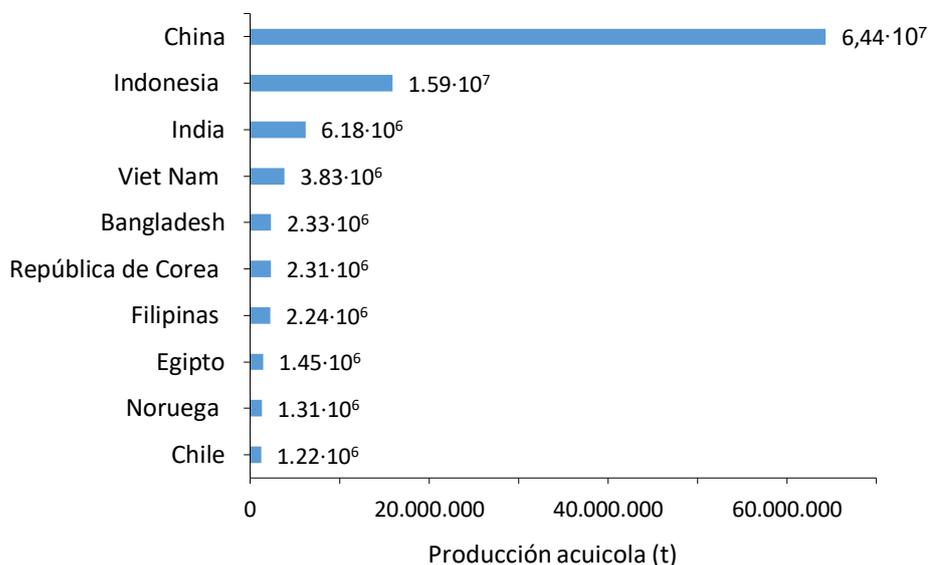


Figura 1.2 Ranking mundial de los 10 principales países en producción acuícola en 2017 (adaptada de FAO, 2018b)

En 2017 China produjo 64,4 millones de toneladas seguida de Indonesia, con 15,9 millones de toneladas. España en este ranking ocupa la posición 20^a con 311.032 toneladas.

Las dos principales especies producidas mediante acuicultura en el mundo en 2017 han sido: el alga laminaria japonesa (*Saccharina japonica*) y el alga eucheuma (géneros *Eucheuma* y *Kappaphycus*) con cifras de producción de 11,2 y 8,6 millones de toneladas respectivamente. La tercera especie es el ostión japonés (*Crassostrea gigas*) con 5,5 millones de toneladas.

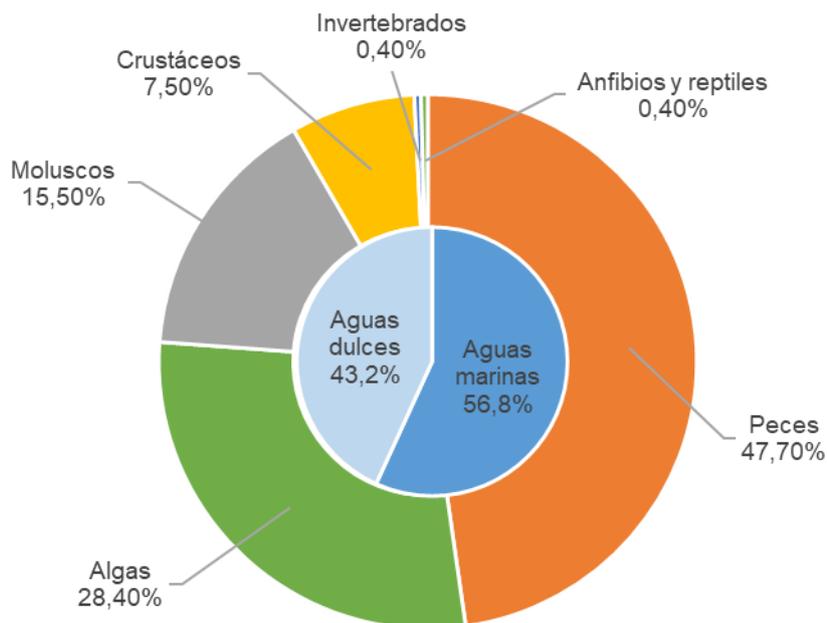


Figura 1.3. Distribución porcentual de la producción de acuicultura mundial en 2017 (adaptada de FAO, 2017)

La Figura 1.3 recoge los datos del porcentaje de producción de los diferentes grupos de acuicultura. Se puede apreciar que casi la mitad de todo el cultivo mundial de acuicultura son peces (47,7 %, que corresponde a 53,4 millones de toneladas), seguido por el cultivo de algas (28,4 % que corresponde a 31,8 millones de toneladas), crustáceos (7,5 %, que corresponde a 8,4 millones de toneladas) y, por último, tanto anfibios y reptiles, como otros invertebrados (0.4 %, que corresponde a 0,44 millones de toneladas). De la producción mundial de acuicultura, el 56,8 % tiene lugar en agua marina y el 43,2 % en agua dulce.

Estas cifras hacen reflexionar sobre la gran importancia que tiene actualmente la acuicultura y motivan a apostar por el desarrollo sostenible de este sector.

Para resolver satisfactoriamente los grandes desafíos técnicos a los que se enfrenta este sector con el aumento exponencial de producción, se deben dirigir las iniciativas de investigación e innovación hacia optimizar la eficiencia y productividad en el sector. La investigación debe conducir a mejorar el conocimiento sobre el mantenimiento de la buena salud de los organismos cultivados y la calidad de las aguas en las que están criándose, la optimización de los piensos y de sus materias primas, mejoras en la gestión de las granjas,

así como conseguir disminuir al mínimo posible el uso de recursos naturales y las emisiones de gases de efecto invernadero a la atmosfera.

Situación de la acuicultura en la Unión Europea

La acuicultura alcanzó una producción en la UE en 2017 de 1.353.201 toneladas. Si se considerara la UE como una unidad en el ranking mundial de países productores, la cosecha de acuicultura se situaría, con 1,35 millones de toneladas, en 9º lugar, entre Noruega y Egipto, aportando un 1,2 % a la producción acuícola mundial (en toneladas).

En la Unión Europea los principales productos de la acuicultura son peces y moluscos. La acuicultura de crustáceos, algas u otros invertebrados es muy reducida. La principal especie acuícola producida es el mejillón, de la que se produjeron 493.844 toneladas seguida por el salmón atlántico, del que se produjeron 209.180 toneladas y la trucha arcoíris de la cual se produjeron 185.316 toneladas. En cuanto al valor económico, la primera especie es el salmón del Atlántico que supuso 1.207,4 millones de euros, con un incremento del 30,2 % con respecto al año anterior, seguido por la trucha arcoíris con 574,1 millones de euros estando en tercer y cuarto lugar la lubina y la dorada con unos valores de 442,1 y 435,1 millones de euros, respectivamente.

Como se muestra en la Figura 1.4, es importante remarcar la diferencia entre alta producción acuícola y alto valor añadido de la producción. Hay países que tienen una producción elevada acuícola pero no con especies de alto valor.

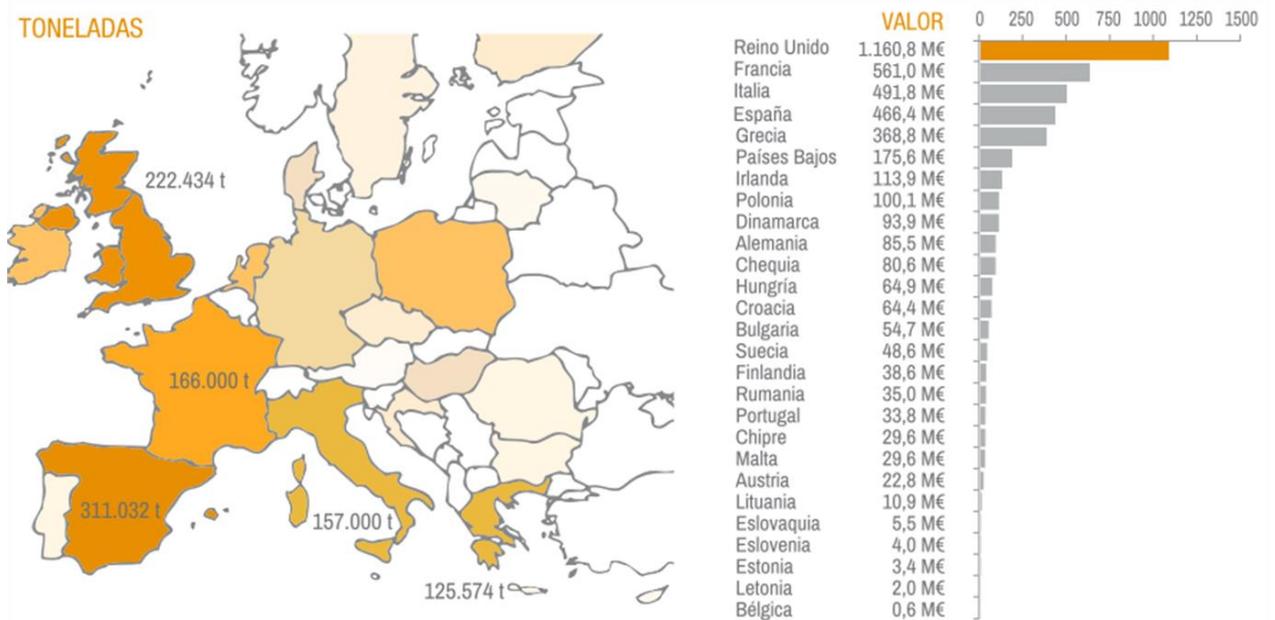


Figura 1.4. Distribución de la producción de acuicultura en los Estados miembros de la Unión Europea por su cantidad (toneladas) y valor (millones de euros) en 2017 .(FAO, 2018b).

Sin embargo, el ritmo de crecimiento de la acuicultura en la Unión Europea desde el año 2000 ha sido bajo, su media de incremento del 2000 al 2015 en producción acuícola de peces ha sido de tan sólo el 2 % anual, frente al 10,2 % que se ha observado a nivel mundial.

Estos datos constatan la existencia de severas limitaciones para el desarrollo de la acuicultura en la Unión Europea y que no se dan en otros países o bien ocurren en menor medida. Las exigentes normas regulatorias de la Unión Europea destinadas a garantizar que los productos de la acuicultura cultivados en la UE sean seguros, que el entorno natural de su producción sea respetado escrupulosamente, que los trabajadores cuenten con unas condiciones de trabajo seguras y motivadoras, y que se haya cumplido con el bienestar de los animales criados, ofrecen un valor añadido al producto, que la sociedad debe reconocer.

Por lo que aunque a nivel de la Comisión Europea y del Parlamento Europeo el marco normativo de la acuicultura ha mejorado notablemente en los últimos años, queda una importante labor por realizar en relación con el establecimiento

de un marco propicio para el desarrollo de esta actividad que garantice la igualdad de condiciones para los empresarios frente a las importaciones, y proporcione una sólida base de confianza tanto para los consumidores como para los vecinos de las granjas de acuicultura. La necesidad de esta labor se refleja en que hoy en día las industrias de importación y transformación de pescado de la Unión Europea son más relevantes en cuanto a facturación y empleo que los productores de pesca y acuicultura juntos (APROMAR, 2019).

Situación de la acuicultura en España

Como se muestra en la Figura 1.4, España es el Estado miembro de la Unión Europea con mayor volumen de explotación acuícola, con 311.032 toneladas en 2017 (23,0 % del total de la producción de la acuicultura en la UE). Sin embargo, cuando se consideran los ingresos, ocupa la cuarta posición, con 466,4 millones de euros (12,2 %).

Atendiendo a las estadísticas más recientes recabadas por APROMAR, la producción de acuicultura en España en 2018 sumó un total de 348.395 toneladas. Esta producción alcanzó un valor en su primera venta de 472,3 millones de euros. Como se puede apreciar en la Figura 1.5, la principal especie producida ha sido el mejillón (273.600 t), seguido por la lubina (22.460 t), la trucha arco iris (18.856 t) y la dorada (14.930 t). En cuanto a la Comunidad Autónoma de Cantabria, ésta es productora de juveniles de dorada (22% de la producción nacional), juveniles de lubina (10%) y rodaballo (un 1%).

En 2017 estaban en funcionamiento a nivel nacional un total de 5.105 establecimientos de acuicultura. De ellos, 4.793 producían moluscos en aguas marinas, 200 eran granjas de acuicultura continental (destinadas sobre todo a trucha arcoíris y esturión), 82 eran establecimientos en costa, playas, zonas intermareales, y 41 eran viveros en el mar para el cultivo de peces. Pasando de un máximo en 2007 de 5.313 establecimientos de acuicultura a los 5.105 en 2017; los datos evidencian la constante reducción en el número de establecimientos de acuicultura en España.

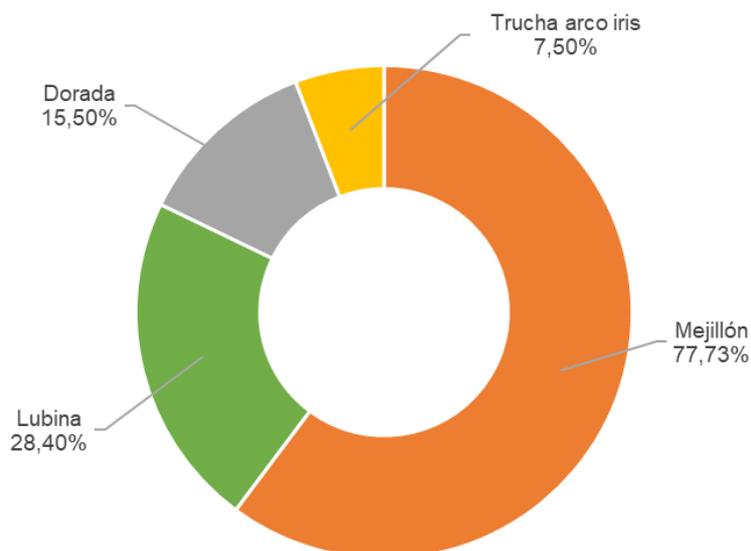


Figura 1.5. Distribución porcentual de la producción acuícola en España en 2017 (Adaptada de FAO, 2017)

Según el informe de la Acuicultura en España de 2019 (APROMAR, 2019), España no alcanzará las previsiones de crecimiento por las causas que se mencionan a continuación:

- La necesidad de agilización de los procedimientos administrativos.
- Carencia de un marco normativo estable y con seguridad jurídica para la ocupación del dominio público marítimo-terrestre.
- Insuficiente disponibilidad del Fondo Europeo Marítimo y de Pesca.
- Desigualdad de condiciones para las importaciones y producción a nivel europeo.
- Competencia desleal en materia de subsidios desde Turquía (producción acuícola subvencionada de manera ilícita).

1.2. Sistemas de recirculación RAS

Los establecimientos acuícolas pueden ser extensivos, semi-intensivos o intensivos dependiendo de la densidad de cultivo y del control que se ejerce sobre la producción y el medio. Siendo los sistemas intensivos los que tienen mayor control y rendimiento, la acuicultura intensiva se realiza normalmente en

instalaciones separadas del medio natural, en tanques o piscinas aisladas con sistemas técnicos de captación y recirculación de agua, y con un control total del medio y de los individuos.

Desde un punto de vista ambiental, la poca cantidad de agua que se necesita en los sistemas intensivos y de forma específica en los sistemas de recirculación en acuicultura (RAS) es una gran ventaja. No solo por el generalizado estrés hídrico existente, sino como modelo de gestión sostenible, ya que el uso limitado del agua hace que sea mucho más fácil y económico eliminar los nutrientes excretados del pescado o antibióticos añadidos al medio, permitiendo así una gran reducción del impacto ambiental que la industria acuícola pudiese ocasionar. El término “vertido cero” se relaciona a menudo con este tipo de sistema de acuicultura ya que es posible realizar un tratamiento en el que el agua de recirculación sea completamente depurada. Por lo tanto, los RAS pueden considerarse la forma más ecológica de producir comercialmente pescado (Bregnballe, 2015).

Las ventajas más notables de la implantación de los RAS son: necesidad mínima de uso de agua, control total de los parámetros de producción, condiciones sanitarias óptimas, producción estable y predecible, aislamiento de factores ambientales y climáticos, posibilidad de la producción en ubicaciones óptimas, captura del 90% de los sólidos producidos en el sistema, control total de especies e impacto ambiental reducido.

Tal y como se muestra en la Tabla 1.1, a parte de las numerosas ventajas que presentan los RAS, también presentan ciertos inconvenientes como son el alto coste de inversión inicial, y el gasto energético.

Tabla 1.1. Consumo energético e inversión de los distintos tipos de granjas (Adaptado de Heldbo, 2014).

Tipo de granja	Litros de agua nueva por kg de producción	kWh por kg de producción	Inversión total por kg de producción (€)
Convencional	50000	0	-
RAS parcial	5000	1,5-3	3-4
RAS moderado	400-700	2-8	8-10
RAS intensivo	50-400	2-8	10-12

A pesar de ello, se amortiza anualmente y tiene un rápido retorno de inversión, llegando a suponer una ganancia mayor con respecto a una inversión de producción en jaulas marinas (Heldbo, 2014)

La segunda desventaja importante es que en un sistema de recirculación es necesario tratar el agua continuamente para eliminar los residuos que genera el cultivo y el metabolismo de los peces, además de adecuar las condiciones del medio para conseguir la calidad de agua óptima para el crecimiento del producto acuícola. Por otro lado, aunque signifique un coste adicional, también se puede enfocar como una ventaja, ya que es posible controlar el medio y los numerosos parámetros de calidad de agua para optimizar la salud de la producción y las tasas de crecimiento.

A continuación, se detallan las características y parámetros esenciales que deben ser controlados en un sistema de cultivo para garantizar la calidad de los productos acuícolas.

1.2.1. Calidad de las aguas para la cría de peces

La gestión del sistema de recirculación requiere un registro continuo y ajustes para alcanzar un entorno perfecto para los peces cultivados. Para cada parámetro hay ciertos márgenes en función de la especie y el tiempo de vida de ésta (larva, juvenil o maduración).

A nivel legislativo, la Comunidad Europea se basa en la Directiva 2000/60/CE, estableciendo un marco comunitario para la protección de las aguas superficiales continentales, las aguas de transición, las aguas costeras y las aguas subterráneas. Dicha Directiva ha sido incorporada al ordenamiento jurídico español a través de la Ley 62/2003. Dentro de este mismo contexto, debe señalarse que las principales disposiciones sobre la calidad del agua y los vertidos de aguas residuales en el dominio público hidráulico se encuentran contempladas en el Real Decreto Legislativo N° 1/2001 de fecha 20 de Julio del 2000.

Con estas leyes queda prohibido el vertido directo o indirecto de aguas y de productos residuales susceptibles de contaminar las aguas continentales u otro elemento del dominio público hidráulico sin contar con la previa autorización administrativa otorgada por la Autoridad competente. Sin embargo, actualmente no hay una legislación uniforme para la calidad de agua de piscifactoría, ya que cada especie requiere normas diferentes de calidad para asegurar su supervivencia, crecimiento o maduración. Además, dependiendo del caso concreto, hay especies que pueden mostrar mayor capacidad de adaptación a cambios, graduales o abruptos del medio.

En la bibliografía se recoge de una forma muy generalizada los parámetros de calidad del agua para acuicultura, que, después, dependiendo de varios factores pueden ser ligeramente diferentes. Los principales contaminantes generados por la actividad acuícola son los compuestos nitrogenados (nitrógeno amoniacal total, nitrito, nitrato), materia orgánica, bacterias y virus, principalmente, y deben ser eliminados del medio de cultivo para garantizar la calidad de los productos acuícolas.

La Tabla 1.2. muestra los parámetros físicos y químicos más importantes que determinan el criterio de la calidad de agua para la acuicultura.

**Tabla 1.2. Criterios de calidad de agua para acuicultura
(Timmons et al., 2002)**

	Unidad	Límite superior
Parámetros Físicos		
Alcalinidad	(mg CaCO ₃ L ⁻¹)	50-300
Dureza total	(mg CaCO ₃ L ⁻¹)	100
pH	(-)	6,5-8,5
Salinidad	(‰)	Comentario ₁
Sólidos disueltos totales	(mg SDT L ⁻¹)	400
Sólidos suspendidos totales	(mg SST L ⁻¹)	10-80
Temperatura	° C	Según la especie
Parámetros Químicos		
Aluminio	(mg Al ³⁺ L ⁻¹)	0,01
Amoníaco	(mg NH ₃ L ⁻¹)	0,05
Azufre	(mg S ²⁻ L ⁻¹)	1
Calcio	(mg Ca ²⁺ L ⁻¹)	4-160
Cloro	(mg Cl ₂ L ⁻¹)	0,003
Cloruro	(mg Cl ⁻ L ⁻¹)	Según la especie
Dióxido de carbono	(mg CO ₂ L ⁻¹)	Comentario ₂
Fósforo	(mg P ³⁻ L ⁻¹)	0,01-3,00
Magnesio	(mg Mg ²⁺ L ⁻¹)	15
Manganeso	(mg Mn ²⁺ L ⁻¹)	0,01
Mercurio	(mg Hg ² L ⁻¹)	0,02
Níquel	(mg Ni ²⁺ L ⁻¹)	0,1
Nitrato	(mg NO ₃ ⁻ L ⁻¹)	400
Nitrito	(mg NO ₂ ⁻ L ⁻¹)	Comentario ₃
Nitrógeno Amoniacal Total	(mg TAN L ⁻¹)	Comentario ₄
Oxígeno disuelto	(mg Br ⁻ L ⁻¹)	5
Ozono	(mg O ₃ L ⁻¹)	0,005
Potasio	(mg K ⁺ L ⁻¹)	5
Selenio	(mg Se ²⁻ L ⁻¹)	0,01
Sulfato	(mg SO ₄ ²⁻ L ⁻¹)	0,005

Comentario₁: acuicultura de agua dulce <0.5‰ y de agua marina 30-40‰. Comentario₂: el límite óptimo es CO₂<5 mg L⁻¹, pero ciertas pueden sobrevivir con 60 mg L⁻¹. Comentario₃: el valor es <1 mg L⁻¹, pero en aguas blandas es 0,1 mg L⁻¹ Comentario₄:<1 mg L⁻¹ peces de agua fría y <3 mg L⁻¹ peces de agua cálida.

Tecnologías implantadas en RAS para la eliminación de TAN

La calidad del agua depende en gran medida del contenido de nitrógeno amoniacal total (TAN), que es altamente tóxico para los peces y es producido por el metabolismo de éstos. La producción de TAN en el sistema puede estimarse en función del alimento proporcionado a los peces y del porcentaje de proteína en el pienso suministrado.

La exposición a largo plazo del TAN para los peces debe ser inferior a 1 mg L^{-1} y, en el caso específico del amoníaco, inferior a $0,05 \text{ mg NH}_3\text{-N L}^{-1}$. Por lo tanto, el agua que se recircula proveniente del tanque de cultivo de los peces se debe tratar, implementando tratamientos para mantener los estándares de calidad del agua necesarios en el tanque de cultivo de peces.

Las alternativas comunes actualizadas se basan en métodos biológicos: filtros percoladores (Areerachakul, 2018; Mook et al., 2012), combinación de reactores de lecho fluidizado y contactores biológicos rotatorios anaerobios (De los Reyes & Lawson, 1996; Shnel et al., 2002), entre otros. Los filtros biológicos son la tecnología más extendida en la producción de RAS (Ortiz Uribe et al., 2015; Science for Environment Policy, 2015). Aunque tienen varias limitaciones como son: el largo espacio requerido por el propio filtro y reactor, posibles alteraciones en el proceso biológico, y las amplias fluctuaciones en el rendimiento del proceso como consecuencia de las propiedades dinámicas del RAS y el metabolismo de los peces, es decir, los cambios en la velocidad de generación de nitrógeno amoniacal total generado por los peces durante el día y la noche (Areerachakul, 2018).

Además con los procesos biológicos son necesarios tratamientos secundarios, en general, existe la necesidad de optimizar el compromiso entre el uso del agua, la productividad de los peces, la descarga de residuos y el consumo de energía (Karri et al., 2018; Mook et al., 2012). Por lo que para superar algunas de estas limitaciones asociadas a la regeneración biológica del agua RAS, se han considerado otros tratamientos más eficaces como son:

- Intercambio iónico selectivo (O. Lahav et al., 2013; Miladinovic & Weatherley, 2008).
- Filtración con membrana; así se han utilizado unidades de ósmosis inversa (RO), que pueden ser impulsados por energía eólica (Qin et al., 2005), o unidades de nanofiltración (NF) con membranas de polietersulfona asimétrica a baja presión (Nora'aini et al., 2005).

- Cloración al punto de ruptura (Ori Lahav et al., 2014; Pressley et al., 1972).
- Oxidación avanzada: ozonización o irradiación ultravioleta (Summerfelt, 2003), y más recientemente remediación electroquímica de las aguas de cultivo (Ben-Asher & Lahav, 2016; Díaz et al., 2012; Ruan et al., 2016)

1.2.1.1. Procesos de electro-oxidación

Los procesos de oxidación avanzada (POAs), pueden definirse como procesos que consisten en la generación y uso de agentes altamente reactivos que oxidan los compuestos orgánicos rompiendo la molécula en otras más pequeñas; presentan alto potencial en su uso para la regeneración de aguas residuales por su alta eficacia en la degradación de contaminantes recalcitrantes a los procesos convencionales de tratamiento (Comninellis et al., 2008, Cuerda-Correa et al., 2020).

Los agentes oxidantes, por orden de potencial Redox, expresados con relación al electrodo de hidrógeno son: flúor (3,03 V), radical hidroxilo (2,80 V), oxígeno atómico (2,42 V), ozono (2,07 V), peróxido de hidrógeno (1,78 V), radical perhidroxilo (1,70 V), permanganato (1,68 V), dióxido de cloro (1,57 V), ácido hipocloroso (1,49 V), cloro (1,36 V), bromo (1,09 V), yodo (0,54 V). La Tabla 1.3 recoge los diferentes procesos de oxidación avanzada clasificados según la forma de generación de los agentes oxidantes. El desarrollo y comercialización de los POAs es variado y sujeto a los actuales avances científicos y tecnológicos

Tabla 1.3. Clasificación de los POAs según la forma de generación de los agentes oxidantes (Comninellis et al., 2008)

Procesos no fotoquímicos	<p>Ozonización</p> <p>Ozonización con O₃/ H₂O₂</p> <p>Procesos Fenton (Fe²⁺/ H₂O₂) y relacionados</p> <p>Oxidación electroquímica</p> <p>Radiólisis y tratamiento con haces de electrones</p> <p>Plasma no térmico</p> <p>Oxidación en agua subcrítica y supercrítica</p> <p>Radiación gamma</p> <p>Aceleradores de electrones</p>
Procesos fotoquímicos	<p>Fotólisis del agua en el ultravioleta al vacío (UVV)</p> <p>UV/peróxido de hidrógeno</p> <p>UV/O₃</p> <p>Fotocatálisis solar:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Homogénea: Foto-Fenton y relacionadas • Heterogénea: Fotocatálisis con TiO₂

Entre los procesos avanzados de oxidación, la oxidación electroquímica ha atraído creciente interés a nivel mundial en el tratamiento de aguas residuales. Las ventajas que destacan este proceso frente a otros POAs para el tratamiento de agua de mar en el sector acuícola, y por lo que ha sido seleccionado para el desarrollo de esta tesis son: su fácil operación y bajo tiempo de residencia necesario, fácil cambio de escala, posibilidad de automatización (las dos variables a controlar en el proceso, intensidad y voltaje, son perfectamente adecuadas para la automatización y control del proceso); además es un tratamiento compatible para ser desarrollado a cualquier tipo de escala sin que la ubicación sea un problema ya que no requiere el uso de reactivos, sólo corriente eléctrica para la generación del agente oxidante, que es favorecida por la elevada salinidad del agua (Díaz, 2013).

1.2.2.2. Oxidación electroquímica en agua marina

Según la Real Academia de Ingeniería se define oxidación electroquímica como la serie de reacciones anódicas (indirectas y/o directas) en las que el oxígeno es transferido desde el disolvente (agua) a los productos que deben oxidarse. La característica principal de la oxidación electroquímica es que utiliza la energía eléctrica como fuente de energía para generar los electrones necesarios.

Este proceso se fundamenta en la reacción Redox, oxidando a la especie que pierde electrones y reduciendo la que gana electrones. Un sistema electroquímico está compuesto por los siguientes elementos:

- Cátodo: electrodo cargado negativamente, es donde tiene lugar la reducción.
- Ánodo: electrodo cargado positivamente, es donde tiene lugar la oxidación.
- Fuente de potencia: Fuente de energía eléctrica que se conecta a los electrodos y es la encargada de suministrar el voltaje necesario para generar el agente oxidante.
- Electrolito: agua a tratar debe tener un conductor iónico para conducir la corriente eléctrica, en caso contrario, se consigue mediante la adición de un electrolito.

Durante el tratamiento de electro-oxidación, los contaminantes pueden destruirse electroquímicamente mediante oxidación anódica directa o mediante un proceso de oxidación indirecta.

En la Figura 1.6 se presenta un esquema del proceso de electro-oxidación que corresponde a la aplicación de esta tesis. El presente trabajo se ha centrado en el tratamiento del agua destinada al cultivo de peces, para la eliminación de TAN mediante un tratamiento electroquímico en el cual, la oxidación indirecta a través del cloro electro-generado es el principal mecanismo de oxidación.

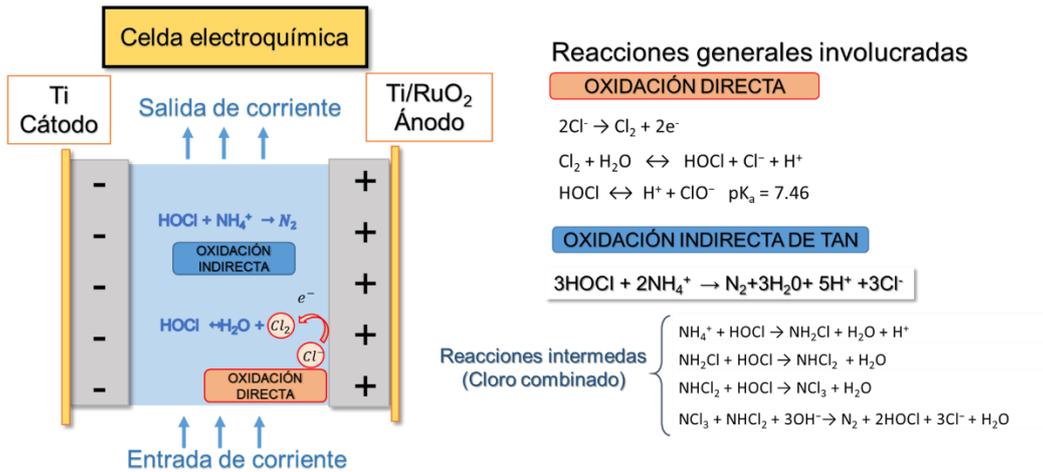


Figura 1.6. Esquema de la electro-oxidación indirecta de TAN

La selectividad y eficacia de los procesos de electro-oxidación están fuertemente relacionadas con el material del ánodo, porque determina el tipo de oxidantes electroquímicos que se generan en las aguas tratadas (Lacasa et al., 2012) .

El tipo de material influye en la eficacia de la generación del oxidante, en este caso de cloro. La eficacia en la generación de cloro activo según el material del ánodo sigue la siguiente tendencia : Ti / IrO₂> Ti / RuO₂> Ti / Pt - IrO₂> BDD> Pt (Jeong et al., 2009). Pero a parte de la eficacia hay que tener en cuenta otros parámetros, como son la resistencia a la corrosión química, que tenga bajo coeficiente de dilatación térmica, inercia química o compatibilidad biológica. Por ejemplo, recientemente, los electrodos de DDB (Diamante dopado con Boro) han sido probados para la eliminación de TAN, en electrolitos con altas concentraciones de cloruro consiguiendo la total eliminación del nitrógeno amoniacal (Anglada et al., 2010; Pérez García & Gema, 2012). Pero dado el elevado precio de este tipo de electrodos, otros autores han reemplazado este material por Ti/ RuO₂, consiguiendo también alta eficacia en la eliminación del TAN mediante electro-oxidación (Díaz, 2013).

En esta tesis se ha trabajado con un reactor electroquímico en el que el ánodo está formado por un recubrimiento de óxido de rutenio sobre una base metálica de titanio y el cátodo es una placa de titanio. Este tipo de ánodos, que son conocidos como electrodos MMO (Mixed Metal Oxide) han supuesto un gran cambio en la industria electroquímica desde 1970, especialmente en el campo

de la producción de cloro. El titanio presenta excelente resistencia a la corrosión y erosión por agua de mar; sin embargo, para poder utilizar este material como electrodo es necesario recubrirlo con una capa conductora, para evitar que se forme la capa pasiva de óxido de titanio. De esta manera se consigue alta eficacia en la producción de cloro: la reacción de evolución de cloro es la reacción dominante en el ánodo (frente a la reacción de evolución del oxígeno que se produce a partir de la oxidación del agua), y se reduce significativamente el sobrepotencial del ánodo (por lo que también lo hace el potencial de la celda) (Díaz, 2013).

Implantación de la tecnología de electro-oxidación: paradigma de producción y consumo sostenible en RAS

El desafío para los diseñadores de procesos RAS es desarrollar sistemas que minimicen los costos de producción (incluyendo costes de inversión, costes variables de operación, y costes fijos de operación), manteniendo la eficacia deseada en la depuración del agua. En el caso de la electro-oxidación, la distribución de los costos variables de operación se puede clasificar en: coste de bombeo del agua y coste de la energía requerida para la electro-oxidación.

Respecto al coste energético de electro-oxidación, éste está relacionado con la densidad de corriente aplicada, el voltaje que adquiere el reactor, el tiempo de operación y el porcentaje de eliminación de los contaminantes. Este coste depende también del tipo de material de los electrodos, del diseño del reactor electroquímico, de la densidad de peces en el sistema de producción acuícola, y del tiempo de vida de la especie (larva, juvenil o maduración). Por lo que, en resumen, son diferentes variables de operación las que influyen en el coste total del proceso de regeneración de agua RAS mediante la tecnología de electro-oxidación, y actualmente desde el punto de vista de diseño de procesos, no se recoge en la bibliografía una configuración óptima.

En esta tesis se ha trabajado en el estudio de la aplicación de la tecnología de electro-oxidación, para la remediación efectiva de agua empleada en sistemas

de recirculación acuícolas RAS. El proceso consiste en la total oxidación de TAN a través del cloro electro-generado, analizando y minimizando el consumo energético necesario. Con este propósito, se han desarrollado dos configuraciones alternativas que consisten en la oxidación completa de TAN: proceso en una etapa en un reactor electroquímico con funcionamiento discontinuo, y proceso continuo en dos etapas con la generación electroquímica de cloro activo desacoplada del proceso de oxidación de amonio. Mientras que en la primera alternativa se simplifica el proceso y equipos necesarios, la segunda proporciona mayor flexibilidad al proceso y una notable reducción del consumo energético, debido a la optimización de la etapa de oxidación de TAN. Los resultados presentados en esta tesis ofrecen las pautas para el diseño de una configuración óptima del proceso de eliminación de TAN de gran interés en el cambio de escala.

1.3.Referencias

- Anglada, A., Ibañez, R., Urtiaga, A., & Ortiz, I. (2010). Electrochemical oxidation of saline industrial wastewaters using boron-doped diamond anodes. *Catalysis Today*, 151(1–2), 178–184. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.01.033>
- APROMAR. (2019). La acuicultura en España 2019. Informe. Asociación Empresarial de Acuicultura de España (APROMAR).
- Areerachakul, N. (2018). Biofilters in recirculation aquaculture system. *Proceedings of 96th The IRES International Conference, Amsterdam, Netherlands, 9th -10th January, 2018-10th January, 2018*.
- Ben-Asher, R., & Lahav, O. (2016). Electrooxidation for simultaneous ammonia control and disinfection in seawater recirculating aquaculture systems. *Aquacultural Engineering*, 72–73, 77–87.
- Bregnballe, J. (2015). A Guide to Recirculation Aquaculture. *FAO and Eurofish Report*, 100.
- Comninellis, C., Kapalka, A., Malato, S., Parsons, S. A. ., Poullos, I., & Mantzavinos, D. (2008). Perspective Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 83(May), 769–776. <https://doi.org/10.1002/jctb>
- Cuerda-Correa, E. M., Alexandre-Franco, M. F. ., & Fernández-González, C. ; (2020). Advanced Oxidation Processes for the Removal of Antibiotics from Water. An Overview. *Water*, 12(1), 102. <https://doi.org/10.3390/w12010102>
- De los Reyes, A. A., & Lawson, T. B. (1996). Combination of a bead filter and rotating biological contactor in a recirculating fish culture system. *Aquacultural Engineering*, 15(1), 27–39. [https://doi.org/10.1016/0144-8609\(95\)00005-Y](https://doi.org/10.1016/0144-8609(95)00005-Y)
- Díaz, V. (2013). Regeneration and reuse of seawater in intensive aquaculture systems through the application of electro-oxidation. *Doctoral Thesis*. University of Cantabria. <https://doi.org/MEE2011-0031>
- Díaz, V., Ibañez, R., Gómez, P., Urtiaga, A. M., & Ortiz, I. (2011). Kinetics of electro-oxidation of ammonia-N, nitrites and COD from a recirculating aquaculture saline water system using BDD anodes. *Water Research*, 45(1), 125–134. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.08.020>

- FAO. (2017). Globefish highlights. A quarterly update on world seafood markets: April 2017. In *GLOBEFISH Highlights* (Issue 2).
<http://www.fao.org/3/a-i7332e.pdf>
- FAO. (2018a). Climate change impacts, vulnerabilities and adaptations: North Pacific and Pacific Arctic marine fisheries. In *Holsman, Impacts of climate change on fisheries and aquaculture: synthesis of current knowledge, adaptation and mitigation options* (Vol. 627).
- FAO. (2018b). *The State of World Fisheries and Aquaculture 2018 - Meeting the sustainable development goals*. Rome. Licence: CC BY-NC-SA 3.0 IGO
<ftp://ftp.fao.org/docrep/fao/011/i0250e/i0250e.pdf>
- FOESA. (2013). Cambio climático y acuicultura. Fundación Observatorio Español de Acuicultura Madrid, España (FOESA). Madrid, España.
- Harley, C. D. G., Hughes, A. R., Hultgren, K. M., Miner, B. G., Sorte, C. J. B., Thornber, C. S., Rodriguez, L. F., Tomanek, L., & Williams, S. L. (2006). The impacts of climate change in coastal marine systems. *Ecology Letters*, 9(2), 228–241. <https://doi.org/10.1111/j.1461-0248.2005.00871.x>
- Heldbo, J. (2014). Recirculated Aquaculture Systems Advantages & Disadvantages. *Good Practices Workshop*. [https://circabc.europa.eu/sd/a/6112e063-d8aa-4533-9fbb-2abd47cce769/Presentation 4 Jesper Heldbo EU_Baltic_Recirculated Aquaculture_JH.pdf](https://circabc.europa.eu/sd/a/6112e063-d8aa-4533-9fbb-2abd47cce769/Presentation%204%20Jesper%20Heldbo%20EU%20Baltic%20Recirculated%20Aquaculture%20JH.pdf)
- Jeong, J., Kim, C., & Yoon, J. (2009). The effect of electrode material on the generation of oxidants and microbial inactivation in the electrochemical disinfection processes. *Water Research*, 43(4), 895–901. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2008.11.033>
- Kapalka, A., Katsaounis, A., Michels, N.-L., Leonidova, A., Souentie, S., Comninellis, C., Udert, K.M., (2010). Ammonia oxidation to nitrogen mediated by electro-generated active chlorine on Ti/PtO_x-IrO₂. *Electrochemistry Communications*, 12 (9). 769-776. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.06.019>
- Karri, R. R., Sahu, J. N., & Chimmiri, V. (2018). Critical review of abatement of ammonia from wastewater. *Journal of Molecular Liquids*, 261, 21–31. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2018.03.120>
- Kim, K.-W., Kim, Y.-J., Kim, I.-T., Park, G.-I., & Lee, E.-H. (2005). The electrolytic decomposition mechanism of ammonia to nitrogen at an IrO₂ anode. *Electrochimica Acta*, 50 (22). 4356–4364. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.01.046>

- Lacasa, E., Llanos, J., Cañizares, P., & Rodrigo, M. A. (2012). Electrochemical denitrification with chlorides using DSA and BDD anodes. *Chemical Engineering Journal*, 184, 66–71. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.090>
- Lahav, O., Schwartz, Y., Nativ, P., & Gendel, Y. (2013). Sustainable removal of ammonia from anaerobic-lagoon swine waste effluents using an electrochemically-regenerated ion exchange process. *Chemical Engineering Journal*, 218, 214–222. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.043>
- Lahav, Ori, Ben Asher, R., Gendel, Y., Asher, R. Ben, & Gendel, Y. (2014). Potential applications of indirect electrochemical ammonia oxidation within the operation of freshwater and saline-water recirculating aquaculture systems. *Aquacultural Engineering*, 65, 55–64. <https://doi.org/10.1016/j.aquaeng.2014.10.009>
- Laubusch, E. (1964). *Chlorination and Other Disinfection Processes*. Chlorine Institute.
- Miladinovic, N., & Weatherley, L. R. (2008). Intensification of ammonia removal in a combined ion-exchange and nitrification column. *Chemical Engineering Journal*, 135(1–2), 15–24. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2007.02.030>
- Mook, W. T., Chakrabarti, M. H., Aroua, M. K., Khan, G. M. A., Ali, B. S., Islam, M. S., & Abu Hassan, M. A. (2012). Removal of total ammonia nitrogen (TAN), nitrate and total organic carbon (TOC) from aquaculture wastewater using electrochemical technology: A review. *Desalination*, 285, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.09.029>
- Nora'aini, A., Mohammad, A. W., Jusoh, A., Hasan, M. R., Ghazali, N., & Kamaruzaman, K. (2005). Treatment of aquaculture wastewater using ultra-low pressure asymmetric polyethersulfone (PES) membrane. *Desalination*, 185(1–3), 317–326. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.03.084>
- Ortiz Uribe, I., Mosquera-Corral, A., Lema Rodicio, J., & Esplugas, S. (2015). Advanced Technologies for Water Treatment and Reuse. *AIChE Journal*, 59(10), 215–228. <https://doi.org/10.1002/aic>
- Pérez García, G., & Gema. (2012). Nuevas tecnologías en la regeneración de aguas basadas en la eliminación electroquímica de contaminantes. Doctoral Thesis. University of Cantabria <http://repositorio.unican.es:8080/xmlui/handle/10902/1833>

- Poore, J., & Nemecek, T. (2018). Reducing food's environmental impacts through producers and consumers. *Science*, 360(6392), 987–992. <https://doi.org/10.1126/science.aaq0216>
- Pressley, T. A., Bishop, D. F., & Roan, S. G. (1972). Ammonia-Nitrogen Removal by Breakpoint Chlorination. *Environmental Science and Technology*, 6(7), 622–628. <https://doi.org/10.1021/es60066a006>
- Qiang, Z., & Adams, C. D. (2004). Determination of Monochloramine Formation Rate Constants with Stopped-Flow Spectrophotometry. *Environmental Science & Technology*, 38(5), 1435–1444. <https://doi.org/10.1021/es0347484>
- Qin, G., Liu, C. C. K., Richman, N. H., & Moncur, J. E. T. (2005). Aquaculture wastewater treatment and reuse by wind-driven reverse osmosis membrane technology: A pilot study on Coconut Island, Hawaii. *Aquacultural Engineering*, 32(3–4), 365–378. <https://doi.org/10.1016/j.aquaeng.2004.09.002>
- Ruan, Y., Lu, C., Guo, X., Deng, Y., & Zhu, S. (2016). Electrochemical treatment of recirculating aquaculture wastewater using a Ti/RuO₂-IrO₂ anode for synergetic total ammonia nitrogen and nitrite removal and disinfection. *Transactions of the ASABE*, 59(6), 1831–1840. <https://doi.org/10.13031/trans.59.11630>
- Science for Environment Policy. (2015). *Sustainable Aquaculture. Future Brief 11. Brief produced for the European Commission DG Environment by the Science Communication Unit, UWE, Bristol*. <https://doi.org/10.2779/6064>
- Shnel, N., Barak, Y., Ezer, T., Dafni, Z., & Van Rijn, J. (2002). Design and performance of a zero-discharge tilapia recirculating system. *Aquacultural Engineering*, 26(3), 191–203. [https://doi.org/10.1016/S0144-8609\(02\)00013-4](https://doi.org/10.1016/S0144-8609(02)00013-4)
- Summerfelt, S. T. (2003). Ozonation and UV irradiation—an introduction and examples of current applications. *Aquacultural Engineering*, 28(1–2), 21–36. [https://doi.org/10.1016/S0144-8609\(02\)00069-9](https://doi.org/10.1016/S0144-8609(02)00069-9)
- Timmons, M.B., Ebeling, J.M., Wheaton, F.W., Summerfelt, S.T. and Vinci, B. J. (2002). *Recirculating Aquaculture Systems*. (2nd ed.). NRAC.

Capítulo 2

Objetivos

2. Objetivos

2.1. Objetivos generales

El objetivo principal de la presente tesis es estudiar en profundidad la eliminación de Nitrógeno Amoniacal Total (TAN) del agua utilizada en sistemas de acuicultura marina en recirculación (RAS) mediante procesos electroquímicos. Este objetivo pretende contribuir además a intensificar la producción acuícola, disminuyendo el consumo de agua y de energía, y dotando al medio de cultivo de unas condiciones higiénicas y ambientales que lo hagan más confortable para el crecimiento de los peces.

En la bibliografía se recoge que las celdas electroquímicas que incorporan como material anódico óxido de rutenio aportan alta eficacia en la conversión del cloruro presente en disoluciones salinas en cloro activo, que a su vez oxida el TAN para su conversión en nitrógeno gas (Kapałka et al., 2010; Kim et al., 2005), y se describen las reacciones responsables en función de las condiciones de operación (Gendel y Lahav, 2012). Los estudios han estado en muchos casos orientados a disoluciones modelo de composición química relativamente diferente a la del agua de mar. Por ello se ha considerado necesario aumentar el conocimiento trabajando en condiciones próximas a las utilizadas en las plantas de acuicultura marina (con agua marina real).

2.2. Objetivos específicos

Para alcanzar el objetivo principal, se definen los siguientes objetivos científico-técnicos parciales:

- Objetivo 1: Revisión continua del estado del arte de la oxidación electroquímica de amonio con materiales anódicos del grupo DSA (Dimensionally Stable Anode) con especial énfasis en los trabajos que utilicen agua de elevada salinidad. La información generada se ha utilizado en el diseño y construcción de un sistema experimental adaptado a las

necesidades de la investigación propuesta. Así mismo, ha sido necesario adaptar e implementar los métodos analíticos específicos para agua de mar con el fin de poder caracterizar el proceso. En el caso del análisis de subproductos minoritarios tales como los trihalometanos bromados, compuestos de elevada toxicidad que pueden formarse en procesos de cloración de agua de mar, ha sido necesario disminuir la incertidumbre del análisis mediante la elaboración un nuevo método analítico basado en la implantación de micro extracción en fase solida (SPME) seguida de análisis mediante cromatografía de gases.

- Objetivo 2: Evaluación experimental del proceso integrado de generación de cloro activo y oxidación de amonio, a escala laboratorio, aplicando la tecnología de electro-oxidación con ánodos DSA (utilizando como ánodo óxido de rutenio sobre titanio, y como cátodo titanio). Para alcanzar este propósito ha sido necesario analizar la influencia de las siguientes variables de operación:
 - Densidad de corriente aplicada en la electro-generación de cloro en el rango de 5 A m^{-2} a 50 A m^{-2} .
 - Densidad de corriente aplicada en un rango de 5 A m^{-2} a 20 A m^{-2} y de la concentración inicial de amonio ($0,55$ a $3,33 \text{ mol m}^{-3} \text{ NH}_4$) en la velocidad de oxidación de TAN.

Con el fin de confirmar la viabilidad de la tecnología de electro-oxidación, una vez caracterizado el proceso en términos de velocidad de generación de cloro y oxidación de amonio, se han realizado experimentos con aguas reales para evaluar la generación de subproductos característicos de los procesos de cloración, como son los THM.

Adicionalmente se propondrá el modelo cinético que permita describir satisfactoriamente la variación en la formación de cloro combinado y la oxidación de amonio en función de las variables estudiadas durante el tratamiento electroquímico.

- Objetivo 3: Estudio de una alternativa en la que la oxidación de amonio se lleve a cabo en dos etapas con operación en modo continuo, electrogeneración de cloro y oxidación de amonio en el punto de ruptura. Los experimentos se realizarán con agua real.

Tras completar la caracterización de las dos alternativas de proceso presentadas en esta tesis:

- Proceso integrado discontinuo (Integrated batch process): realizando simultáneamente la generación de cloro activo y la oxidación de TAN en una celda electroquímica
- Proceso continuo en dos etapas (two-stage continuous process): electrogeneración continua de cloro acoplada al proceso de cloración de amonio en el punto de ruptura, en tanques separados.

Se propone cuantificar y comparar el ahorro energético mediante el estudio del consumo energético específico de las dos configuraciones. Con el fin de completar la comparación en cuanto a la viabilidad de ambos procesos se propone un análisis de la generación de los THM, que son los subproductos halogenados con alta toxicidad más comunes encontrados en el tratamiento de agua de mar mediante procesos de cloración.

- Objetivo 4: Evaluación preliminar de la influencia de la mezcla en el proceso de oxidación de TAN en el punto de ruptura mediante la tecnología de micro-mezcladores.

2.3. Referencias

Gendel, Y., & Lahav, O. (2012). Revealing the mechanism of indirect ammonia electrooxidation. *Electrochimica Acta*, 63, 209–219.

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.12.092>

Kapalka, A., Katsaounis, A., Michels, N.-L., Leonidova, A., Souentie, S., Comninellis, C., Udert, K.M., (2010). Ammonia oxidation to nitrogen mediated by electro-generated active chlorine on Ti/PtO_x-IrO₂. *Electrochemistry Communications*, 12 (9). 769-776.

<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.06.019>

Kim, K.-W., Kim, Y.-J., Kim, I.-T., Park, G.-I., & Lee, E.-H. (2005). The electrolytic decomposition mechanism of ammonia to nitrogen at an IrO₂ anode. *Electrochimica Acta*, 50 (22). 4356–4364.

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.01.046>

Capítulo 3

Materiales y metodología

3. Materiales y metodología

En este capítulo de la tesis se describe en un primer apartado los sistemas experimentales utilizados, y los equipos más importantes que componen cada sistema experimental.

En un segundo apartado se explican las técnicas analíticas, así como la metodología empleada en la determinación de los compuestos de interés. Las variables controladas durante los experimentos se han clasificado en parámetros físicos y químicos, a modo resumen, se recogen en la Tabla 3.1, los parámetros analizados junto con los equipos empleados para su análisis.

3.1. Descripción de los sistemas experimentales de electro-oxidación

En la parte experimental de esta tesis, se han utilizado dos enfoques diferentes para la aplicación de la tecnología electroquímica en el tratamiento de aguas procedentes de sistemas de acuicultura marina con recirculación (RAS); en primer lugar se ha utilizado un sistema con funcionamiento en discontinuo en el que se integra la generación de cloro y la oxidación de TAN en el mismo equipo; en segundo lugar se han desacoplado las etapas de generación de cloro y de oxidación de TAN en 2 tanques diferentes con operación en continuo. Los dos sistemas experimentales se describen detalladamente en este apartado. Hay componentes que se han utilizado en los dos sistemas experimentales; a continuación, se explican las características más importantes de los mismos:

a) Tanque de alimentación encamisado: Se trata de un reactor de vidrio transparente con una capacidad máxima de $2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ (2 litros) y una tapa con su respectiva abrazadera de cierre. La tapa tiene cuatro orificios: uno se utiliza como salida del tanque para que el fluido pase del tanque a la celda de electro-oxidación impulsado por la bomba; un segundo orificio se utiliza como entrada del tanque para la recirculación del agua tratada proveniente de la celda de electro-oxidación; el tercero se emplea para la toma de muestras (extraídas mediante una cánula y un tubo desechable de plástico); y el cuarto orificio se

utiliza para introducir la sonda de temperatura del baño de refrigeración, para facilitar el control de la temperatura en el tanque de alimentación. La sonda de temperatura PT100 (Polyscience, ref. 525-876) está conectada a un baño de refrigeración de PolyScience programable (Modelo ref. PS9510) para mantener la temperatura constante en el tanque en 22°C. El baño de refrigeración contiene etilenglicol diluido, que es recirculado a través del encamisado del tanque mediante una bomba.

b) Bomba para la recirculación del agua de mar: se trata de una bomba centrífuga magnética (MD-R, Iwaki) resistente a la corrosión por tener las juntas interiores de PVC. Trabaja a una velocidad de flujo fija de $6,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$, manteniendo un tiempo de residencia en la celda electroquímica de 0,32 segundos en todos los experimentos.

c) Celda de electro-oxidación: La celda de electro-oxidación, modelo ELOXlab R-T170, suministrada por Apria Systems (España), está formada por dos electrodos rectangulares, el ánodo es de titanio recubierto con óxido de rutenio (RuO_2/Ti), y el material catódico es titanio (Ti). El área efectiva del ánodo es de 176 cm^2 y la distancia entre los electrodos (también llamado gap) es de 0,2 cm. Ánodo y cátodo se colocan en paralelo, formando un canal rectangular para la circulación del electrolito.

d) Fuente de alimentación: La fuente de alimentación proporciona corriente a la celda de electro-oxidación que es conectada directamente a los terminales de la fuente de alimentación. Se trata del modelo 6654A (Agilent), con el que se puede aplicar un rango de intensidad de corriente continua de 0 a 9 amperios ($\pm 0,001 \text{ A}$) y potencial eléctrico comprendido entre 0 y 60 voltios ($\pm 0,001 \text{ V}$). En todos los experimentos se utilizaron condiciones galvanostáticas, aplicando densidades de corriente comprendidas entre 5 y 50 A m^{-2} .

En la Figura 3.1 se muestran los principales componentes que conforman los sistemas experimentales de electro-oxidación, y a continuación, se explica detalladamente cada sistema experimental.

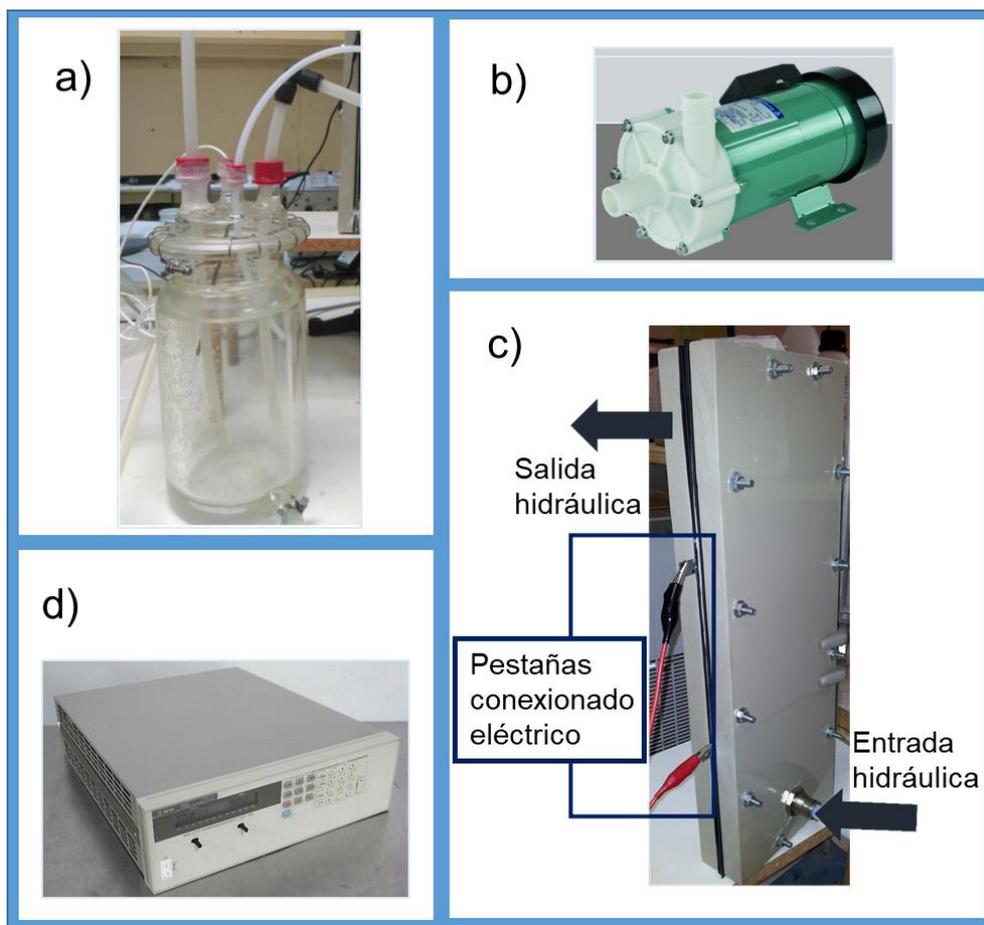


Figura 3.1. Componentes comunes en los sistemas experimentales: a) Tanque de alimentación encamisado; b) Bomba de recirculación; c) Celda de electro-oxidación d) Fuente de alimentación.

3.1.1. Proceso integrado para la oxidación de TAN con funcionamiento discontinuo

La figura 3.2 muestra un esquema del sistema experimental utilizado en el proceso. Los experimentos en esta configuración se realizan en modo discontinuo, por lo que el volumen de agua se recirculó continuamente a través de la celda de electro-oxidación al tanque de alimentación. Se tomaron muestras del tanque de alimentación a intervalos de tiempo predeterminados para analizar el cambio de concentración con el tiempo de los compuestos de interés: amonio, nitrito, nitrato, cloro libre y cloro combinado. Además, se monitorizaron otras variables como el pH y la salinidad.

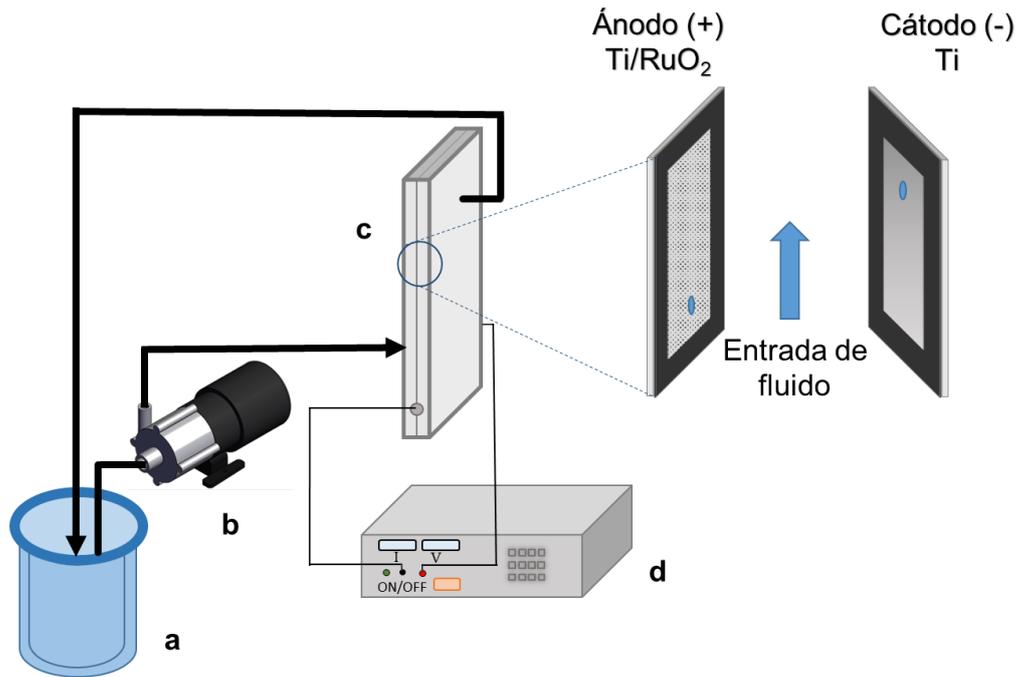


Figura 3.2. Sistema experimental de electro-oxidación de TAN en modo discontinuo a) Tanque de alimentación encamisado y termostatzado, b) Bomba centrífuga, c) Celda electroquímica, d) Fuente de potencia

En el sistema experimental en discontinuo, la electro-generación de cloro y la oxidación indirecta del amonio ocurren simultáneamente en la celda de electro-oxidación. Al mismo tiempo el cloro en exceso, el cloro combinado, y el amonio todavía presente, continúan reaccionando entre sí en el tanque de recirculación. El sistema continúa operando en recirculación con la celda de electro-oxidación activada, hasta que se consigue la conversión total de TAN a nitrógeno.

3.1.2 Proceso de oxidación de TAN en dos etapas con funcionamiento continuo

En el segundo enfoque de tratamiento de aguas RAS, la generación de cloro está desacoplada de la cloración del amonio mediante un cambio de configuración en el sistema experimental. El cloro se genera en la celda de electro-oxidación y se acumula en el tanque de recirculación que funciona como tanque de almacenamiento y surtidor de cloro (T1). Se trata de un tanque encamisado que opera a volumen constante 10^{-3} m^3 (1L), en modo continuo teniendo una corriente de entrada de agua de mar (agua de reposición) y una corriente de salida de agua de mar con alta concentración de cloro (Q_1).

La corriente rica en cloro se transfiere al tanque de cloración (T2), que también es alimentado en modo continuo, teniendo dos corrientes de entrada: la corriente rica en cloro (Q₁) y la corriente procedente del sistema de acuicultura con recirculación (Q₂). En los experimentos realizados en el laboratorio, esta última corriente se ha simulado trabajando con agua de mar enriquecida con cloruro de amonio para conseguir la concentración deseada.

En T2 se mezclan las corrientes que entran al mismo mediante un agitador magnético, y el pH es controlado continuamente. T2 funciona como un reactor de tanque agitado continuo y proporciona una corriente de salida libre de TAN (Q₃). Mediante una salida por rebosadero se asegura volumen constante en dicho tanque. Durante estos experimentos se analiza cloro libre, cloro total y TAN en la corriente de entrada y de salida del tanque de cloración.

En el inicio de los experimentos, se llena el tanque de electro-generación de cloro (T1) con 10⁻³ m³ (1 L) de agua de mar, y se recircula a través de la celda electroquímica en circuito cerrado para lograr la concentración de cloro requerida. La densidad de corriente aplicada en la celda y el tiempo de operación se establecieron en valores basados en el estudio cinético previo sobre electro-generación de cloro en recirculación (Apartado 4.1.1). Cuando se alcanzó la concentración de cloro deseada, el proceso se cambió a modo continuo.

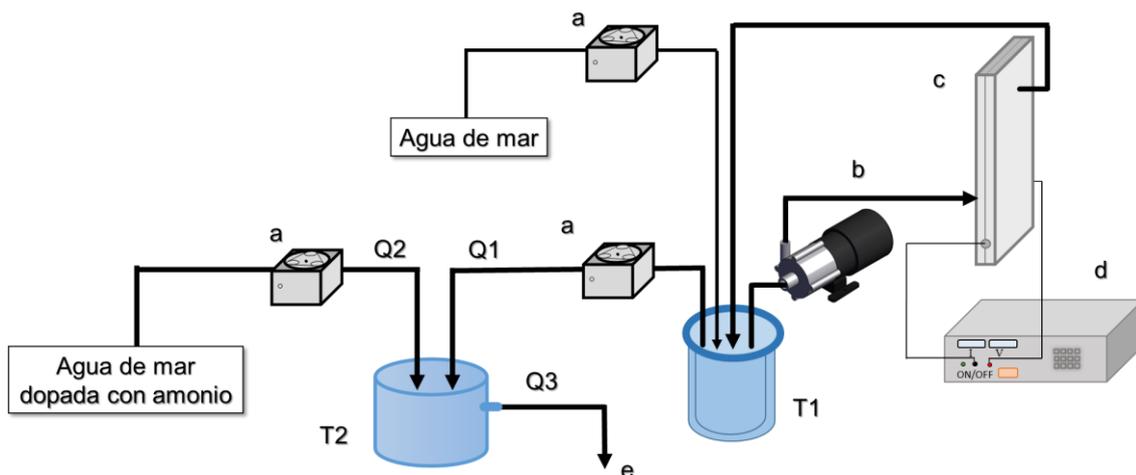


Figura 3.3. Sistema experimental de electro-generación continua de cloro y cloración en el punto de ruptura. a) Bomba peristáltica, b) Bomba centrífuga, c) Celda electroquímica, d) Fuente de potencia, e) Punto de muestreo. T1) Tanque de depósito de cloro T2) Tanque de cloración.

3.2. Configuración experimental para la evaluación del proceso utilizando micro-mezcladores Corning

Considerando las limitaciones del sistema experimental utilizado en el caso anterior para llevar a cabo la oxidación de TAN mediante cloro activo en un tanque de mezcla en el que se introducen las dos corrientes de alimentación con diferente caudal y teniendo en cuenta que al ser la velocidad de la reacción muy rápida el proceso de oxidación puede estar limitado por la mezcla de los reactivos, se llevó a cabo un estudio preliminar en un sistema de micro-mezcla. La configuración con flujo continuo (Figura 3.4) está integrada por 5 módulos conectados del Corning® Lab Reactor, las dimensiones de cada módulo son las siguientes: 155 x 125 mm de tamaño, conducto de reacción con un diámetro interno de 400 μm , y con un volumen interno de reacción equivalente a 2,6 mL.

El reactor de flujo continuo se alimentó con dos corrientes, y en ambas se utilizó cloruro de sodio para alcanzar la concentración equivalente al agua del Mar Cantábrico (28,4 Kg NaCl m^{-3}). La disolución rica en cloro se obtuvo por adición de hipoclorito sódico y se alimentó a través de una bomba de HPLC AZURA P 4.1 SKAUNER® (0,01 - 10 mL min^{-1}), de igual forma, la disolución de amoníaco se obtuvo por adición de cloruro amónico y se alimentó con una bomba de HPLC Thalesnano® (0,01 - 10 mL min^{-1}).

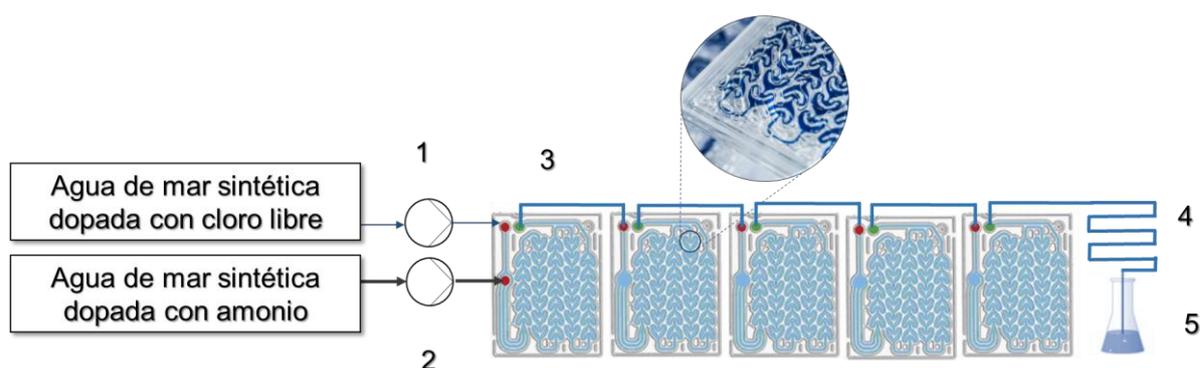


Figura 3.4. Sistema experimental de micro-mezcladores para la cloración en continuo 1. Bomba HPLC SKAUNER® 2. Bomba HPLC Thalesnano® 3. Módulo Micro mezclador Corning® Lab Reactor 4. Conducto de retención 5. Recogida de muestras.

Las corrientes de reactivos se mezclaron en los 5 módulos del sistema de micro-mezcla Corning conectados en serie. El pH se midió continuamente en el punto de recogida de muestras (punto 5) y las concentraciones de cloro libre y TAN de las disoluciones se verificaron antes de entrar al primer módulo para garantizar la relación del flujo molar de entrada, Cl_2/N que había sido planificada.

Para estudiar la influencia del tiempo de residencia en la eliminación de TAN, manteniendo las características de la mezcla, se modificó la longitud del conducto de retención, evitando así la posible perturbación en la eficiencia de mezcla al variar el caudal volumétrico.

3.3. Reactivos

Todos los reactivos químicos utilizados en los experimentos fueron de grado analítico. En los experimentos destinados a estudiar la eliminación de TAN, se usó cloruro de amonio (pureza $\geq 99,5\%$, Scharlau) para proporcionar la concentración inicial de TAN deseada. Las muestras recogidas durante la electro-oxidación para su posterior análisis, fueron neutralizadas con tiosulfato sódico (0,1 M, Scharlau), comprobando mediante el colorímetro que las muestras neutralizadas no contenían cloro. Los experimentos se llevaron a cabo utilizando dos tipos de agua: i) Disoluciones modelo de agua de mar y ii) agua de mar.

Disoluciones modelo de agua de mar

Las disoluciones modelo de agua de mar se prepararon usando cloruro de sodio (Panreac, pureza $\geq 99,5\%$) disuelto en agua ultrapura (Q-POD Millipore), en una concentración equivalente al agua del Mar Cantábrico ($28,4 \text{ Kg NaCl m}^{-3}$), para lograr la concentración de cloruro de agua de mar ($17 \text{ Kg Cl}^{-} \text{ m}^{-3}$). El pH promedio en la disolución modelo de agua de mar fue 7.

Agua de mar

Una vez demostrada la viabilidad de la electro-oxidación en la eliminación de amonio y haber caracterizado tanto su eliminación como la formación de cloro mediante electro-oxidación, se realizaron ensayos con agua de mar recogida en

el océano Atlántico, en la costa norte de España. Tras la recolección del agua, ésta ha sido filtrada con una membrana con tamaño de poro de 20 μm . La Tabla 3.1 muestra las características de las muestras de agua de mar que se usaron en los experimentos.

Tabla 3.1. Caracterización físico-química inicial del agua de mar empleada

	Unidad	Valor
Parámetros Físicos		
Alcalinidad	(mg $\text{HCO}_3^- \text{L}^{-1}$)	171,6
Conductividad	(mS cm^{-1})	53,50
pH	(-)	7,71
Salinidad	(‰)	35,40
Temperatura	$^{\circ}\text{C}$	22
Parámetros Químicos		
Cloruro	(mg $\text{Cl}^- \text{L}^{-1}$)	19.916
Sulfato	(mg $\text{SO}_4^- \text{L}^{-1}$)	2.717
Bromuro	(mg $\text{Br}^- \text{L}^{-1}$)	65,2
Nitrato	(mg $\text{NO}_3^- \text{L}^{-1}$)	6,2
Nitrito	(mg $\text{NO}_2^- \text{L}^{-1}$)	0,62
TAN	(mg $\text{NH}_4^+ \text{L}^{-1}$)	<0,01
Carbón orgánico total	(mg C L^{-1})	2,43
Cloro libre	(mg $\text{Cl}_2 \text{L}^{-1}$)	<0,01

3.4. Técnicas analíticas

En este apartado se describen las técnicas analíticas empleadas para determinar las variables consideradas en la presente tesis. Cabe destacar que en ciertos parámetros el procedimiento es específico para análisis de agua marina, ya que la salinidad y las características intrínsecas de este tipo de aguas puede modificar los resultados si se analizan dichas variables con los métodos desarrollados para agua dulce.

El seguimiento de los ensayos experimentales se ha llevado a cabo con los análisis químico-físicos:

- a) Análisis físicos: pH, potencial redox, conductividad, salinidad, temperatura, sólidos en suspensión.

- b) Análisis químicos: alcalinidad, compuestos nitrogenados (amonio, nitrito y nitrato), fosfato, cloruro, sulfato, materia orgánica a través del contenido de carbono orgánico total (COT), oxígeno disuelto, cloro libre, cloro combinado, bromuro, bromato y trihalometanos.

En la Tabla 3.2 se indican las variables analizadas y a continuación se explica detalladamente cada método analítico.

Tabla 3.2. Métodos utilizados en el análisis físico-químico de las aguas.

Análisis Físicos	Equipo
pH/ potencial Redox	pH Thermo Scientific Orion Star A325
Temperatura	
Conductividad	Medidor de conductividad Crison CM 35
Salinidad	
Sólidos totales disueltos	Conductímetro portátil Sesion-6 (HACH)
Análisis químicos	Equipo
Cloro libre y cloro total	Espectrofotómetro (HI 95734, HANNA)
TAN (nitrógeno amoniacal total)	Espectrofotómetro (Spectroquant Prove 100, Merck)
Nitrito	
Nitrato	
Alcalinidad	Valoración con HCl y fenolftaleína Conductímetro
Cloruro	Cromatógrafo iónico DIONEX
Bromuro	
Sulfato	
Clorato	Filtros de plata (OnGuard II Ag, Dionex Corporation) y cromatógrafo iónico DIONEX
Perclorato	
Bromato	Sonda portátil HACH Sension 6
Oxígeno disuelto	
Materia orgánica (carbono orgánico total, COT)	Combustión catalítica y medida del dióxido de carbono producido mediante Analizador TOC-V Shimadzu)
Trihalometanos (THM)	Cromatógrafo de gases acoplado a un detector de espectrometría de masas, con inyección mediante micro-extracción en fase solida (SPME)

pH/potencial Redox /Temperatura

El pH, potencial redox y temperatura se midieron con un medidor de pH Thermo Scientific Orion Star A325 (Figura 3.5), equipado con un electrodo específico para agua de mar (electrodo Orion ROSS Triode pH/ATC) y con un sensor de temperatura. La recta de calibrado de tres puntos se realizó con disoluciones patrón, cuyos valores de pH a 25°C son: pH=4,01 pH=7,00 y pH=9,21.



Figura 3.5. pH-metro portátil Thermo Scientific Orion Star A325

Conductividad/ Salinidad

La conductividad eléctrica se define como la capacidad del agua para conducir la corriente eléctrica a través de los iones disueltos, mientras que la salinidad es una medida de la cantidad de sales disueltas en agua. La salinidad y la conductividad están relacionadas porque la cantidad de iones disueltos aumenta los valores de ambas.

La conductividad se ha medido con un conductímetro portátil CRISON CM 35 (Figura 3.6), con el que se puede medir la conductividad y salinidad. El calibrado del equipo se hace con tres puntos, mediante disoluciones patrón con valores de conductividad a 25°C de: 147 $\mu\text{S cm}^{-1}$, 1413 $\mu\text{S cm}^{-1}$ y 12,88 mS cm^{-1} .



Figura 3.6. Conductivímetro portátil CRISON CM 35

Sólidos disueltos totales

Los sólidos disueltos totales (TDS) representan la concentración total de compuestos disueltos en el agua. TDS se compone de sales inorgánicas, así como una pequeña cantidad de materia orgánica. Las sales inorgánicas comunes que se han analizado se clasifican según su carga en:

- Cationes: calcio, magnesio, potasio y sodio.
- Aniones: carbonatos, nitratos, bicarbonatos, cloruros y sulfatos.

Los sólidos disueltos totales se han medido con un conductivímetro portátil (Figura 3.7), modelo HACH Sension-5 (Hach), que permite determinar conductividad, salinidad y sólidos disueltos totales (TDS).



Figura 3.7. Medidor portátil de sólidos disueltos totales HACH Sension-5

Cloro libre/Cloro total

El cloro libre electro-generado durante los experimentos está disuelto en el electrolito acuoso en forma de ácido hipocloroso (HOCl) en su gran mayoría debido al pH de la disolución, pero al ser un ácido débil ($pK_a=7,53$) también se disocia formando el anion hipoclorito (OCl^-).

Como muestra la Figura 3.8, el cloro en el agua y en presencia de especies amoniacales se puede presentar de diferentes formas. El cloro combinado es el resultado de la combinación del cloro con el amonio y materia orgánica nitrogenada que contiene el agua (TAN). La suma del cloro libre y el cloro combinado constituye el cloro total. A continuación, se muestra un esquema de los compuestos de cloro que se analizan.

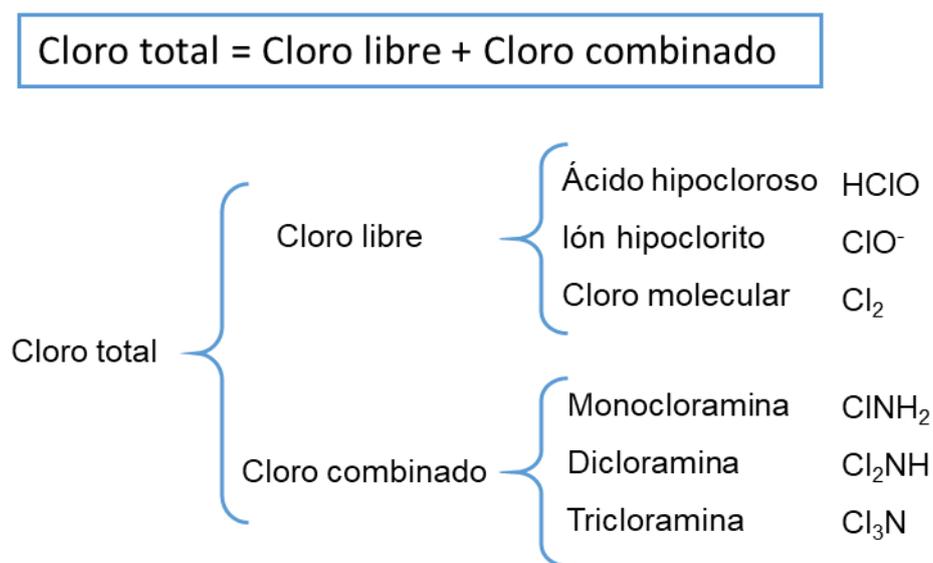


Figura 3.8. Esquema de las diferentes formas de cloro presentes en el agua

El cloro libre y el cloro total se analizaron utilizando un colorímetro portátil (Figura 3.9) modelo HI 95734 (Hanna Instruments Company), con el kit comercial de Hanna (HI-93734-01 Cloro, HR libre y total, Método DPD). Este kit permite realizar el análisis de concentraciones de cloro libre y total en el rango 0- 10 mg $Cl_2 L^{-1}$ con una desviación $\pm 0,03 mg L^{-1}$.



Figura 3.9 Medidor portátil de cloro libre y cloro total HI 95734 (Hanna)

El método colorimétrico DPD (N,N-dietil-p-fenilendiamina), se recoge en el Standard Methods (APHA, 1998) aceptado por la Agencia de Protección del Medio Ambiente de EE.UU (EPA) y el método EPA 330.5 (EPA, 1996a). El método DPD está basado en la oxidación de N,N-dietil-p-fenilendiamina (DPD) por el ácido hipocloroso o ion hipoclorito presente en la muestra, ya que dicho compuesto torna a un color magenta en presencia de estos fuertes oxidantes. La intensidad es proporcional a la concentración de cloro presente en la muestra y la longitud de onda en la que se analiza es 555 nm.

Compuestos nitrogenados: Amonio, nitrito y nitrato

Estos tres compuestos nitrogenados fueron analizados mediante un espectrofotómetro (Figura 3.10) modelo Spectroquant Prove 100 (Merck) con su correspondiente kit comercial.



Figura 3.10 Espectrofotómetro Spectroquant Prove 100 (Merck) con el kit comercial de TAN.

TAN (total ammonia nitrogen)

El nitrógeno amoniacal ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) se presenta en parte en forma de iones amonio y en parte en forma de amoníaco, dependiendo del pH ($\text{pK}_a=9,3$). Durante todos los experimentos se encuentra en forma de amonio, aunque el kit utilizado es apto para medir las dos especies.

El kit utilizado es un kit comercial de Merck (Referencia 1.14752.0001). El procedimiento de análisis es análogo al método EPA 350.1 (EPA, 1993), Standard Methods 4500-NH₃ F (APHA, 1998), ISO 7150-1 (ISO, 1984) y DIN 38406-5 (DIN, 1983). La desviación estándar del procedimiento empleado es de $\pm 0,08 \text{ mg L}^{-1} \text{ NH}_4^+\text{-N}$.

El método fotométrico utilizado en este trabajo se basa en el principio del azul de indofenol: el ion amonio presente en el agua de mar reacciona en medio alcalino con hipoclorito de sodio y forma monocloramina, que, en presencia de fenol y nitroprusiato de sodio, forma un derivado azul de indofenol que se determina fotométricamente. La disolución analizada con los reactivos añadidos torna de amarillo a verde en presencia de nitrógeno amoniacal. La absorbancia de la disolución resultante se mide espectrofotométricamente a 690 nm.

Nitritos

Para analizar la concentración de nitritos se ha empleado un kit comercial de Merck (Ref. 1.14776.0001) con un rango de medida de $0,07\text{-}3,28 \text{ mg L}^{-1}$ de NO_2^- . El certificado de calidad de este kit reporta que la desviación estándar del procedimiento empleado es de $\pm 0,02 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_2^-\text{-N}$.

El método analítico consiste en que en disolución ácida los iones nitrito forman con el ácido sulfanílico una sal de diazonio que reacciona con el diclorhidrato de N-(1-naftil)-etilendiamina dando un color a la muestra violeta rojizo. Este colorante se determina fotométricamente, a una longitud de onda de 525 nm. El

procedimiento es análogo al método EPA 354.1 (EPA, 1996b), APHA 4500-NO₂-B (APHA, 1998), y UNE-EN 26777 (AENOR, 1994)

Nitratos

Para analizar la concentración de nitratos se ha empleado un kit comercial de Merck (Ref. 1.14942.0001) con un rango de medida de 0,9 - 75,3 mg L⁻¹ de NO₃⁻. El certificado de calidad de este kit reporta que la desviación estándar del procedimiento empleado es de ± 0.6 mg L⁻¹ NO₃-N.

Este kit es especial para agua de mar y se basa en el procedimiento recogido en el método 4500-NO₃-B (APHA, 1998) . El método de análisis consiste en que en disolución fuertemente sulfúrica y en presencia de cloruros, los iones nitrato forman con resorcina un colorante de indofenol violeta rojizo, que es determinado fotométricamente. La absorbancia de la disolución resultante se mide a una longitud de onda de 500 nm.

Alcalinidad

La alcalinidad está determinada principalmente por el sistema Carbonato (HCO₃⁻ y CO₃²⁻) e indica en una muestra de agua, la capacidad de ésta para neutralizar ácidos. Se ha determinado por valoración con HCl 0,1 N y el indicador naranja de metilo. Este método se basa en el procedimiento recogido en las normas UNE-EN ISO 9963-1 (AENOR, 1996a) y UNE-EN ISO 9963-2 (AENOR, 1996b).

Aniones mayoritarios y aniones minoritarios

Los aniones cloruro, sulfato y bromuro se determinaron por cromatografía iónica (IC) en un sistema Dionex 120 IC provisto de una columna IonPac AS9-HC (Figura 3.11). El procedimiento utilizado para la determinación de estos iones en agua de mar mediante cromatografía iónica, se realizó de acuerdo a la norma UNE-EN ISO 10304-2 (AENOR, 1997).

Para el análisis por cromatografía iónica de clorato, perclorato y bromato, que están presentes en concentraciones muy bajas, fue necesario el pretratamiento

de la muestra, basado en el uso de cartuchos Ag Dionex™ OnGuard™ II, con el fin de eliminar las interferencias de cloruro de la muestra.

El procedimiento de análisis para el clorato fue análogo al indicado en la norma UNE-EN ISO 10304-4 (AENOR, 1999), para el perclorato UNE-EN ISO 19340 (AENOR, 2018), y para el bromato UNE-EN ISO 15061 (AENOR, 2002).



Figura 3.11. Cromatógrafo iónico ICS-1100 (Dionex).

Materia orgánica

En el presente trabajo se ha analizado la materia orgánica, expresándolo como contenido de carbono orgánico total (COT). El COT en el agua de mar se asocia a la materia orgánica derivada de la descomposición de las plantas, el crecimiento bacteriano y las actividades metabólicas de los organismos vivos.

El equipo empleado para la determinación del COT es un analizador de carbono orgánico total TOC-V Shimadzu (Figura 3.12), con el que se puede analizar el COT con dos métodos:

- Método diferencial: el límite del análisis cuantitativo en este método es 1 mg C L⁻¹. En esta metodología de análisis, el equipo calcula el COT como la diferencia del carbono total (en inglés, *Total Carbon-TC*) y el inorgánico (en inglés, *Inorganic Carbon-IC*) (Ec. 3.1.). Es decir:

$$\text{COT}=\text{TC}-\text{IC}$$

Ec.3.1

- Método de adición: es característico en el análisis de bajas concentraciones de materia orgánica, consiste en que el equipo calcula el COT como la suma del carbono orgánico purgable (en inglés, *Purgable Organic Carbon-POC*) y no purgable (en inglés, *Non Purgable Organic Carbon-NPOC*) (Ec.3.2). Es decir:

$$\text{COT}=\text{NPOC}+\text{POC}$$

Ec.3.2

Debido a la baja concentración de materia orgánica en las muestras, el método empleado en la presente tesis es el segundo. Para los valores de los parámetros del equipo se empleó el procedimiento recogido en la norma UNE-EN 1484 (AENOR, 1998)



Figura 3.12 Analizador de carbono orgánico total COT-V-CPH Shimadzu

Trihalometanos

Los trihalometanos, conocidos por las siglas THM, son catalogados como subproductos de la desinfección (DBPs, por sus siglas en inglés) que se generan al reaccionar el cloro (electro-generado en la presente tesis) con la materia orgánica natural presente en el agua. Los DBPs más investigados debido a su peligrosidad y fácil formación son: cloroformo (CHCl_3), bromodiclorometano (CHBrCl_2), dibromoclorometano (CHBr_2Cl) y bromoformo (CHBr_3).

La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (International Agency for Research on Cancer, IARC) ha clasificado al cloroformo y al bromodiclorometano en el grupo 2B que incluye las sustancias posiblemente carcinogénicas en humanos, mientras que el bromoformo y el dibromoclorometano pertenecen al Grupo C, productos no clasificables en cuanto a su carcinogenicidad para los humanos (agentes con evidencia animal limitada y poca o ninguna información humana). La legislación de la Unión Europea ha establecido $100 \mu\text{g L}^{-1}$ como el límite total de THM en agua para consumo humano, y se ha tomado como referencia para la calidad de agua de las piscifactorías.

Para su determinación se ha desarrollado un método que consiste en analizar la muestra mediante cromatografía de gases y detector de espectrometría de masas, introduciendo la técnica de micro-extracción en fase sólida con espacio de cabeza para la inyección de la muestra (por las siglas en inglés se define GC-MS-SPME: Gas chromatography–mass spectrometry–solid phase microextraction).

El procedimiento empleado para el análisis mediante GC-MS-SPME se basa en los métodos EPA 8021 (EPA, 1996c) Y APHA 6232 C (APHA, 1998). Para la selección de la fibra con la que se realiza la adsorción de los THM presentes en la muestra acuosas se ha recogido información de diferentes resultados científicos relacionados con ésta técnica (Ben-Asher et al., 2019; San Juan et al., 2007). El equipo utilizado, es un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (QP2010 Ultra Shimadzu), equipado con un inyector AOC20i y automuestreador AOC20s. Para la técnica de micro-extracción en fase sólida con espacio de cabeza se ha empleado una fibra PDMS-DVB (fibra Supelco de $65 \mu\text{m}$ PDMS/DVB) (Figura 3.13).

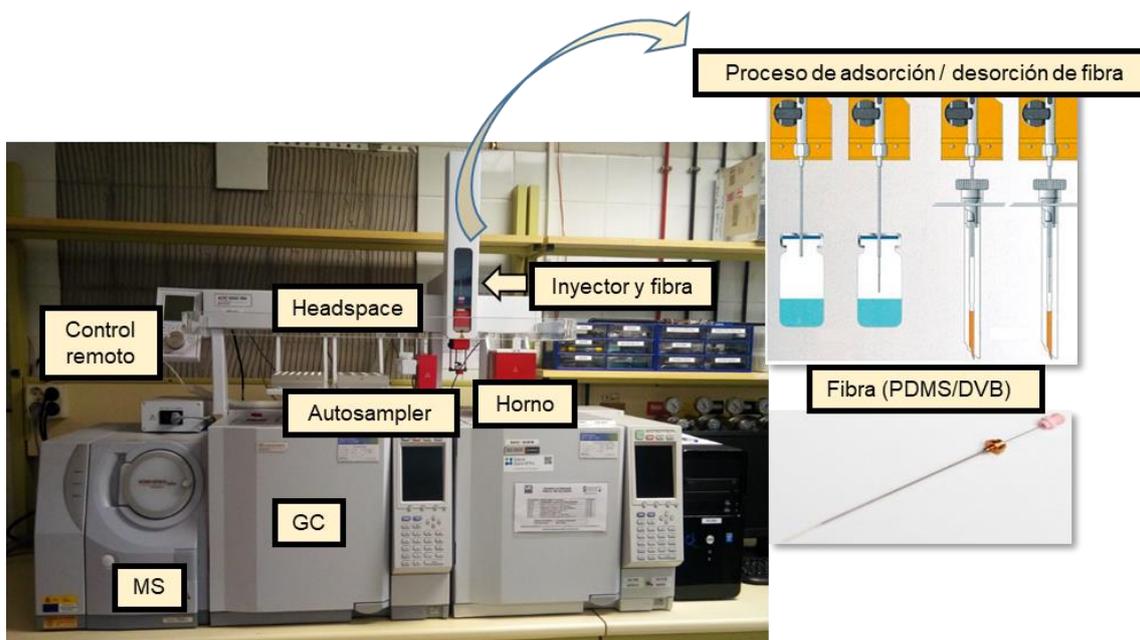


Figura 3.13 Microextracción en fase sólida acoplada al GC-MS

Para preparar las disoluciones de calibración, se ha empleado una disolución estándar multipatrón de THM (cloroformo, bromodichlorometano, dibromoclorometano y bromoformo), con una concentración de cada compuesto de $200 \mu\text{g L}^{-1}$ disueltos en metanol (metanol para HPLC con grado de pureza $\geq 99,9\%$) y agua salada sintética (32 g NaCl L^{-1}).

A continuación, se describen los parámetros del equipo fundamentales para el análisis de THM con esta técnica: Las extracciones de las muestras se realizan a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ con la fibra y un tiempo de extracción de 20 min. Después, las fibras se trasladan al puerto de inyección, donde los THM se desorben durante 5 minutos a $270 \text{ }^\circ\text{C}$. Estos parámetros se eligieron en base a estudios previos para la fibra PDMS-DVB (San Juan et al., 2007).

La temperatura del horno se programó a una temperatura inicial de $40 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 minutos, aumentando a una velocidad de $16 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ hasta llegar a $120 \text{ }^\circ\text{C}$, y después a una velocidad de $30 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ a $270 \text{ }^\circ\text{C}$. El gas de arrastre es helio ($99,996\%$) con un caudal de 1 mL min^{-1} .

3.5. Referencias

- AENOR, 2018. UNE-EN ISO 19340 Calidad del agua. Determinación de perclorato disuelto. Método por cromatografía iónica.(ISO 19340:2017).
- AENOR, 2002. UNE-EN ISO 15061. Calidad del agua. Determinación del bromato disuelto. Método por cromatografía iónica en fase líquida (ISO 15061:2001).
- AENOR, 1999. UNE-EN ISO 10304-4.Calidad del agua. Determinación de aniones disueltos por cromatografía iónica en fase líquida. Parte 4: Determinación de clorato, cloruro y clorito en aguas débilmente contaminadas. (ISO 10304-4:1997).
- AENOR, 1998. UNE-EN 1484. Análisis del agua. Directrices para la determinación del carbono orgánico total (COT) y del carbono orgánico disuelto (COD).
- AENOR, 1997. UNE-EN ISO 10304-2. Calidad del agua. Determinación de aniones disueltos por cromatografía iónica en fase líquida. Parte 2: Determinación de bromuro, cloruro, nitrato, nitrito, ortofosfato y sulfato en aguas residuales (ISO 10304-2:1995).
- AENOR, 1996a. UNE-EN ISO 9963-1. Calidad del agua. Determinación de la alcalinidad. Parte 1: Determinación de la alcalinidad total y compuesta (ISO 9963-1:1994).
- AENOR, 1996b. UNE-EN ISO 9963-2. Calidad del agua. Determinación de la alcalinidad. Parte 2: Determinación de la alcalinidad del carbonato (ISO 9963-2:1994).
- AENOR, 1994. UNE-EN 26777. Calidad del agua. Determinación de nitrito. Método de espectrofotometría de absorción molecular (ISO 6777:1984).
- APHA, 1998. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 20th ed.; American Public Health Association, Washington, DC., 20th ed. American Public Health Association, Washington, DC.
- Ben-Asher, R., Lahav, O., Raz Ben-Asher and Ori Lahav, 2018. Minimization of THM formation in seawater-fed recirculating aquaculture systems operated with electrochemical NH_4^+ removal. *Aqua. Aquaculture* 502, 162–175. <https://doi.org/10.1016/J.AQUACULTURE.2018.12.025>

- DIN, 1983. Method 38406-5. German standard methods for the examination of water, waste water and sludge; cations (group e); determination of ammonia nitrogen (E 5). Berlin, Germany.
- EPA, 1996a. Method 330.5. Total Residual Chlorine by spectrophotometer. Environmental Protection Agency. Washington, D.C.
- EPA, 1996b. Method 354.1. Nitrite by spectrophotometry. Washington, D.C.
- EPA, 1996c. Method 8021 B. Aromatic Halogenated Volatiles by Gas Chromatography using photoionization and/or electrolytic conductivity detectors. Environmental Protection Agency. Washington, D.C.
- EPA, 1993. Method 350.1. Determination of ammonia nitrogen by semi-automated colorimetry. Washington, D.C.
- ISO, 1984. ISO 7150-1. Water quality. Determination of ammonium. Part 1: Manual spectrometric method.
- San Juan, P.M., Carrillo, J.D., Tena, M.T., 2007. Fibre selection based on an overall analytical feature comparison for the solid-phase microextraction of trihalomethanes from drinking water. *J. Chromatogr. A* 1139, 27–35. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.10.084>

Capítulo 4

Resultados

4.Resultados

En este capítulo de la tesis se presentan los principales resultados obtenidos en la oxidación de amonio con cloro obtenido mediante electro-oxidación del cloruro contenido en agua marina. En esta tesis se han evaluado dos configuraciones, 1) la primera consiste en la integración de la generación de cloro y oxidación de amonio en la celda electroquímica siguiendo los principios de la intensificación de procesos y 2) desacoplamiento de las etapas de generación de cloro y oxidación de amonio; esta configuración, motivada por la elevada velocidad de la reacción de oxidación de TAN con cloro libre, persigue aumentar la flexibilidad del proceso y evaluar las condiciones que faciliten el cambio de escala. Así mismo se realiza un estudio comparativo del consumo energético específico de ambas configuraciones. Para completar la comparación de las configuraciones presentadas, se presentan los datos de generación de trihalometanos, los subproductos de desinfección más comunes en agua de mar de elevada toxicidad.

El primer apartado recoge los resultados obtenidos en la evaluación del tratamiento de aguas mediante electro-oxidación indirecta de amonio en modo discontinuo empleando disoluciones modelo de agua de mar. Tras el estudio bibliográfico se recopilan las principales reacciones que intervienen en el mecanismo de degradación de amonio mediante cloro activo. Se incluyen las expresiones cinéticas propuestas en la bibliografía que permiten calcular la velocidad de las distintas etapas del proceso de degradación de amonio, donde tiene lugar la formación y degradación de cloraminas y trazas de otros productos. Para validar la aplicación del modelo cinético al control de calidad del agua de RAS marino, se presentan los resultados simulados con dicho modelo junto a los datos experimentales de amonio y cloro combinado.

El segundo apartado presenta los resultados obtenidos trabajando con una configuración del sistema experimental en modo continuo en un proceso de dos etapas: electro-generación continua de cloro y cloración al punto de ruptura. Se presentan resultados de experimentos realizados con agua de mar real. Una vez

comprobado que los dos sistemas son eficaces en la eliminación de amonio, se desarrolla el tercer apartado que consiste en un estudio comparativo del consumo energético de los dos procesos presentados y un cuarto, en el que se evalúa y compara la generación de trihalometanos.

Tras los resultados obtenidos en el sistema desacoplado se realizó la evaluación preliminar de utilizar micro-mezcladores en la etapa de eliminación de TAN como vía de intensificar el proceso. Se ha estudiado la influencia de diferentes parámetros del proceso en la cloración de disoluciones modelo de agua de mar que contienen amonio. Estos datos se han obtenido usando la tecnología de Corning Advanced-Flow, en el Centro de Tecnología Integrada y Síntesis Orgánica (CITOS), ubicado en Lieja (Bélgica).

4.1. Evaluación del proceso integrado de electro-oxidación de TAN en modo discontinuo.

En este apartado se presentan los resultados obtenidos trabajando con el sistema discontinuo que integra la generación de cloro y la oxidación de amonio (descrito en el apartado 3.1.1) con disoluciones modelo de agua de mar. Se recogen los resultados de dos grupos de experimentos:

- i) Electro-generación de cloro a partir de agua de mar en ausencia de amonio: experimentos en los que se analiza la influencia de la densidad de corriente aplicada en la velocidad de generación de cloro.
- ii) Electro-oxidación indirecta de TAN: experimentos en los que se evalúa la aplicación de la tecnología de electro-oxidación en la eliminación de amonio mediante oxidación indirecta a través del cloro libre electro-generado. Para la eliminación de amonio a su vez se presentan dos grupos de resultados, en los que se analiza la influencia de la densidad de corriente aplicada, y la influencia de la concentración inicial en la cinética de oxidación de TAN

4.1.1. Estudio cinético de la electro-generación de cloro.

En el proceso de electro-generación de cloro a partir de agua marina, el ion cloruro se encuentra en elevadas concentraciones ($17 \text{ Kg Cl}^- \text{ m}^{-3}$) y se oxida a cloro en estado gas. El cloro gas electro-generado en el ánodo, se hidroliza rápidamente en el electrolito acuoso para formar ácido hipocloroso e ion hipoclorito, dependiendo del pH ($pK_a = 7,49$) (Ec 4.1-Ec.4.3).



Debido al pH de las aguas tratadas ($\text{pH} = 7,5$), el cloro libre se encuentra en su gran mayoría en forma de ácido hipocloroso e ion hipoclorito.

En este apartado se presentan los resultados del estudio sobre la influencia de la densidad de corriente aplicada en la electro-generación de cloro libre. Para estos experimentos se ha utilizado agua marina modelo y el rango de densidad de corriente empleado es de 5 A m^{-2} a 50 A m^{-2} . Durante los experimentos de electro-oxidación se analizó pH, temperatura, conductividad, salinidad y cloro libre de acuerdo con los métodos de análisis descritos en el apartado 3.4.

En la Figura 4.1 se muestra el cambio de la concentración de cloro libre en el tanque de alimentación cuando se trabaja con disoluciones modelo de agua de mar, en ausencia de amonio. La concentración de cloro libre en una disolución se presenta como $[\text{Cl}_2]$ de acuerdo con la literatura y el procedimiento analítico, aunque la hidrólisis del cloro da lugar a HOCl y ClO^- .

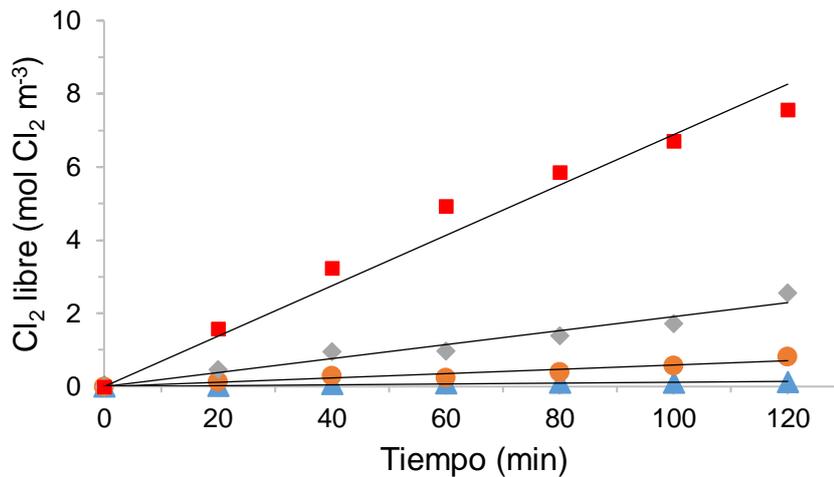


Figura 4.1. Influencia de la densidad de corriente aplicada (▲ $J = 5 \text{ A m}^{-2}$; ● $J = 10 \text{ A m}^{-2}$; ◆ $J = 20 \text{ A m}^{-2}$; ■ $J = 50 \text{ A m}^{-2}$) en el tanque de recirculación (Elemento a. en la Figura 3.1)

En la Figura 4.1 se observa como la concentración de cloro en el tanque de recirculación aumenta linealmente con el tiempo para todas las densidades de corriente aplicadas. Este comportamiento está relacionado con la reducción anódica de iones cloruro a cloro, que ocurre a una concentración constante de cloruro, como resultado de la concentración elevada de este último, característica del agua de mar ($17 \text{ Kg Cl}^- \text{ m}^{-3}$). Los datos experimentales recogidos en la Figura 4.1 han sido ajustados a la siguiente expresión cinética de orden cero (justificado por la mencionada elevada concentración de ion cloruro):

$$\frac{d[\text{Cl}_2]}{dt} = k \quad \text{Ec. 4.4.}$$

Donde $[\text{Cl}_2]$ es la concentración de cloro libre en el tanque ($\text{mol Cl}_2 \text{ m}^{-3}$), t es el tiempo de electro-oxidación (min) y k es la constante cinética aparente ($\text{mol m}^{-3} \text{ min}^{-1}$).

La variación con el tiempo de la concentración de cloro en el tanque de recirculación se puede describir mediante la ley de Faraday (Ec.4.5) de la siguiente manera:

$$V^T \frac{d[\text{Cl}_2]}{dt} = \frac{\varphi A J}{n F} \quad \text{Ec. 4.5}$$

Donde n es el número de electrones transferidos en la reacción anódica ($n = 2$); F es la constante de Faraday ($F = 96485 \cdot 10^3 \text{ C mol}^{-1}$); V^T es el volumen de disolución, ($V^T = 2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$); A es el área del ánodo ($A = 175 \text{ cm}^2$); J es la densidad de corriente aplicada (A m^{-2}); φ es la eficiencia del ánodo para la producción de cloro ($0 < \varphi < 1$).

La eficiencia del ánodo (φ) para la producción de cloro en este sistema experimental se calculó, dando como resultado 33%, valor similar al encontrado en la literatura, en trabajos relacionados con la electro-generación de cloro a partir de salmueras. En concreto, en un estudio en el que se utilizó agua de mar como electrolito para la generación activa de cloro en la celda electroquímica, formada por un cátodo de Ti y un ánodo $\text{IrO}_2\text{-RuO}_2/\text{Ti}$, con pH y temperatura no ajustados (Yang et al., 2016), el valor reportado es 39%, como se comentaba anteriormente, bastante similar al observado en este trabajo.

Los valores de las constantes cinéticas aparentes obtenidas trabajando en un rango de densidades de 5 A m^{-2} a 50 A m^{-2} están recogidas en la Tabla 4.1. con sus respectivos coeficientes de correlación.

Tabla 4.1. Constantes cinéticas aparentes de orden cero en la generación de cloro a diferentes densidades de corriente

J (A m^{-2})	k ($\text{mol m}^{-3} \text{ min}^{-1}$)	R^2
5	$1,18 \cdot 10^{-3}$	0,813
10	$5,90 \cdot 10^{-3}$	0,921
20	$1,91 \cdot 10^{-2}$	0,952
50	$6,89 \cdot 10^{-2}$	0,966

Se puede observar como con el incremento de la densidad de corriente aplicada, aumenta la velocidad de electro-generación de cloro linealmente. A partir del

ajuste de los datos recogidos en la Tabla 4.1. se obtiene la ecuación que describe la dependencia lineal de la velocidad de generación de cloro con la densidad de corriente aplicada:

$$k_{Cl_2}(\text{mol m}^{-3} \text{min}^{-1}) = 0,0015 \cdot J(\text{A m}^{-2}) - 0,0089 \quad (R^2 = 0,995) \quad \text{Ec. 4.6}$$

La Ecuación 4.6, permite describir la velocidad de generación de cloro durante el tratamiento electroquímico de agua de mar, como función de la densidad de corriente aplicada en el rango de 5 A m⁻² a 50 A m⁻².

Concentración de cloruro en el tanque a diferentes densidades de corriente

Debido a que el cloruro presente en el agua de mar es el precursor de la oxidación indirecta del TAN a través del cloro libre electro-generado (Ecuación 4.1), se ha analizado la variación de la concentración de cloruro durante el proceso de electro-oxidación. Para estos experimentos se han utilizado disoluciones modelo de agua de mar con la concentración inicial de cloruro característica al agua de mar (17 Kg Cl⁻ m⁻³).

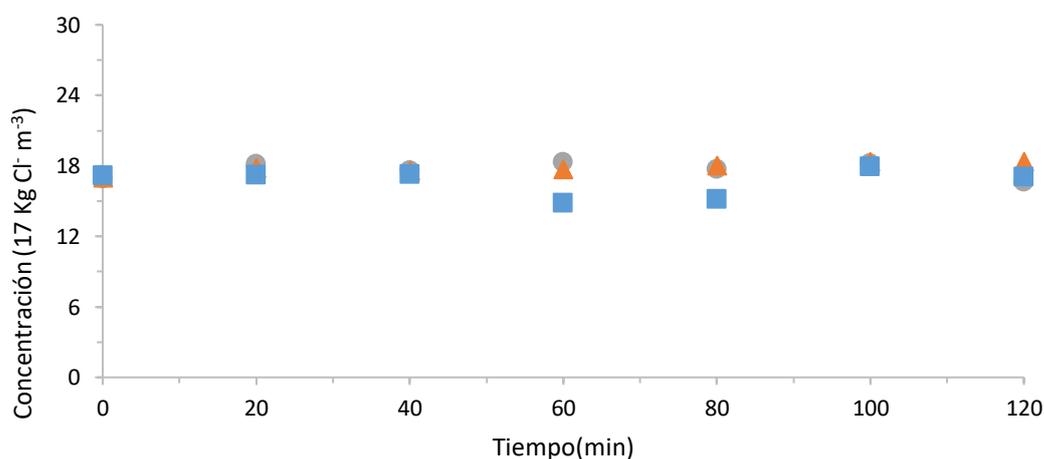


Figura 4.2. Evolución de concentración de ion cloruro en función de la densidad de corriente. [Cl⁻]₀ = 17 Kg Cl⁻ m⁻³. (● 5 A m⁻²; ▲ 10 A m⁻²; ■ 20 A m⁻²).

Se puede observar en la Figura 4.2. que la concentración de cloruro permanece constante durante la electrólisis de disoluciones modelo de agua de mar en las tres densidades de corrientes aplicadas ($J = 5, 10$ y 20 A m^{-2}). De esta forma, se

descarta la posible perturbación en la eficiencia en la electro-generación de cloro debido a la disminución de iones cloruro durante el proceso de electrólisis.

4.1.2. Estudio cinético de la degradación electroquímica de TAN

A continuación, se muestran los resultados relativos a la oxidación de amonio mediante tratamiento electroquímico de disoluciones modelo de agua de mar enriquecidas con amonio.

Durante los experimentos de electro-oxidación se analizó pH, temperatura, conductividad, salinidad, compuestos nitrogenados (amonio, nitrito y nitrato), cloruro, cloro libre y combinado, de acuerdo con los métodos de análisis descritos en el apartado 3.4.

Todos los análisis fueron realizados inmediatamente después de la recogida de la muestra. Excepto en la determinación de los iones minoritarios, para lo que las muestras fueron almacenadas tras añadir el tiosulfato de sodio necesario para eliminar el exceso de cloro libre, antes de analizar las muestras en el cromatógrafo iónico.

Los experimentos de electro-oxidación recogidos en este apartado tienen una duración de dos horas, y tras analizar los datos, ciertos experimentos se repitieron prolongando el tiempo del experimento para hacer un estudio más preciso de la tendencia de evolución de la concentración de amonio.

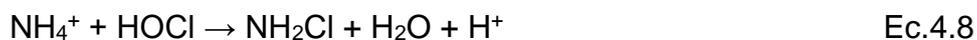
La influencia de la densidad de corriente aplicada en la eliminación de TAN fue estudiada en el rango de 5 A m^{-2} a 20 A m^{-2} con una concentración inicial de amonio de $0,55 \text{ mol NH}_4^+ \text{ m}^{-3}$ ($10 \text{ mg NH}_4^+ \text{ L}^{-1}$). Para una mejor caracterización de la cinética también se estudió el efecto de la concentración inicial de amonio, realizando experimentos, con una densidad de corriente aplicada de 10 A m^{-2} , con concentración inicial de amonio de 0,55; 1,11; 2,22 y 3,33 $\text{mol NH}_4^+ \text{ m}^{-3}$ (10, 20, 40 y 60 $\text{mg NH}_4^+ \text{ L}^{-1}$).

El mecanismo que gobierna la electro-oxidación indirecta de amonio a través de cloro electro-generado se describe en la literatura de manera similar a la cloración al punto de ruptura (también conocida como cloración por *breakpoint*).

Sin embargo, recientemente se ha demostrado que los mecanismos que dominan en la celda electroquímica y en el tanque son diferentes. Uno de los factores más influyentes en la diferencia del mecanismo es la diferencia de pH entre la superficie del ánodo ($\text{pH} < 2$), del cátodo ($\text{pH} > 12$) y de la disolución ($\text{pH} 7-8$) (Gendel y Lahav, 2012). Con respecto a estos avances obtenidos en la bibliografía, durante los experimentos de electro-oxidación, se midió TAN en la salida de la celda electroquímica (facilitando la toma de muestra mediante una válvula) y en el tanque de recirculación, ambos a los mismos tiempos fijados previamente. Los valores de concentración de TAN en ambos puntos de muestreo fueron similares, debido a: i) el pequeño tiempo de residencia, 0,32 segundos, en la celda electroquímica, en comparación con el sistema experimental completo, ii) la diferencia de volumen entre la celda y el tanque de recirculación, $35,2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ (35,2 mL) y $2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ (2 L), respectivamente. Por estas razones, en este trabajo, el proceso de oxidación indirecta de TAN se describe descartando las reacciones que tienen lugar en la celda electroquímica o partes superficiales de los electrodos.

Las reacciones acuosas entre el cloro y el amonio han sido objeto de numerosos estudios, que proporcionan información relevante sobre el mecanismo y velocidad de reacción (Jafvert y Valentine, 1992; Leao, 1981; M.K. Stenstrom, 1984; Morris y Isaac, 1983; Pressley et al., 1972; Saunier y Selleck, 1979). Las principales reacciones que conducen a la formación de derivados de cloro combinado para dar nitrógeno en estado gas se presentan a continuación, donde la concentración de ácido hipocloroso juega un papel decisivo.

El cloro combinado electro-generado reacciona con amonio y compuestos nitrogenados para formar nitrógeno gas (Ec.4.7 y Ec.4.11), a través de reacciones intermedias que implican la formación y conversión de mono, di y tricloramina (Ec.4.8, Ec.4.9 y Ec.4.10 respectivamente), que, en conjunto se denominan "cloro combinado".



En la Figura 4.3 están recogidos los datos experimentales de la evolución de la concentración de amonio en forma adimensional (TAN/TAN_0) en el tanque de alimentación, donde TAN_0 ($\text{mol NH}_4^+ \text{ m}^{-3}$) es la concentración inicial de amonio en los experimentos. La influencia de la densidad de corriente aplicada fue estudiada para $J = 5, 10$ y 20 A m^{-2} , añadiendo inicialmente a disoluciones modelo de agua de mar cloruro de amonio, como fuente de amonio para conseguir la concentración inicial deseada, $0,55 \text{ mol NH}_4^+ \text{ m}^{-3}$ ($10 \text{ mg NH}_4^+ \text{ m}^{-3}$).

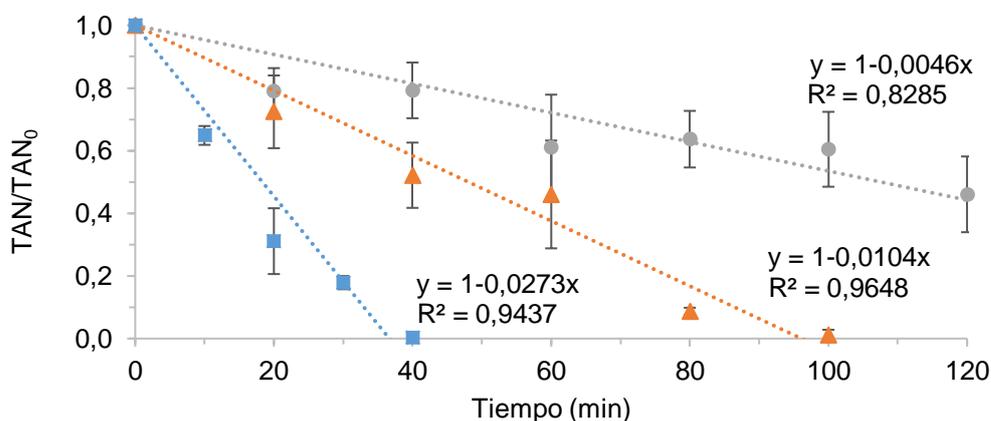


Figura 4.3. Disminución de la concentración de TAN en función de la densidad de corriente. $[\text{TAN}]_0 = 0,60 \pm 0,08 \text{ mol NH}_4^+ \text{ m}^{-3}$ (● 5 A m^{-2} , ▲ 10 A m^{-2} , ■ 20 A m^{-2})

Los datos experimentales recogidos en la Figura 4.3 se han ajustado a una expresión cinética de orden cero, según la siguiente ecuación

$$\frac{dC_{TAN}}{dt} = -k_{TAN} \quad \text{Ec.4.12}$$

Donde k_{TAN} es la constante cinética aparente del proceso ($\text{mol m}^{-3} \text{min}^{-1}$). Como resultado de la integración de la ecuación 4.12, la concentración adimensional de TAN en el tanque de alimentación se describe como sigue

$$\frac{C_{TAN}}{C_{TAN_0}} = 1 - k'_{TAN} \cdot t \quad \text{Ec.4.13}$$

Donde $k'_{TAN}(\text{min}^{-1})$ es la constante del proceso y se define como $k'_{TAN} = k_{TAN}/C_{TAN_0}$. En la Figura 4.4, se representa la constante del proceso de eliminación de amonio (k'_{TAN}) frente a la densidad de corriente aplicada. Como se puede apreciar claramente, los valores de la constante cinética aparente tienen una fuerte dependencia lineal con la densidad de corriente aplicada.

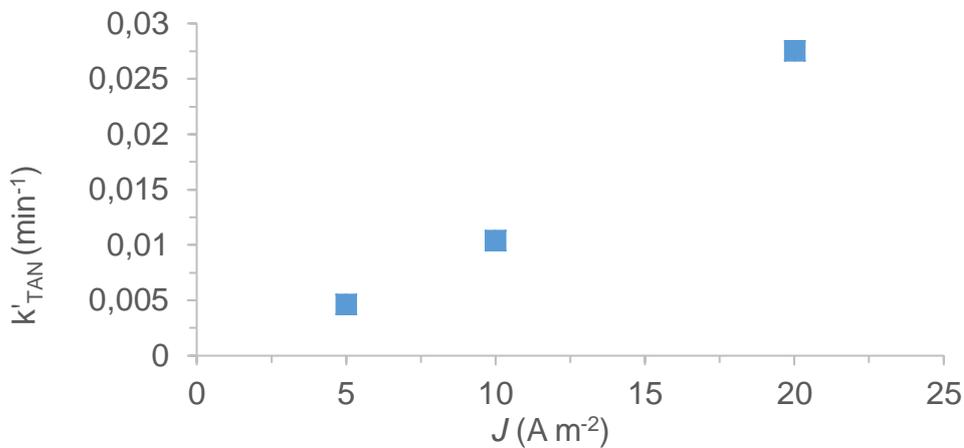


Figura 4.4. Constantes cinéticas de la reacción de orden cero, Ec. 4.13, a diferentes densidades de corriente.

Con los datos recogidos en la Figura 4.4 se realizó el ajuste de la constante del proceso, k'_{TAN} (min^{-1}), con la densidad de corriente aplicada obteniéndose la expresión siguiente (Ec. 4.14):

$$k'_{TAN} = 0,0016 \cdot J(\text{A m}^{-2}) - 0,004 \quad (R^2 = 0,992) \quad \text{Ec. 4.14}$$

Influencia de la concentración inicial de amonio

La figura 4.5 muestra la concentración de amonio en el tanque de alimentación en los experimentos realizados partiendo de diferentes concentraciones de amonio y aplicando la misma densidad de corriente (10 A m^{-2}).

Las concentraciones iniciales de amonio en estos experimentos fueron 0,55; 1,11; 2,22 y 3,33 mol TAN m^{-3} (equivalentes a 10, 20,40 y 60 mg $\text{NH}_4^+ \text{L}^{-1}$). Esta concentración de TAN es mayor que el valor común en los tanques de cría de peces, donde debe ser inferior a 1 mg L^{-1} ; sin embargo, se seleccionaron estos valores para poder desarrollar el estudio de la cinética de eliminación de TAN sin las limitaciones de las técnicas analíticas. Como se observa para los experimentos de 2,22 y 3,33 mol TAN m^{-3} fue necesario prolongar los experimentos para estudiar con más precisión la tendencia de la concentración de amonio.

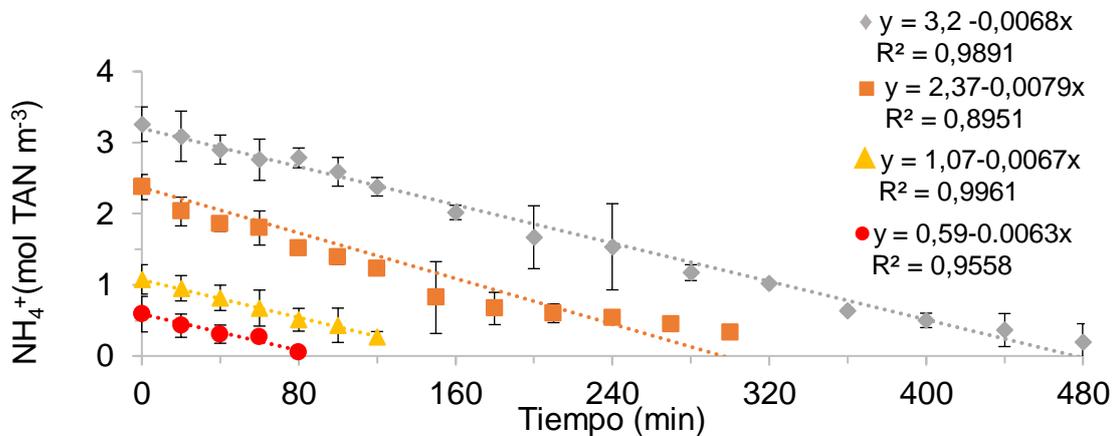


Figura 4.5. Influencia de la concentración inicial de amonio (\bullet $[\text{NH}_4^+]_0 = 0,55 \text{ mol m}^{-3}$; \blacktriangle $[\text{NH}_4^+]_0 = 1,11 \text{ mol m}^{-3}$; \blacksquare $[\text{NH}_4^+]_0 = 2,22 \text{ mol m}^{-3}$; \blacklozenge $[\text{NH}_4^+]_0 = 3,33 \text{ mol m}^{-3}$) en la evolución de la concentración de amonio. $J = 10 \text{ A m}^{-2}$.

La Figura 4.5 muestra que la concentración de amonio disminuye linealmente con el tiempo en el proceso de electro-oxidación para las cuatro concentraciones iniciales diferentes de amonio.

La pequeña desviación en la velocidad de degradación de amonio obtenida a partir de las pendientes de las líneas mostradas en la Figura 4.5 ($\pm 6,84 \cdot 10^{-4}$

mol NH₄⁺ m⁻³ min⁻¹) indica que la constante cinética es independiente de la concentración inicial de amonio.

La Tabla 4.2 recoge los valores de la constante cinética de orden cero de la electro-oxidación de amonio obtenida del ajuste de los datos experimentales, en función de la concentración inicial de amonio y de la densidad de corriente aplicada.

Tabla 4.2. Valores de k_{TAN} y k'_{TAN} (Ec. 4.12 y Ec. 4.13) para la oxidación de TAN a diferentes concentraciones iniciales de amonio y densidad de corriente.

J (A m ⁻²)	[NH ₄ ⁺] ₀ teórica (mol NH ₄ ⁺ m ⁻³)	[NH ₄ ⁺] ₀ experimental (mol NH ₄ ⁺ m ⁻³)	k_{TAN} (mol NH ₄ ⁺ m ⁻³ min ⁻¹)	k'_{TAN} (min ⁻¹)
10	0,55	0,58	$6,37 \cdot 10^{-3}$	$10,84 \cdot 10^{-3}$
10	1,11	1,07	$6,70 \cdot 10^{-3}$	$6,24 \cdot 10^{-3}$
10	2,22	2,36	$7,98 \cdot 10^{-3}$	$3,49 \cdot 10^{-3}$
10	3,33	3,24	$6,87 \cdot 10^{-3}$	$2,09 \cdot 10^{-3}$
Promedio			$6,98 \cdot 10^{-3}$	
5	0,55	0,53	$2,45 \cdot 10^{-3}$	$4,60 \cdot 10^{-3}$
20	0,55	0,70	$18,95 \cdot 10^{-3}$	$29,40 \cdot 10^{-3}$

Variación de pH

Con el objetivo de analizar el comportamiento del pH durante el proceso de electro-oxidación, éste fue continuamente medido en el tanque de alimentación en ausencia de amonio y durante la oxidación indirecta del amonio. En la Figura 4.6 se muestra la evolución del pH durante los experimentos de generación de cloro a partir de disoluciones modelo de agua de mar en ausencia de amonio para cada valor de J aplicado (5, 10 y 20 A m⁻²).

En la Figuras 4.7-4.9 se recogen los datos de la evolución del pH (eje de ordenadas izquierdo) y la concentración de amonio (eje de ordenadas derecho) de los experimentos de electro-oxidación indirecta de amonio, para diferentes densidades de corrientes aplicadas y la misma concentración inicial de amonio, [TAN]₀ = 0,60 ± 0,08 mol NH₄⁺ m⁻³ (10,9 ± 1,5 mg NH₄⁺ L⁻¹).

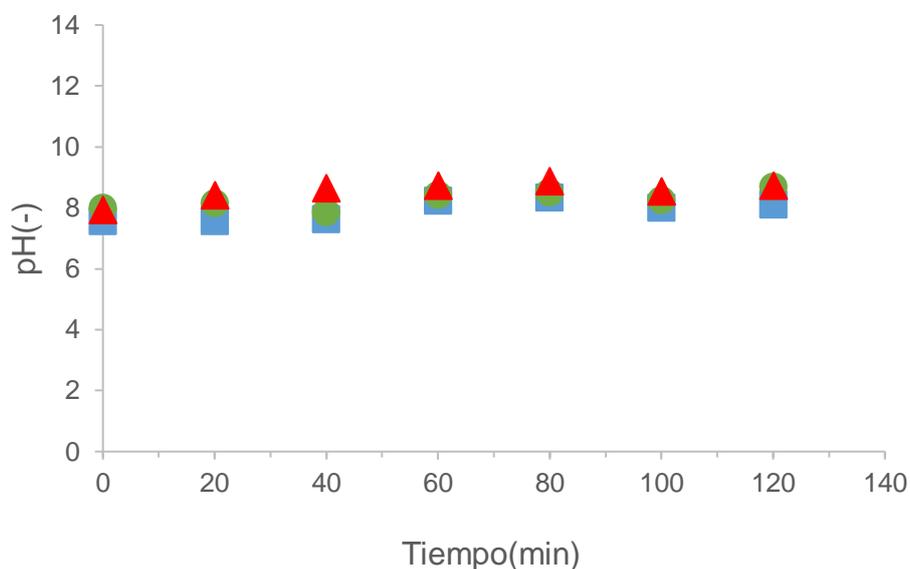


Figura 4.6. Evolución del pH durante experimentos de electro-oxidación de disolución modelo de agua de mar en ausencia de amonio a diferentes densidades de corriente aplicada ($J = \blacksquare 5 \text{ A m}^{-2}$; $\bullet 10 \text{ A m}^{-2}$; $\blacktriangle 20 \text{ A m}^{-2}$).

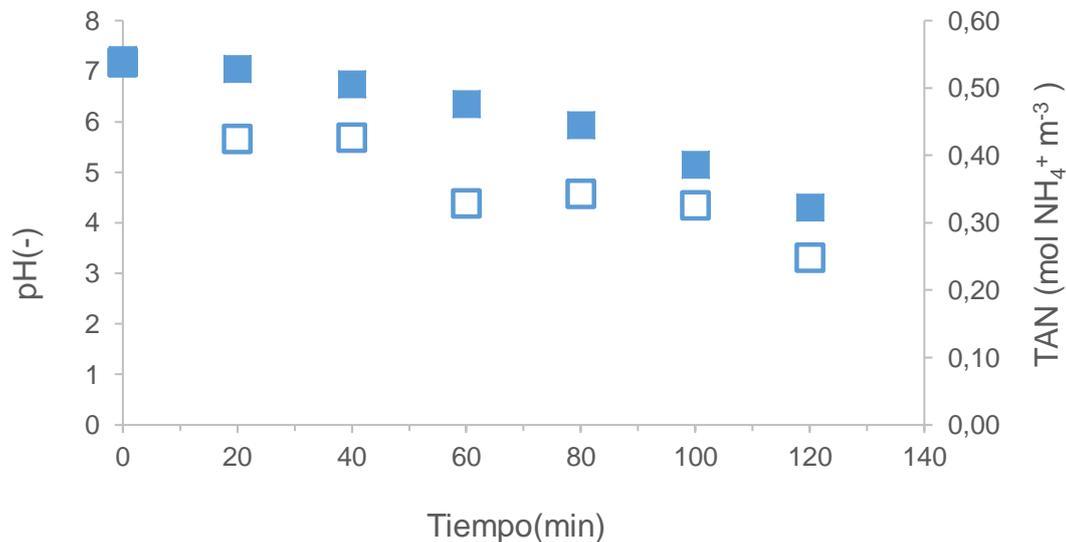


Figura 4.7. Evolución del pH (símbolos rellenos) y amonio (símbolos vacíos) durante experimentos de electro-oxidación ($J = \blacksquare 5 \text{ A m}^{-2}$). $[\text{TAN}]_0 = 0,54 \text{ mol NH}_4^+ \text{ m}^{-3}$.

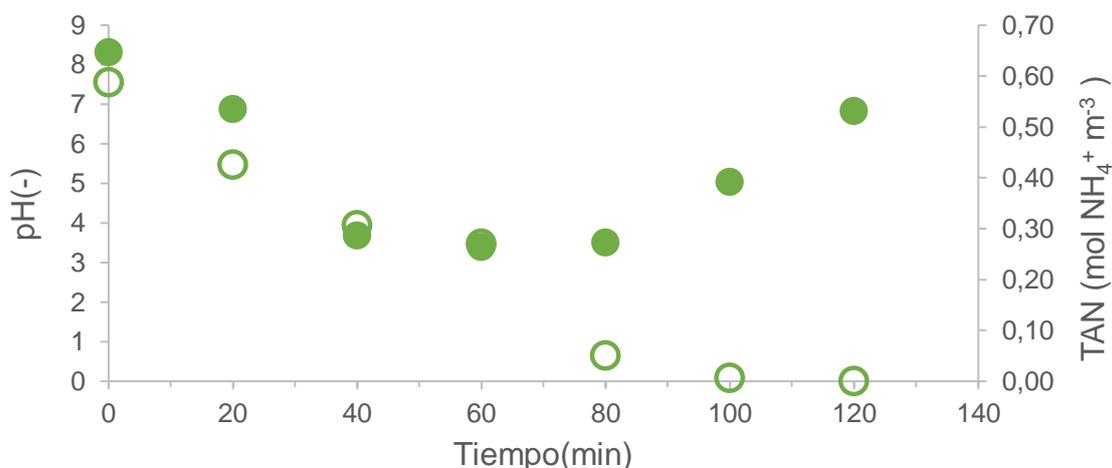


Figura 4.8. Evolución del pH (símbolos rellenos) y amonio (símbolos vacíos) durante experimentos de electro-oxidación ($J = 10 \text{ A m}^{-2}$). $[\text{TAN}]_0 = 0,59 \text{ mol NH}_4^+ \text{ m}^{-3}$.

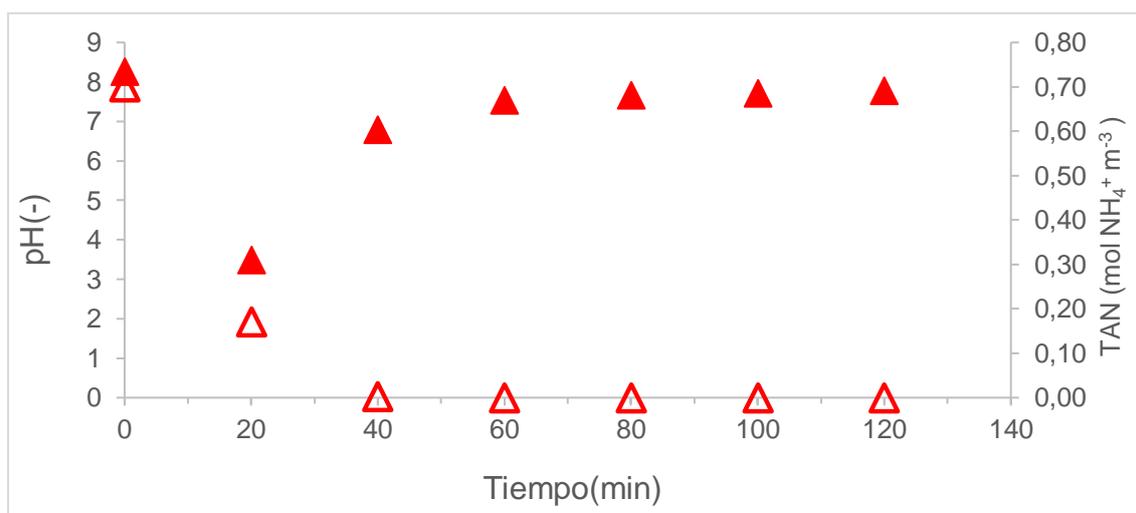


Figura 4.9. Evolución del pH (símbolos rellenos) y amonio (símbolos vacíos) durante experimentos de electro-oxidación ($J = 20 \text{ A m}^{-2}$). $[\text{TAN}]_0 = 0,70 \text{ mol NH}_4^+ \text{ m}^{-3}$.

En la Figura 4.6 se muestra la evolución del pH durante la electro-oxidación a las diferentes densidades de corriente con disoluciones modelo de agua de mar en ausencia de amonio. Se observa que el pH se mantiene en el rango de 7,5 y 7,9 para los diferentes experimentos realizados. Esto se debe a que mientras la reacción de generación de cloro a partir de cloruro en el ánodo tiende a formar protones, acidificando la solución y generando ácido hipocloroso o hipoclorito,

en función del pH ($pK_a=7,49$) (Ec.4.8), en el cátodo se dan reacciones de reducción con aumento del pH (formación de hidrógeno gas y generación de OH^-) con lo que en el seno de la disolución se produce la mezcla compensando los dos valores de pH, que de esta forma se mantiene constante en el tanque de alimentación.

Sin embargo, en presencia de amonio (Figuras 4.7- 4.9), el pH inicial de la disolución está en torno a 7,5 y durante el proceso de electro-oxidación disminuye hasta 3,5 como resultado de la liberación de protones en las reacciones del amonio con el cloro para los diferentes experimentos realizados (Ec.4.7 y 4.8). Una vez que el amonio se ha eliminado por completo, como se observa en la Figura 4.9, al continuar con el experimento hasta alcanzar las dos horas, el pH aumenta de nuevo, alcanzando el valor inicial de 7,5 que corresponde al pH de disoluciones modelo de agua de mar en ausencia de amonio.

Evolución de Cloro combinado

Una variable importante en el proceso de oxidación indirecta de TAN, es la relación cloro y nitrógeno (Cl_2/N), ya que la generación de cloraminas depende de esta variable, y se trata del subproducto más común, tanto en la cloración por “break point” como en el proceso electroquímico. Las diferentes variables de operación, como son la velocidad de generación de cloro, el tiempo de operación, el pH y la temperatura muestran influencia en la formación de estos subproductos (Ding et al., 2016; Lee et al., 2002; Rao et al., 2001).

De hecho, como se observa en la Figura 4.10. durante los experimentos se detectan niveles significativos de cloro combinado; en los mismos experimentos se analizaron nitritos y nitratos, obteniendo muy bajas concentraciones de estos, debido posiblemente a la rápida reducción de estos iones a nitrógeno gas. El cloro combinado se suele expresar como $mg Cl_2/L$, sin embargo, se ha decidido expresarlo en $mol N m^{-3}$ para poder facilitar la comparación del cloro combinado con los moles de nitrógeno amónico total, por ser esta la especie nitrogenada de partida.

Para la conversión del cloro combinado se ha tenido en cuenta el peso molecular del Cl_2 ($70,9 \text{ g mol}^{-1}$) y la equivalencia de un mol de N por cada mol de cloro combinado. Esta equivalencia se debe a que el cloro combinado es el conjunto de tres especies (monocloramina, dicloramina y tricloramina, NH_2Cl , NHCl_2 y NCl_3 , respectivamente) y las tres, tienen en su molécula un solo mol de nitrógeno, por lo que un mol de Cl_2 equivale a un mol de N, independientemente de la especie de cloro combinado de que se trate.

En la figura 4.10 recoge los datos de la evolución del amonio y la del cloro combinado en diferentes experimentos. En el momento en el que el amonio desaparece, las cloraminas también, coincidiendo también con la formación del cloro libre y llegando así al denominado punto de ruptura.

Por lo tanto, tras la realización de estos experimentos se observa que la relación cloro: nitrógeno juega un papel fundamental para poder maximizar la formación de nitrógeno gas en las reacciones de reducción y evitar en lo posible la formación de subproductos no deseados. Por lo que analizando esta variable y aplicando la dosis exacta de cloro libre se puede llegar al punto en el cual no exista amonio ni cloro combinado, siendo el nitrógeno gas el producto mayoritario; para conseguir estas condiciones es necesario determinar el mínimo exceso de cloro libre.

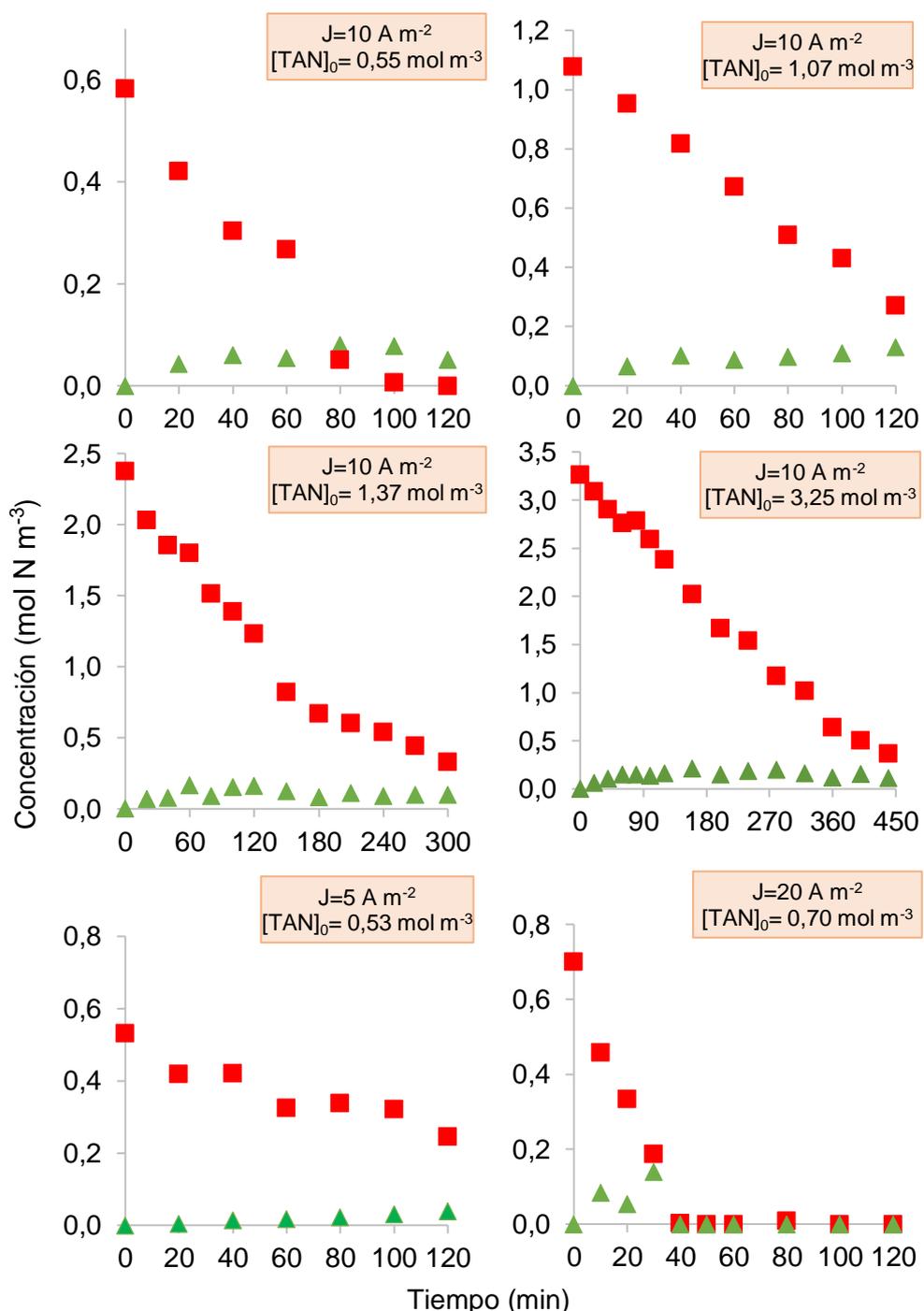


Figura 4.10. Evolución de amonio y cloro combinado en experimentos a diferentes densidades de corriente y concentración de amonio inicial ■ TAN (mol N m⁻³); ▲ Cloro combinado (mol N m⁻³).

Por lo tanto, tras la realización de estos experimentos se observa que la relación Cloro: Nitrógeno juega un papel fundamental para poder maximizar la formación de nitrógeno gas en las reacciones de reducción y evitar en lo posible la formación de subproductos no deseados. Por lo que analizando esta variable y aplicando la dosis exacta de cloro libre se puede llegar al punto en el cual no

exista amonio ni cloro combinado, siendo el nitrógeno gas el producto mayoritario; para conseguir estas condiciones es necesario determinar el mínimo exceso de cloro libre.

4.1.3. Modelado cinético del proceso integrado de oxidación electroquímica de TAN

En este apartado se presenta el modelo cinético que relaciona las reacciones descritas en los sistemas de cloración en el punto de ruptura con la regeneración electroquímica de las aguas marinas en los sistemas acuícolas en recirculación (RAS). El modelo sugerido, estima la concentración de TAN y cloro combinado (cloraminas) durante el proceso indirecto de electro-oxidación de disoluciones que contienen TAN. Proporcionando de esta manera, medios para analizar, predecir y explicar el rendimiento de eliminación de amonio y cloro combinado en el tratamiento de electro-oxidación de aguas en sistemas de acuicultura RAS marina.

El mecanismo de cloración en el punto de ruptura con las reacciones involucradas durante el proceso, ha sido ampliamente estudiado (Jafvert & Valentine, 1992; Laubusch, 1964; J. L. ; Morris & Saguinsin, 1975; Neden et al., 1992; Pressley et al., 1972).

En concordancia con los resultados experimentales previamente reportados sobre la degradación de amonio y generación de cloro combinado (Figura 4.10) y la información recopilada en la bibliografía en relación con los productos formados a través de la oxidación de amonio por cloración (monocloramina, dicloramina y tricloramina), se ha planteado el mecanismo de oxidación indirecta de TAN en el sistema de electro-oxidación.

El modelo describe la relación entre el cloro electro-generado y la cloración al punto de ruptura, que ocurren simultáneamente en el sistema. Para validar la aplicación del modelo al control de calidad del agua de RAS marino, se presentan los resultados simulados con dicho modelo junto a los datos experimentales en la Figura 4.10.

Las ecuaciones cinéticas recogidas en la literatura que tienen lugar entre el amonio y el cloro libre junto con sus respectivas expresiones y valores de las constantes cinéticas se recogen en la Tabla 4.3

Tabla 4.3. Reacciones cinéticas del mecanismo de degradación de amonio por cloración.

	Reacción	Expresión cinética	Constante cinética(25°C)	Referencia
r1	$\text{HOCl} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$	$k_1[\text{HOCl}][\text{NH}_3]$	$1,78 \cdot 10^5 \text{ mM}^{-1} \text{ min}^{-1}$	(Qiang & Adams, 2004)
r2	$\text{NH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCl} + \text{NH}_3$	$k_2[\text{NH}_2\text{Cl}]$	$1,2 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	(Jafvert & Valentine, 1992)
r3	$\text{HOCl} + \text{NH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{NHCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$k_3[\text{HOCl}][\text{NH}_2\text{Cl}]$	$21,18 \text{ mM}^{-1} \text{ min}^{-1}$	(Jafvert & Valentine, 1992)
r4	$\text{NHCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCl} + \text{NH}_2\text{Cl}$	$k_4[\text{NHCl}_2]$	$3,9 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$	(Jafvert & Valentine, 1992)
r5	$\text{NH}_2\text{Cl} + \text{NH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{NHCl}_2 + \text{NH}_3$	$k_5[\text{NH}_2\text{Cl}][\text{NH}_2\text{Cl}][\text{H}^+]$	$4,14 \cdot 10^{-1} \text{ mM}^{-2} \text{ min}^{-1}$	(Trogo & Arey, 2017)
r6	$\text{NHCl}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2\text{Cl} + \text{NH}_2\text{Cl}$	$k_6[\text{NHCl}_2][\text{NH}_3][\text{H}^+]$	$3,66 \text{ mM}^{-2} \text{ min}^{-1}$	(Hand & Margerum, 1983)
r7	$\text{NHCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NOH} + \text{P}^*$	$k_7[\text{NHCl}_2][\text{OH}^-]$	$10,02 \text{ mM}^{-1} \text{ min}^{-1}$	(Jafvert & Valentine, 1992)
r8	$\text{NHCl}_2 + \text{NOH} \rightarrow \text{HOCl} + \text{P}^*$	$k_8[\text{NOH}][\text{NHCl}_2]$	$1,67 \cdot 10^3 \text{ mM}^{-1} \text{ min}^{-1}$	(Jafvert & Valentine, 1992)
r9	$\text{NH}_2\text{Cl} + \text{NOH} \rightarrow \text{P}^*$	$k_9[\text{NOH}][\text{NH}_2\text{Cl}]$	$4,98 \cdot 10^5 \text{ mM}^{-1} \text{ min}^{-1}$	(Jafvert & Valentine, 1992)
r10	$\text{NH}_2\text{Cl} + \text{I}^* \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}^+ + 3\text{Cl}^-$	$k_{10}[\text{I}][\text{NH}_2\text{Cl}]$	$498 \text{ mM}^{-1} \text{ min}^{-1}$	(Leao, 1981)
r11	$\text{NH}_2\text{Cl} + \text{NHCl}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}^+ + 3\text{Cl}^-$	$k_{11}[\text{NH}_2\text{Cl}][\text{NHCl}_2]$	$9,17 \cdot 10^{-4} \text{ mM}^{-1} \text{ min}^{-1}$	(Jafvert & Valentine, 1992)
r12	$\text{HOCl} + \text{NHCl}_2 \rightarrow \text{NCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$k_{12}[\text{HOCl}][\text{NHCl}_2]$	$5,05 \text{ mM}^{-1} \text{ min}^{-1}$	(Jafvert & Valentine, 1992)
r13	$\text{NHCl}_2 + \text{NCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HOCl} + \text{P}^*$	$k_{13}[\text{NHCl}_2][\text{NCl}_3]$	$1,05 \text{ mM}^{-1} \text{ min}^{-1}$	(Jafvert & Valentine, 1992)
r14	$\text{NH}_2\text{Cl} + \text{NCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCl} + \text{P}^*$	$k_{14}[\text{NH}_2\text{Cl}][\text{NCl}_3]$	$3,3 \cdot 10^6 \text{ mM}^{-1} \text{ min}^{-1}$	(Jafvert & Valentine, 1992)
r15	$\text{NHCl}_2 + 2\text{HOCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{P}^*$	$k_{15}[\text{NHCl}_2][\text{HOCl}]$	$13,86 \cdot 10^3 \text{ mM}^{-1} \text{ min}^{-1}$	(Jafvert & Valentine, 1992)
r16	$\text{NCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCl} + \text{NHCl}_2$	$k_{16}[\text{NCl}_3]$	$19,44 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$	(Jafvert & Valentine, 1992)

I=intermedio de autodescomposición de monocloramina no identificado; *P**=Productos, que pueden incluir N_2 , H_2O , Cl^- , H^+ , NO_3^-

A continuación, se hace un breve análisis de las reacciones seleccionadas para representar el mecanismo de degradación de amonio por cloración.

Las principales reacciones de formación de cloraminas (monocloramina, dicloramina y tricloramina) en la Tabla 4.3 son r1, r3 y r12, donde el ácido hipocloroso juega un papel fundamental.

En la reacción r1, la cual fue estudiada por primera vez por Jafvert, et al. en 1992, se propuso una ecuación cinética de segundo orden con un valor de constante cinética de $2,5 \cdot 10^5 \text{ mM}^{-1} \text{ min}^{-1}$ (Jafvert & Valentine, 1992). Más tarde, Qiang y Adams (2004), después de realizar un estudio exhaustivo de esta reacción y determinando la constante de velocidad con espectrofotometría de flujo detenido, obtuvieron un valor de $1,78 \cdot 10^5 \text{ mM}^{-1} \text{ min}^{-1}$ (Qiang & Adams, 2004).

De las tres especies que forman las cloraminas, la dicloramina se genera en las reacciones r3 y en r5 a través de la monocloramina; r5 es una reacción que juega un papel relevante cuando hay exceso de amonio (Hand & Margerum, 1983; Jafvert & Valentine, 1992; Wooschlager, 2000).

Grastrom (Granstrom, 1954) estudió por primera vez la velocidad de formación de dicloramina a través de monocloramina, describiendo la velocidad de reacción mediante una expresión de dos términos:

$$\frac{d[\text{NHCl}_2]}{dt} = k_1 \cdot [\text{NH}_2\text{Cl}] + k_2 \cdot [\text{NH}_2\text{Cl}]^2 \quad \text{Ec. 4.15}$$

donde el término de primer orden de la Ec.4.15 corresponde a la hidrólisis de monocloramina (r4) y el término de segundo orden corresponde a r5, hipotetizando que r5 era una reacción catalizada en medio ácido. Por lo que (Jafvert & Valentine, 1987) propusieron una expresión para la constante cinética que dependía de la concentración de H⁺ y otros iones presentes en la disolución. Más tarde, los mismos autores Jafvert y Valentine (Jafvert & Valentine, 1992) publicaron que en el trabajo anterior se estudiaron ambas reacciones (r4 y r5) juntas; sin embargo la hidrólisis de monocloramina no es lo suficientemente rápida como para competir con la desprotonación de la monocloramina, por lo que estos autores estudiaron ambas reacciones (r4 y r5 en la Tabla 4.3) por separado, recalculando la constante de reacción de segundo orden, k_2 en la ecuación (Ec. 4.15). Más recientemente, Trogolo y Arey (Trogolo & Arey, 2017) estudiaron la reacción r5 teniendo en cuenta la influencia del pH y reportaron un valor de la constante cinética de $4,14 \cdot 10^{-1} \text{ mM}^{-2}\text{min}^{-1}$.

Las reacciones r10, r11, r13 y r14, ocurren cuando el cloro combinado está presente como mono, di y triclororamina. Después, comienza el proceso de descomposición de cloraminas, donde las tres cloraminas reaccionan entre ellas, y forman productos como N₂, H₂O, Cl⁻, H⁺, NO₃⁻. Entre estas sustancias, el nitrógeno se detectó experimentalmente como el producto principal (Pressley et al., 1972).

La reacción r10 representa la reacción de monocloramina con un intermedio no identificado (definido como I* en la Tabla 4.3). Diversos investigadores han considerado esta reacción y han definido I*, como un intermedio de autodescomposición de monocloramina no identificado, que forma productos finales (principalmente N₂) (Wahman & Speitel, 2012; Zhang et al., 2018).

La constante cinética de r10 fue propuesta en primer lugar por Leao en 1981, quien desarrolló un modelo centrado en las reacciones del cloro combinado (Leao, 1981), eligiendo nitroxilo (NOH) como el elemento clave en la desaparición de la dicloramina. Una vez que se genera nitroxilo durante el proceso de cloración de amonio, reacciona con cloro libre y cloraminas para formar los productos finales N₂, H₂O, Cl⁻, H⁺, NO₃⁻ (reacciones r8 y r9).

El primer estudio sobre la generación de nitroxilo en la reacción r7 fue realizado por Weil y Morris en 1949, quienes estudiaron la interacción entre el cloro y el amonio en disoluciones acuosas y determinaron la velocidad de formación de cloraminas en una gran variedad de condiciones experimentales (Weil & Morris, 1949). Posteriormente, otros autores (Jafvert & Valentine, 1992) han agregado esta reacción (r7) al modelo de cloración en el punto de ruptura, considerando la cantidad mínima de generación de NOH.

Implementación del modelo

A continuación, se presenta la implantación del modelo, en el que se incluye:

- Expresiones cinéticas obtenidas tras el estudio bibliográfico (Tabla 4.3). Estas expresiones permiten calcular la concentración de diferentes sustancias durante el proceso de degradación de amonio, siendo el subproducto mayoritario las cloraminas.
- Expresiones cinéticas estimadas valiéndose de los experimentos de electro-generación de cloro (Figura 4.1). Estas expresiones cinéticas permiten calcular la velocidad de generación de cloro en la celda de electro-oxidación. Para obtener estas expresiones cinéticas, se ha

recurrido a la herramienta de estimación del software Aspen Custom Modeler V10s.

El objetivo del modelo propuesto es describir el cambio en la concentración de TAN y cloro combinado en función de las diferentes variables de operación durante el tratamiento electroquímico (por ejemplo, densidad de corriente aplicada y concentración inicial del contaminante).

Este modelo divide el proceso electroquímico en dos zonas principales: tanque de alimentación (en Figura 3.2, componente a) y celda electroquímica (en Figura 3.2, componente c). Cuando se han integrado los balances de masa, se han hecho los siguientes supuestos:

- La concentración de cualquier especie en la salida de la celda electroquímica y en la entrada del tanque de alimentación es la misma, lo que resulta en las siguientes ecuaciones adicionales para cualquier especie:

$$C_{\text{salida celda}} = C_{\text{entrada tanque}} = C_1 \quad \text{Ec. 4.16}$$

$$C_{\text{salida tanque}} = C_{\text{entrada celda}} = C_2 \quad \text{Ec. 4.17}$$

- Mezcla uniforme en la celda y en el tanque de alimentación: las reacciones de cloración recogidas en la Tabla 4.3. tienen lugar en ambas zonas de forma homogénea.
- En el ajuste de datos experimentales al modelo cinético, la concentración de I* (especie de autodescomposición de monocloramina no identificada) durante el proceso de electro-oxidación ha sido calculada, siendo $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol m}^{-3}$.
- Se ha establecido un pH promedio de 4,5 durante el proceso de electro-oxidación de TAN: La electro-oxidación de TAN da como resultado un

aumento de la acidez en la disolución, y una disminución del pH, (corroborado experimentalmente en las Figuras 4.7- 4.9).

Para describir la cinética del proceso indirecto de electro-oxidación de TAN, se ha planteado el balance de masa para las siguientes sustancias involucradas en el proceso de degradación de amonio: NH_4^+ , HOCl, NH_2Cl , NHCl_2 , NCl_3 , NOH, NO_3^- . Teniendo en cuenta sus respectivas expresiones cinéticas (Tabla 4.3), el balance de masa para cada especie se desarrolla de la siguiente manera:

En la celda electroquímica, el balance de masa descrito en la Ec.4.18, donde y es a la especie a la que se plantea el balance (NH_4^+ , HOCl, NH_2Cl , NHCl_2 , NCl_3 , NOH, NO_3^-). Con cada especie se incluye las expresiones cinéticas características en las que la sustancia está involucrada,

$$V_{\text{celda}} \cdot \frac{dC_{1y}}{dt} = Q_R \cdot C_{2y} - Q_R \cdot C_{1y} + \sum_{r1}^{r16} V_{\text{celda}} \cdot r_x \quad \text{Ec. 4.18}$$

En el tanque de alimentación, el balance de masa descrito en la Ec.4.19, donde y es a la especie a la que se plantea el balance (NH_4^+ , HOCl, NH_2Cl , NHCl_2 , NCl_3 , NOH, NO_3^-). Con cada especie se incluye las expresiones cinéticas características en las que la sustancia está involucrada,

$$V_{\text{tanque}} \cdot \frac{dC_{2y}}{dt} = Q_R \cdot C_{1y} - Q_R \cdot C_{2y} + \sum_{r1}^{r16} V_{\text{tanque}} \cdot r_x \quad \text{Ec. 4.19}$$

En las ecuaciones 4.18 y 4.19 V_{celda} y V_{tanque} son el volumen (m^3) de la celda electroquímica y del tanque de alimentación respectivamente, C_y es la concentración molar (mol m^{-3}) de la especie y , Q_R es el caudal volumétrico de recirculación ($\text{m}^3 \text{min}^{-1}$) y r_x es la expresión de velocidad ($\text{mol m}^{-3}\text{min}^{-1}$) de una reacción concreta, donde un valor positivo se refiere a generación y un valor negativo a desaparición. El tercer término en ambos balances de masa se refiere a la suma de todas las expresiones cinéticas donde está involucrada la especie considerada.

Como se ha comentado anteriormente, el modelo matemático está constituido por los balances de masa a las especies TAN, HOCl, NH₂Cl, NHCl₂, NCl₃, NOH, NO₃⁻ en el tanque de alimentación y la celda electroquímica (Ec. 4.18 y Ec. 4.19), con las ecuaciones adicionales (Ec. 4.16 y Ec. 4.17), que indican que cualquier especie mantiene la misma concentración en la salida de la celda electroquímica y en la entrada del tanque de alimentación.

Cuando las ecuaciones 4.18 y 4.19 se aplican para cloro libre (HOCl), es necesario añadir la reacción cinética de electro-generación de cloro, que ocurre únicamente en la celda electroquímica. Para obtener la constante específica de generación de cloro en la celda, definida como k_{HOCl} , se desarrolló previamente un modelo matemático, el cual describe la generación de ácido hipocloroso en ausencia de amonio durante la electrólisis de agua de mar. La cinética de electro-generación de cloro se consideró de orden cero, (Ec. 4.4). En este modelo matemático el balance de masa para el ácido hipocloroso se desarrolla de la siguiente manera:

Celda de electroquímica

$$V_{\text{celda}} \cdot \frac{dC_{1HOCl}}{dt} = Q_R \cdot C_{2HOCl} - Q_R \cdot C_{1HOCl} + V_{\text{celda}} \cdot k_{HOCl} \quad \text{Ec. 4.20}$$

Tanque de alimentación

$$V_{\text{tanque}} \cdot \frac{dC_{2HOCl}}{dt} = Q_R \cdot C_{1HOCl} - Q_R \cdot C_{2HOCl} \quad \text{Ec. 4.21}$$

Para estimar la generación de cloro (k_{HOCl}) con una constante cinética propia de la celda electroquímica, se utilizó la herramienta de estimación de Aspen Custom modeler V10s con los datos experimentales obtenidos en la electro-generación de cloro a diferentes densidades de corriente aplicada (sección 4.1.1). El algoritmo de estimación empleado se basa en el método de regresión de mínimos cuadrados ponderados, como se indica en la ecuación 4.22

$$\min \left\{ \sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^I (y_{\text{exp},i} - y_i)^2 \right\} \quad \text{Ec. 4.22}$$

Donde $y_{exp,i}$ (mol m^{-3}) es la concentración de cloro experimental, obtenida de los experimentos de electro-generación de cloro en ausencia de TAN (Figura 4.1), y_i (mol m^{-3}) es la concentración calculada en el modelo, N es el número de experimentos que se han llevado a cabo a la misma densidad de corriente.

Por lo tanto, con la herramienta de estimación de Aspen y el modelo descrito (Ec.16, Ec.17, Ec.20 y Ec.21) se han estimado las constantes de electro-generación de cloro en la celda, con los valores de k_{HOCl} , siendo 0,0688; 0,3428 y 1,11 $\text{mol m}^{-3} \text{min}^{-1}$ para 5, 10 y 20 A m^{-2} respectivamente.

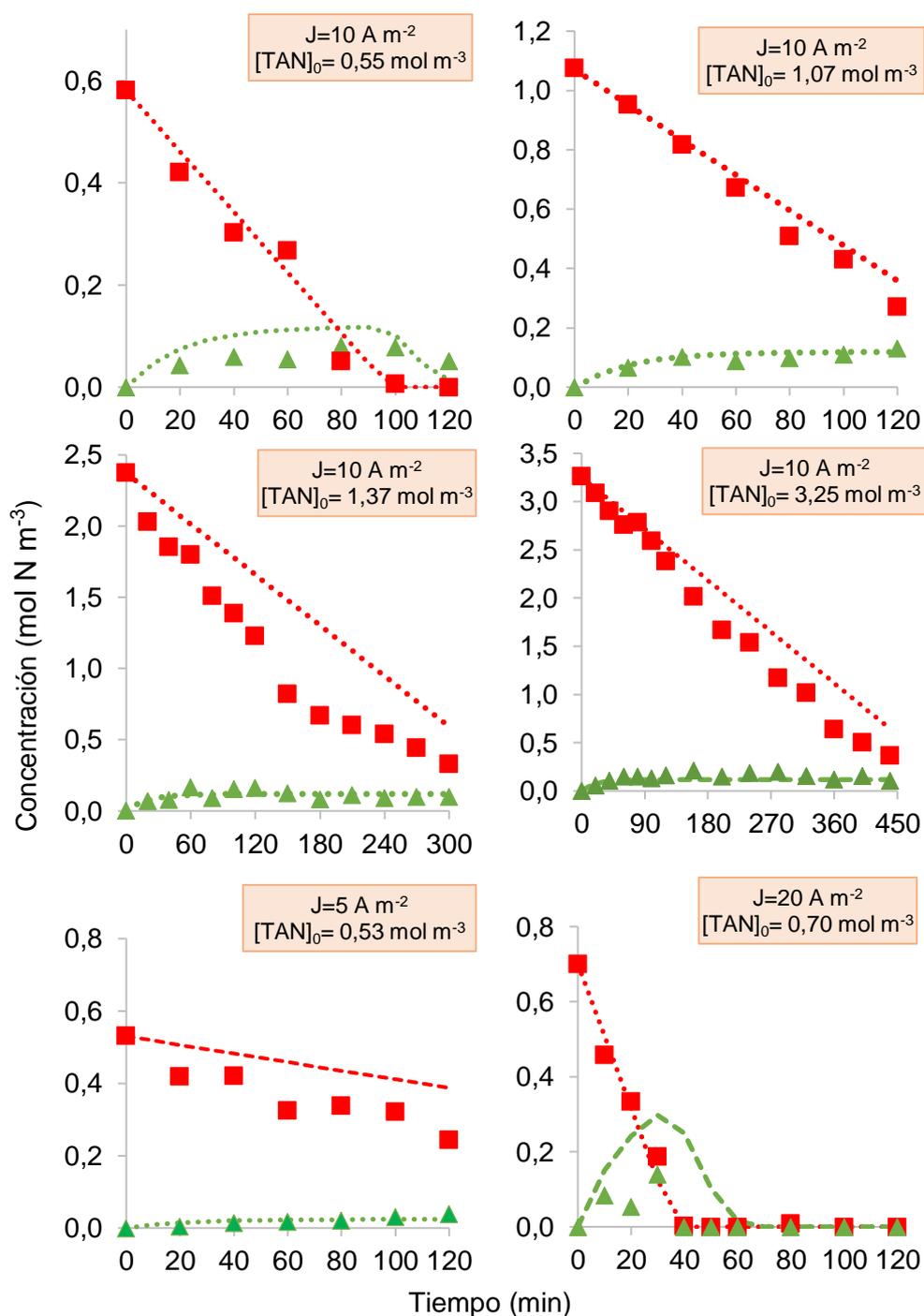


Figura 4.11. Evolución de amonio y cloro combinado en experimentos a diferentes densidades de corriente y concentración de amonio inicial ■ TAN (mol N m⁻³) ▲ Cloro combinado (mol N m⁻³)

En la Figura 4.11 se observa una correlación satisfactoria entre los resultados del modelo y los experimentales, tanto en la variación de concentración de amonio como en la de cloro combinado durante el proceso de electro-oxidación. Mediante el modelo presentado se ha conseguido relacionar el mecanismo de

electro-generación de cloro con el mecanismo de oxidación indirecta de amonio mediante el cloro libre formado.

Por lo tanto, se puede concluir que el modelo matemático que considera la influencia de la densidad de corriente y de la concentración inicial de TAN, es una herramienta muy útil para el diseño y la optimización de la eliminación de TAN a través de la oxidación con el cloro libre generado mediante electro oxidación.

4.2. Evaluación del proceso de oxidación de amonio en dos etapas.

En el apartado anterior en el que se ha realizado el estudio cinético detallado de la oxidación de TAN en una celda electroquímica con generación simultánea de cloro libre se ha visto que la velocidad global del proceso está limitada por la velocidad de electro-generación de cloro, con una fuerte dependencia de la densidad de corriente aplicada. Con este resultado la concepción de un proceso a gran escala implicaría el sobredimensionamiento de la celda electroquímica para llevar a cabo la regeneración del agua RAS. Este escenario constituye la motivación del desacoplamiento de las etapas de generación de cloro y de oxidación de TAN.

En este apartado se presentan los resultados obtenidos trabajando con el sistema en modo continuo en dos etapas (descrito en el apartado 3.1.2). Este sistema experimental consiste en una parte destinada a la electro-generación de cloro a partir de agua de mar (T1 y celda electroquímica), y otra parte que consiste en el tanque de cloración en el punto de ruptura (T2), destinada a oxidar el amonio contenido en la corriente a tratar.

Los experimentos se llevaron a cabo con el fin de evaluar la eliminación de TAN en la configuración alternativa al proceso en discontinuo. Además de la eliminación total de amonio el segundo objetivo consistió en evaluar y minimizar el caudal de la corriente de entrada de cloro al tanque de cloración. Como referencia en la evaluación de esta variable se ha considerado la situación industrial de la acuicultura RAS; en líneas generales los procesos RAS funcionan

con una reposición de agua que oscila entre un 5 y un 10% del caudal de agua tratado; la idea que se persigue es utilizar esta corriente de reposición para la generación del cloro necesario antes de su contacto en el tanque de cloración con el agua a regenerar.

Con el fin de alcanzar ambos objetivos, se han realizado dos grupos de experimentos en continuo en los que se analiza la influencia de: i) la relación del flujo molar de entrada cloro: nitrógeno al tanque de cloración e, ii) el caudal volumétrico de cloro introducido en el tanque de cloración (Q_1), modificando también la concentración de cloro con el fin de mantener el mismo caudal molar de cloro. Las condiciones experimentales y resultados para todos los experimentos realizados se recogen en la Tabla 4.4.

Por último, se ha desarrollado un modelo matemático que integra la cinética de electro-generación de cloro (descrita en el apartado 3.1.1), con los balances de materia al tanque de cloración en el punto de ruptura, que describe con éxito la influencia de la relación de flujo molar de cloro a amonio, $Q_1 C_{1, Cl_2} / Q_2 C_{2, TAN}$ en la eliminación de TAN.

Para una explicación más detallada de los resultados experimentales y simulados obtenidos, en la Figura 4.12 se recoge la nomenclatura para cada variable analizada.

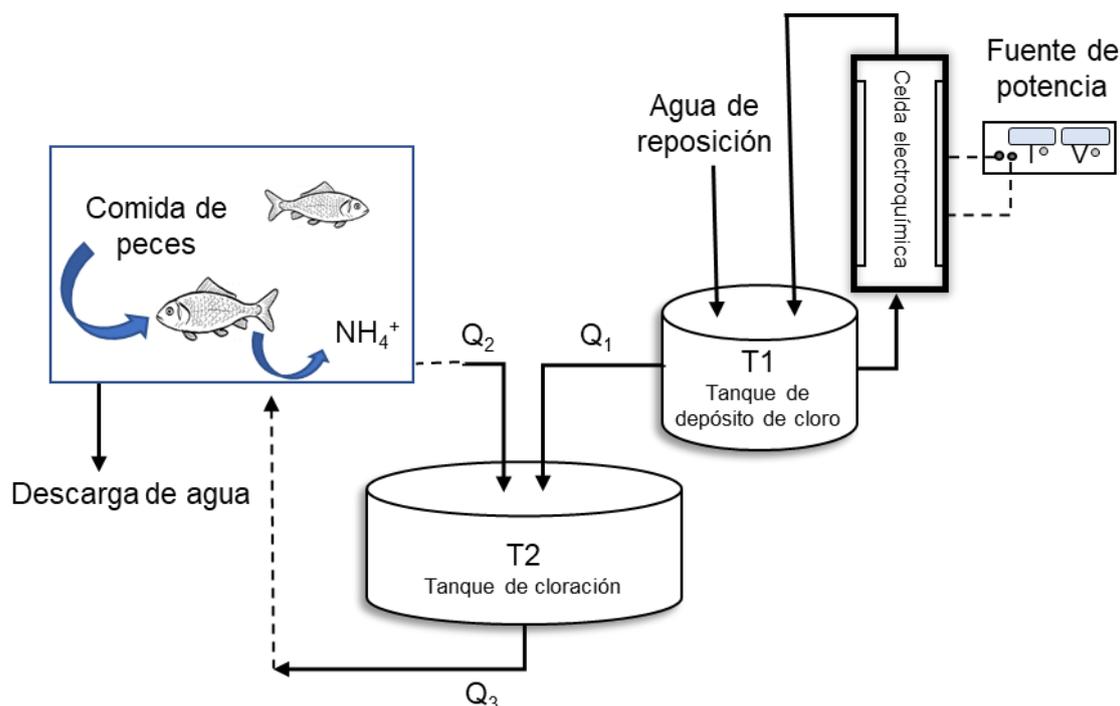


Figura 4.12. Diagrama esquemático de electro-generación de cloro y cloración en el punto de ruptura; T1. Tanque de depósito de cloro; T2. Tanque de cloración de TAN. El estanque de peces y la línea discontinua se presentan para guiar al lector sobre la conexión propuesta al sistema RAS.

C_{1, Cl_2} es la concentración de cloro libre ($\text{mol Cl}_2 \text{ m}^{-3}$) en la corriente de entrada Q_1 que fluye desde el tanque de electro-generación (T1) al tanque de cloración (T2), y $C_{2, TAN}$ es la concentración de amonio (mol N m^{-3}) en la corriente Q_2 . Por lo tanto, $Q_1 C_{1, Cl_2} / Q_2 C_{2, TAN}$, es la relación del flujo molar de entrada de cloro libre a TAN en tanque de cloración (T2). El amonio y el cloro residual en la corriente de salida Q_3 , se analizaron continuamente. El balance de materia al HOCl en el tanque de electro-cloración (T1), que opera en modo continuo a una concentración constante de cloro, viene dado por la ecuación 4.23

$$C_{1, Cl_2} \cdot Q_1 = k_{Cl_2} \cdot V^{T1} \quad \text{Ec. 4.23}$$

T1 recibe continuamente agua de mar mientras que una corriente rica en cloro (Q_1) sale del tanque, ambas con el mismo caudal, teniendo en cuenta que la concentración de cloro en T1 puede modificarse variando la densidad de corriente aplicada (J), la operación permite mantener constante la concentración

de cloro y el volumen de electrolito tratado en el tanque de cloro. La constante cinética aparente de la electro-generación de cloro (k_{Cl_2}) descrita en el apartado 4.1.1, se utilizó para calcular la densidad de corriente (J) que se necesita para lograr la concentración de cloro libre deseada C_{1,Cl_2} en la corriente de salida del tanque (T1).

El cloro generado, Cl_2 , al hidrolizarse, como se indicó en la ecuación 4.2, reacciona como HOCl en el tanque de cloración (T2). Para el balance de materia al amonio en el modelo matemático se ha simplificado el mecanismo de electro-oxidación indirecta de TAN con la reacción global (Ec. 4.7) de ambos compuestos, describiendo el sistema con la reacción global de oxidación de TAN.

Para describir la cinética implicada en la reacción global correspondiente a la oxidación indirecta del TAN mediante cloro libre (HOCl/OCl⁻) se ha empleado una cinética de segundo orden reportada por Qiang et al. ($k_{appTAN} = 780 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$). En su estudio los autores examinan la velocidad de esta reacción global (Ec.4.7) y los posibles mecanismos dependiendo de la temperatura y pH; los autores reportan valores de las constantes de velocidad para cada caso (Qiang & Adams, 2004).

Para estimar la eliminación de amonio en el tanque de cloración (T2), se utilizó el programa de simulación Aspen Custom Modeler V10s (Aspentech). A continuación, se presentan las ecuaciones del modelo propuesto.

Balance de masa al TAN en T2:

$$C_{2,TAN} \cdot Q_2 = C_{3,TAN} \cdot Q_3 + V^{T2} k_{appTAN} C_{3,TAN} C_{3,HOCl} \quad \text{Ec. 4.24}$$

Balance de masa al Cloro en T2:

$$C_{1,HOCl} \cdot Q_1 = C_{3,HOCl} \cdot Q_3 + V^{T2} \frac{3}{2} k_{appTAN} C_{3,TAN} C_{3,HOCl} \quad \text{Ec. 4.25}$$

El volumen del tanque de cloración (T2) es 10^{-3} m^3 (1 L) ya que mediante una salida por rebosadero se asegura volumen constante en (T2). La relación del flujo molar de entrada en el tanque de cloración (T2) se describe como:

$$\text{Relación del flujo molar de entrada} = \frac{Q_1 C_{1, \text{Cl}_2}}{Q_2 C_{2, \text{TAN}}} \quad \text{Ec. 4.26}$$

Las ecuaciones adicionales del modelo se describen de la siguiente manera:

$$Q_1 + Q_2 = Q_3 \quad \text{Ec. 4.27}$$

$$C_{1, \text{HOCl}} = C_{1, \text{Cl}_2} \quad \text{Ec. 4.28}$$

$$C_{3, \text{HOCl}} = C_{3, \text{Cl}_2} \quad \text{Ec. 4.29}$$

En el conjunto anterior de ecuaciones, C es la concentración molar (mol m^{-3}), Q es el caudal volumétrico ($\text{m}^3 \text{ min}^{-1}$), V^{T1} y V^{T2} son el volumen (m^3) del tanque de reserva de cloro y el tanque de cloración, respectivamente.

Tabla 4.4. Experimentos en continuo de electro-generación de cloro y cloración de amonio. Condiciones experimentales en negrita, y resultados. En todos los experimentos $[\text{TAN}]_0 = 0,55 \text{ mol m}^{-3}$, $Q_2 = 0,23 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$, el caudal másico de TAN en Q_2 es $0,12 \cdot 10^{-3} \text{ mol TAN min}^{-1}$.

Exp.#	Densidad de corriente aplicada J A m^{-2}	Variables de entrada en el tanque de cloración (T2)			Salida del tanque de cloración			
		Relación del flujo molar $\frac{Q_1 C_{1, \text{Cl}_2}}{Q_2 C_{2, \text{TAN}}}$	$[\text{Cl}_2, \text{libre}]$ mol m^{-3}	Q_1 / Q_2 %	Resultados experimentales		Resultados de la simulación	
				$[\text{Cl}_2, \text{libre}]$ mol m^{-3}	$[\text{Cl}_2, \text{comb}]$ mol m^{-3}	Eliminación TAN %	Eliminación TAN %	
Exp.1	16,7	0,37	0,68	30	0,03	0,16	27,27	43,63
Exp.2	33,4	0,9	1,64	30	0,04	<L.D.	>99,00	70,90
Exp.3	33,7	1,3	10,35	7	0,01	<L.D.	>99,00	89,09
Exp.4	64,1	1,72	3,2	30	0,34	<L.D.	>99,00	99,76
Exp.2	33,4	0,9	1,64	30	0,04	<L.D.	>99,00	70,90
Exp.5	33,4	0,9	4,95	10	0,01	<L.D.	>99,00	63,63

Los experimentos 1-4 tuvieron como objetivo estudiar el efecto de aumentar la relación del flujo molar de entrada Cloro/TAN en el tanque de cloración (T2). Con ese fin, la densidad de corriente aplicada en la parte del proceso de electrogeneración de cloro, se incrementó como se muestra en la Tabla 4.4. Como resultado, la concentración de entrada de cloro activo $[Cl_2, libre]$ al tanque (T2) aumentó también.

Con la dosis más baja de cloro en la entrada del tanque de cloración (Exp. 1), la eliminación de amonio en el tanque de cloración (T2) fue demasiado baja, es decir, solo se eliminó el 27% de la concentración inicial de amonio. Al mismo tiempo, el cloro activo residual estuvo presente principalmente como cloro combinado. En los experimentos 2-4, los resultados experimentales fueron muy satisfactorios ya que el TAN se eliminó por completo para una relación del flujo molar de entrada cloro/TAN $\geq 0,9$, al mismo tiempo que no se detectó cloro combinado en la salida del tanque. Las variables de operación del experimento 2, se pueden seleccionar entonces como condiciones óptimas, en el intervalo estudiado, en base a la eliminación completa de amonio. El objetivo de los experimentos 2 y 5, fue analizar el efecto de disminuir el caudal volumétrico de entrada manteniendo la relación de flujo molar de entrada óptima propuesta en el primer grupo de experimentos. El objetivo es tratar el mismo caudal volumétrico de la corriente de amonio y disminuir el caudal de cloro, para en un futuro cambio de escala, minimizar el coste de bombeo en la parte del proceso de generación de cloro.

Mientras que en el experimento 2, el caudal volumétrico Q_1 es el 30% del valor del caudal de la corriente con amonio a tratar ($Q_1/Q_2 = 0,30$), en el experimento 5 se ha reducido el caudal de Q_1 a un 10% del caudal de amonio a tratar ($Q_1/Q_2 = 0,10$). Se puede observar en la Tabla 4.4, que en ambos casos se eliminó completamente el amonio y no se detectó cloro combinado.

Los resultados simulados con los balances de materia y demás ecuaciones que componen el modelo propuesto, mostraron una tendencia positiva con las variables investigadas, pero subestimaron la eliminación de TAN. Esto se atribuye a la simplificación realizada en la cinética de la oxidación de amonio,

que será objeto de investigaciones adicionales; hay que destacar que en este modelo se ha utilizado la constante cinética reportada en la bibliografía en un medio de características diferentes a las de esta tesis. En este trabajo el cloro añadido procede de una corriente de agua de mar que ha sido tratada electroquímicamente posibilitando la formación de un medio altamente oxidante.

4.3. Análisis energético de los procesos descritos

Los tratamientos electroquímicos necesitan suministro de energía para llevar a cabo las reacciones de oxidación/reducción. En ambos procesos a escala laboratorio, la generación de cloro libre para la oxidación de amonio es el paso más importante en términos de consumo de energía. Por lo que se ha evaluado la demanda de energía de las dos configuraciones de proceso propuestas, realizando un estudio comparativo del consumo energético de ambas.

El consumo energético específico, también llamado por sus siglas en inglés SEC (Specific Energy Consumption), es un parámetro estándar útil que permite comparar la demanda de energía de diversos procesos. En este trabajo mediante este parámetro se relaciona la energía consumida en cada proceso, con la cantidad de amonio eliminado ($\text{kWh Kg}^{-1} \text{NH}_4^+$).

De esta forma, se pudo estimar el coste asociado al consumo eléctrico requerido por la oxidación electroquímica del amonio presente en el agua. A fin de simplificar la comparación, para el cálculo de la intensidad energética se ha aplicado en ambos enfoques la misma densidad de corriente y concentración de amonio, $33,4 \text{ A m}^{-2}$ y $10 \cdot 10^{-3} \text{ Kg m}^{-3}$ de NH_4^+ (10 mg L^{-1}), respectivamente.

El valor de la densidad de corriente seleccionado para el estudio de consumo energético es con el que se ha conseguido cumplir los dos objetivos propuestos en la alternativa del proceso en continuo: total eliminación de amonio y agua de reposición, Q_1 , igual a un 10% ($Q_1/Q_2 = 0,10$) del caudal de amonio a tratar (Experimento 5, Tabla 4.4). Sin embargo, en el sistema en discontinuo, para alcanzar la total eliminación de amonio con la densidad de corriente seleccionada

se ha calculado el tiempo necesario para la total eliminación de amonio, mediante el estudio cinético de la degradación electroquímica de TAN presentada en el apartado 4.1.2.

A continuación, se explica detalladamente el cálculo del consumo energético específico (SEC) de cada proceso.

Consumo específico de energía en el proceso de una etapa: electro-oxidación de TAN en modo discontinuo

El consumo energético del proceso en una etapa fue calculado según la siguiente expresión:

$$SEC = \frac{kW \cdot t}{[NH_4]_0 \cdot V} \quad \text{Ec. 4.30}$$

Donde SEC es el consumo energético específico ($kWh \text{ Kg}^{-1}$ de NH_4^+). kW es la potencia eléctrica, obtenida por el producto del voltaje durante la electrolisis (V) y la corriente aplicada (A), t es el tiempo de electrólisis necesario para la eliminación superior al 99% de TAN (h), V es el volumen de aguas residuales tratadas (m^3) y $[NH_4^+]_0$ es la concentración inicial de amonio ($Kg \text{ m}^{-3}$).

Como se ha mencionado anteriormente la densidad de corriente aplicada seleccionada fue $33,4 \text{ A m}^{-2}$. En estas condiciones, la potencia eléctrica fue $1,68 \cdot 10^{-3} \text{ kW}$, el volumen de agua tratada 10^{-3} m^{-3} (1L), y el tiempo necesario para la eliminación completa de amonio con una concentración inicial de $10 \cdot 10^{-3} \text{ Kg m}^{-3}$ de NH_4^+ fue de 9,60 minutos ($1,6 \cdot 10^{-1} \text{ h}$), lo que condujo a un consumo de energía de $27 \text{ kWh Kg}^{-1} \text{ NH}_4^+$ (aplicando la Ec. 4.30).

Consumo específico de energía en el proceso de dos etapas: electro-generación continua de cloro y cloración en el punto de ruptura

El consumo energético del proceso en dos etapas fue calculado según la siguiente expresión:

$$SEC = \frac{kW \cdot \tau_{NH_4^+}}{[NH_4^+]} \quad \text{Ec. 4.31}$$

Donde kW es la potencia eléctrica, obtenida por el producto del voltaje durante la electro-generación de cloro (V) y la corriente aplicada en la celda (A), $\tau_{NH_4^+}$ es el tiempo de residencia del amonio (h) en el tanque de cloración, $[NH_4^+]$ es la concentración eliminada de amonio en estado estacionario ($Kg\ m^{-3}$).

Teniendo en cuenta la baja concentración de materia orgánica, medida como carbono orgánico total (COT), que se muestra en la Tabla 3.1, el consumo de energía en la eliminación de COT por el cloro electro-generado se consideró insignificante.

Con las condiciones de operación descritas anteriormente, el valor de la potencia eléctrica fue $1,68 \cdot 10^{-3}$ kW, el tiempo de residencia 4,34 minutos ($7,23 \cdot 10^{-2}$ h), y la concentración eliminada de amonio en estado estacionario, $10 \cdot 10^{-3}$ $Kg\ m^{-3}$ de NH_4^+ , lo que condujo a un consumo de energía de $12,1\ kWh\ Kg^{-1}\ NH_4^+$ (aplicando la Ec. 4.31).

Por lo tanto, la intensidad de energía específica en el proceso de una etapa y dos etapas es $27\ kWh\ Kg^{-1}\ NH_4^+$ y $12,1\ kWh\ Kg^{-1}\ NH_4^+$, respectivamente. Esta estimación preliminar destaca la reducción de la intensidad energética específica en el proceso de dos etapas para la oxidación TAN, en un factor de 2,2 en comparación con la electro-oxidación directa del amonio contenido en las aguas RAS de una etapa.

4.4. Generación de Trihalometanos

Aunque la cloración y electro-oxidación ha tenido bastante éxito en el tratamiento de aguas, plantea una amenaza tóxica en presencia de materia orgánica, dando como resultado la formación de subproductos de desinfección, como pueden ser: trihalometanos (THM), ácidos haloacéticos (HAA), halo-acetonitrilos y halocetonas, siendo los más comunes los THM (Rebhun et al., 1997)

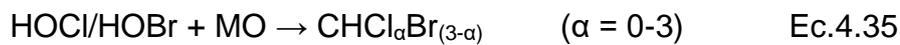
Por ello en este apartado se presenta un resumen de los resultados observados sobre la generación de THM. El estudio se ha centrado en la evaluación de la generación de trihalometanos durante la electro-oxidación indirecta de amonio en agua de mar. Se analizarán y compararán los resultados obtenidos tanto en el modo discontinuo, como con la configuración del sistema en modo continuo, formado este último por un proceso de dos etapas: electro-generación continua de cloro y cloración en el punto de ruptura.

Los THM son los subproductos halogenados más comunes encontrados en el tratamiento de agua mediante procesos de cloración, bien sea en sistemas de electro-oxidación indirecta, como en la cloración en el punto de ruptura. Es importante evaluar la generación de este subproducto, ya que ha sido demostrado que la exposición a THM está relacionada con la aparición de efectos adversos para la salud en animales y en seres humanos, incluido cáncer (potencialmente cáncer de colon), retraso del crecimiento, aborto espontáneo y defectos cardíacos congénitos (Grellier et al., 2010; Nieuwenhuijsen et al., 2009; Richardson et al., 2007)

Los THM detectados en las muestras de agua electro-oxidadas procedentes del sector acuícola marina han sido, por orden de mayor a menor concentración: bromoformo (CHBr_3), dibromoclorometano (CHBr_2Cl), bromodichlorometano (CHBrCl_2), y cloroformo (CHCl_3), (Díaz, 2013).

Esto se debe a que el agua de mar contiene una relativamente alta concentración de iones de bromo, normalmente entre 65-80 mg L^{-1} (el Din et al., 1991; Lenntech, 2020), y el bromuro en presencia de HOCl tiende a transformarse

rápidamente en HOBr (Sivey et al., 2013), que a su vez reacciona con la materia orgánica (MO) y forma THM (Díaz et al., 2011; Gallard & Von Gunten, 2002). El mecanismo descrito se presenta a continuación, y es aplicable, tanto en el proceso de electro-cloración (Ec.4.31-Ec.4.35) como en el de cloración (Ec.4.33 - Ec.4.35)



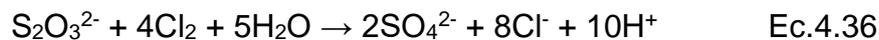
Los THM analizados en esta tesis se recogen en la Tabla 4.5 con sus características más representativas. La suma de estos cuatro compuestos halogenados orgánicos considerados se denomina trihalometanos totales (TTHM).

Tabla 4.5. Características más importantes de los THM analizados

	CHCl ₃	CHBrCl ₂	CHBr ₂ Cl	CHBr ₃
Nombre IUPAC	Tricloro- metano	Bromodi- clorometano	Dibromo- clorometano	Tribromo- metano
Nombre común	Cloroformo	Bromodi- clorometano	Dibromo- clorometano	Bromoformo
Peso molecular (g/mol)	83	83	129	173
m/z (peso molecular/ iones intercambiados)	83	83	129	173
Temperatura de ebullición (°C)	62	87	120	149
Constante de Henry en agua ultrapura (Pa m ³ /mol)	327,0	172,3	91,3	51,0
Constante de Henry en agua de mar (Pa m ³ /mol)	434	214	113	60,7
Tiempo de retención en el método analítico GC-MS (min)	6,99	8,52	10,30	12,19
Límite de detección en el método analítico GC-MS (µg/L)	6,1	4,9	0,5	0,8

Como ya se ha comentado anteriormente, el análisis de THM no se realizó inmediatamente tras la recogida de las muestras, sino que estas fueron

almacenadas a 4°C. Antes de almacenar las muestras, fue necesario neutralizar el exceso de cloro para detener las reacciones del cloro residual con la materia orgánica, evitando de esta forma la generación adicional de THM durante el periodo de almacenamiento. Serrano et al. (2007) proponen para este fin la adición de reactivos como el ácido ascórbico, el tiosulfato sódico o el sulfato amónico. En este estudio se añadió tiosulfato de sodio para detener las reacciones de oxidación dando lugar a la siguiente reacción de consumo del cloro (Ec. 4.36).



Con objeto de evitar la adición excesiva del agente reductor, a partir de la estequiometría de la reacción 4.36, se calculó la cantidad de tiosulfato necesaria, en función de la concentración de cloro presente en la muestra. No obstante, antes de almacenar la muestra se comprobó que las muestras neutralizadas no poseían cloro. Como se ha descrito en la sección de técnicas analíticas, cada muestra se analizó por cuadruplicado.

Evaluación de la generación de THM en el proceso de una etapa: electro-oxidación de TAN en modo discontinuo.

Con el fin de completar el estudio comparativo de las dos configuraciones, la generación de THM se ha evaluado en esta configuración únicamente con las variables de operación seleccionadas para el análisis del consumo de energía que se ha desarrollado en el apartado 4.3, y que se resumen a continuación: volumen de electrolito de 10^{-3} m^3 (1 L), densidad de corriente aplicada de $33,4 \text{ A m}^{-2}$ y concentración inicial de amonio de $0,55 \text{ mol NH}_4^+ \text{ m}^{-3}$ ($10 \text{ mg de NH}_4^+ \text{ L}^{-1}$). Los experimentos se desarrollaron con muestras de agua de mar real, cuyas características se han descrito anteriormente en la Tabla 3.1. Asimismo, a partir del estudio cinético de la degradación de TAN previamente descrito en el apartado 4.1.2, se calculó el tiempo necesario para la eliminación completa del amonio contenido en 10^{-3} m^3 de disolución, con una concentración inicial de $0,55 \text{ mol NH}_4^+ \text{ m}^{-3}$, que resultó ser 9,60 min, operando a $J=50 \text{ A m}^{-2}$. Se tomaron 2 muestras, al tiempo medio y al final del experimento, cuando el amonio se había

eliminado completamente, para analizar la evolución de la generación de THM. La Figura 4.13 muestra las concentraciones de los compuestos orgánicos halogenados obtenidas en el experimento de electro-oxidación de amonio en discontinuo.

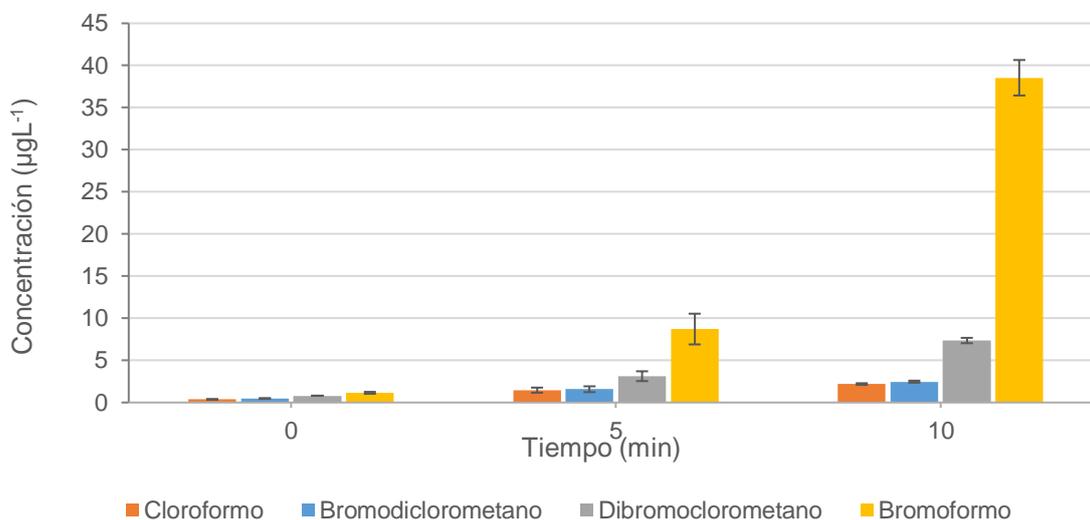


Figura 4.13 Evolución de la concentración de trihalometanos en el proceso de electro-oxidación de TAN en modo discontinuo. $[TAN]_0 = 0,55 \text{ mol m}^{-3}$. $J = 33,5 \text{ A m}^{-2}$.

Se observa que la concentración de las cuatro especies de THM analizadas aumenta según transcurre el tiempo de electro-oxidación, alcanzando una concentración de TTHM de $50,5 \text{ µg L}^{-1}$ al final del proceso cuando el amonio es totalmente eliminado. Se observa como el bromoformo, seguido del dibromoclorometano fueron los subproductos mayoritarios, con un porcentaje en peso en los TTHM de 76,23 y 14,55% respectivamente. Sin embargo, el cloroformo y bromodichlorometano están presentes en proporciones muy bajas, 4,3 y 4,8 % del contenido de TTHM, respectivamente. Se pueden comparar las constantes de Henry de estos compuestos en la Tabla 4.5, comprobando que esta diferencia se podría atribuir a que el cloroformo y el bromodichlorometano son las especies más volátiles, entre los cuatro THM, y se podrían evaporarse en las condiciones de operación con fuerte agitación y recirculación del agua en el tanque abierto de recirculación. Estudios previos también reportan esta razón como la principal causa de la diferencia de concentración entre los cuatro trihalometanos (Ben-Asher & Lahav, 2019).

Evaluación de la generación de THM en el proceso en dos etapas: electro-generación continua de cloro y cloración en el punto de ruptura.

Con el fin de caracterizar la concentración de trihalometanos formados en el sistema de eliminación de amonio en dos etapas, los THM han sido analizados en diferentes puntos de muestreo: a la salida del tanque de generación de cloro y a la salida del tanque de cloración de amonio. Al tratarse de un proceso en modo continuo, se han analizado dos veces en la salida del tanque de generación de cloro (punto de muestreo A) y cuatro veces a la salida del tanque de cloración (punto de muestreo B), una vez que las variables de salida han alcanzado el estado estacionario de operación.

Los resultados que se muestran corresponden al experimento en que las variables de operación permiten eliminar el amonio y el caudal empleado en la dosificación de cloro es menor. El volumen del tanque de cloración fue 10^{-3} m^3 siendo el caudal de salida $0,246 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$, y el tiempo de residencia de la mezcla en el tanque de cloración de 4,06 minutos.

La Figura 4.14 recoge los datos experimentales de las concentraciones individuales de THM, así como de TTHM, a la salida del tanque de acumulación de cloro (A), y a la salida del reactor de cloración de amonio (B). Se observa que las concentraciones de TTHM alcanzan un valor en el agua de mar tratada (punto B de muestreo) comprendido entre 24 y $29 \mu\text{g L}^{-1}$, que resulta ser ligeramente superior al contenido de TTHM a la salida del tanque de acumulación de cloro (punto A de muestreo), siendo el bromoformo el compuesto mayoritario y el cloroformo el compuesto minoritario en todos los casos. El valor de TTHM es aceptable, ya que está por debajo del límite establecido por la OMS para agua destinada al consumo humano ($<100 \mu\text{g L}^{-1}$) (World Health Organization, 2012).

Con el objetivo de estudiar la influencia del tiempo de reacción en el tanque de cloración, se cambió el volumen del tanque de 10^{-3} m^3 a $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$, reduciendo de esta forma el tiempo de residencia de 4,06 minutos a 2,03 minutos, pero manteniendo las variables de operación del sistema que aseguraban la total eliminación de amonio y el mínimo bombeo de la corriente de cloro.

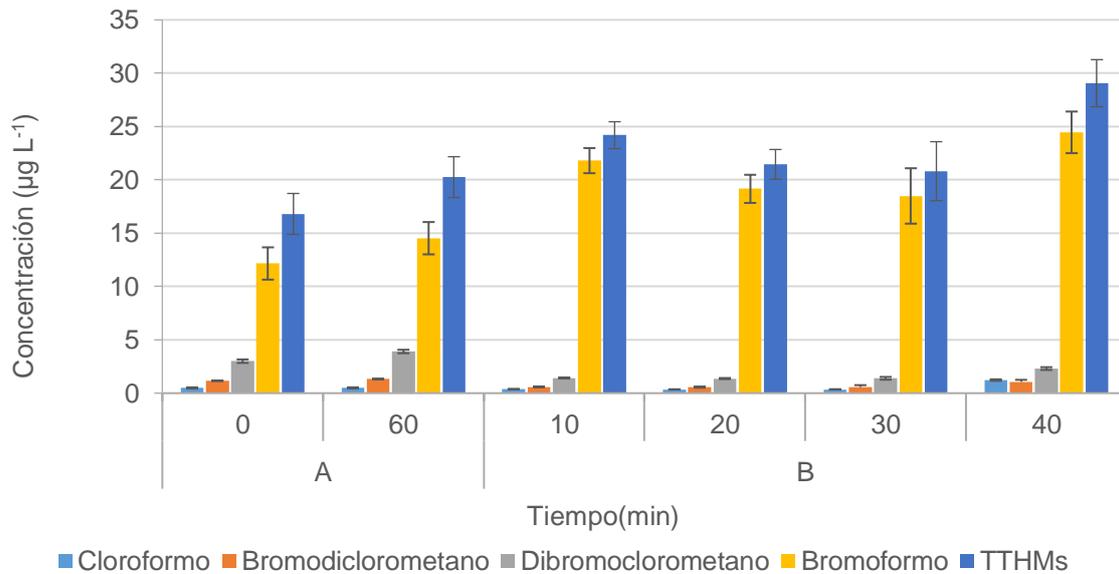


Figura 4.14. Evolución de la concentración de trihalometanos. $Q_{TAN}=0,23 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$. $Q_{Cl_2}/Q_{TAN} = 7\%$. $Q_1 C_{1,Cl_2}/Q_2 C_{2,TAN} = 1,3$. $TAN_0 = 0,55 \text{ mol m}^{-3}$. $Vt = 10^{-3} \text{ m}^3$. $\tau = \frac{Vt}{Q_1+Q_2} = 4,06 \text{ min}$. A: salida del tanque acumulación de cloro; B: salida del tanque de cloración

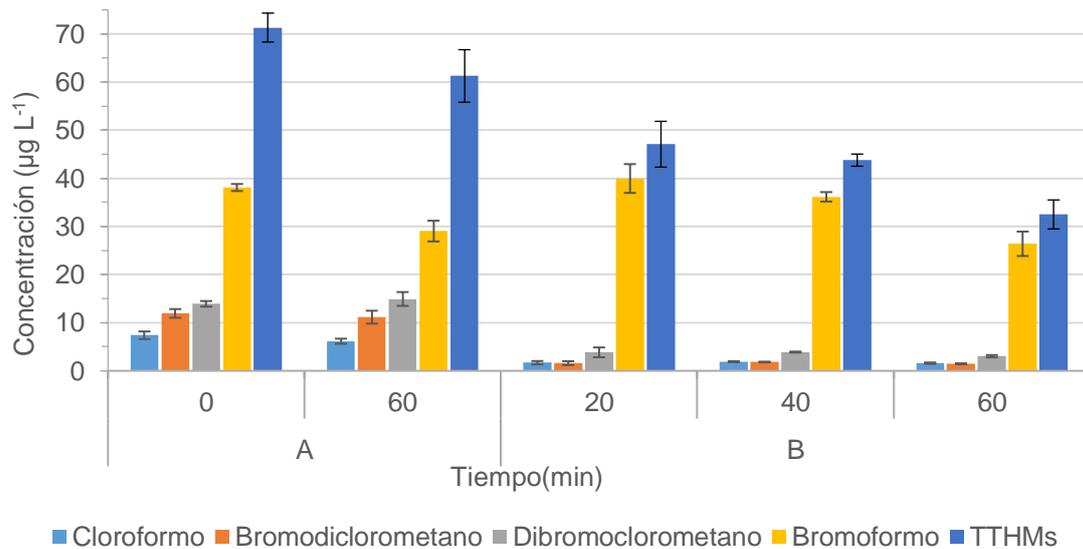


Figura 4.15. Evolución de la concentración de trihalometanos. $Q_{TAN}=0,23 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$. $Q_{Cl_2}/Q_{TAN}= 7\%$. $Q_1 C_{1,Cl_2}/Q_2 C_{2,TAN} = 1,3$. $TAN_0= 0,55 \text{ mol m}^{-3}$. $Vt = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$. $\tau = \frac{Vt}{Q_1+Q_2} = 2,03 \text{ min}$. A: salida del tanque acumulación de cloro; B: salida del tanque de cloración

En la Figura 4.15 se recogen los resultados de la tendencia de la concentración de THM, observándose que al igual que en el caso anterior, no se supera el límite establecido para agua destinada a consumo humano, y que el bromoformo es el subproducto mayoritario. Sin embargo, también se observa una importante

variabilidad en la concentración de THM. Así, si se comparan los muestreos realizados en el punto A, la concentración de TTHM observada en la Figura 4.15 triplica la observada en la Figura 4.14, si bien en ambos experimentos se han utilizado las mismas condiciones en la zona del sistema dedicada a la electrogeneración de cloro.

En ambos experimentos se observa generación neta de TTHM en el reactor de cloración de amonio. Teniendo en cuenta que la corriente de cloro electrogenerado es el principal aporte externo de THM, ya que el agua de mar no contiene estos compuestos en niveles observables, y siendo el caudal de la corriente de aporte cloro de solo el 7% respecto al caudal de la corriente con amonio, se ha estimado una velocidad de generación de TTHM en el reactor de cloración de entre 7 y 14 $\mu\text{g} / (\text{L min})$, para el tanque de cloración operando con tiempos de residencia de 4,06 min ($V_t=10^{-3} \text{ m}^3$) y 2,03 min ($V_t=0,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$), respectivamente. Las diferencias calculadas en la velocidad de generación de TTHM se podría asignar a diferencias en la concentración de cloro libre disponible en cada sistema, en las condiciones experimentales realizadas.

En concreto, en ambos experimentos, la concentración de cloro combinado en el reactor de cloración, y en el punto B de muestreo resultó ser no detectable (por debajo del límite de cuantificación de la técnica analítica). Sin embargo, la concentración de cloro libre analizada en las muestras del punto B fue de 1,9 y 3,6 $\text{mgCl}_2 \text{ L}^{-1}$, en los experimentos operando con tiempos de residencia de 4,06 min ($V_t=1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$) y 2,03 min ($V_t=0,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$), respectivamente.

La mayor concentración de cloro libre observada en las condiciones de menor volumen de mezcla puede justificar la mayor velocidad de formación de trihalometanos. No se puede concluir que el tiempo de residencia sea una variable determinante en la formación de subproductos clorados trihalometanos, si bien la rápida cinética de la reacción de cloración de amonio indicaría la conveniencia de utilizar sistemas de reacción con volúmenes de mezcla reducidos. Sin embargo, los resultados recomiendan utilizar las condiciones de proceso que permitan minimizar la concentración de cloro libre residual, un factor que parece llevar asociado la minimización de subproductos halogenados.

4.5. Cloración de TAN en Micro-mezcladores

La elevada velocidad observada en la oxidación de TAN en los experimentos realizados en un tanque de mezcla completa al que se alimentan la corriente a tratar y la corriente de cloro obtenida a partir del tratamiento electroquímico de agua de mar, constituye una oportunidad para la intensificación de esta etapa, por lo que se realizó la evaluación preliminar de la cloración de TAN en el sistema de micro-mezcladores descrito en el apartado 3.2. La experimentación se realizó en un sistema comercializado por la empresa Corning y denominado Corning Advanced-Flow, disponible en el Centro de Tecnología Integrada y Síntesis Orgánica (CITOS), ubicado en Lieja (Bélgica). A continuación, se presentan los resultados obtenidos tras el diseño experimental.

4.5.1. Evaluación del proceso de oxidación de TAN en micro-mezcladores comerciales Corning

Los experimentos presentados en este apartado tienen como objetivo estudiar en el sistema de micro-mezcladores la influencia de los parámetros que juegan un papel crucial en el diseño del proceso de oxidación de amonio mediante cloración. La Tabla 4.6 recoge las condiciones experimentales utilizadas.

Se presentan a continuación los resultados de la influencia de los siguientes parámetros: el tiempo de retención hidráulica, la relación molar de cloro activo a amonio (Cl_2/N) alimentada al sistema y la relación de los caudales volumétricos de las dos corrientes de entrada (Q_1 / Q_2) al micro-mezclador.

Tabla 4.6. Condiciones experimentales para la evaluación de la oxidación de TAN en el sistema de micro-mezcladores comerciales Corning. Q_1 =Caudal volumétrico de la corriente rica en cloro, expresado como ($m^3 \cdot 10^{-6} \text{ min}^{-1}$); Q_2 = Caudal volumétrico de la corriente de amonio ($m^3 \cdot 10^{-6} \text{ min}^{-1}$).

Nº Experimento	Relación del flujo molar	Q_1/Q_2	Tiempo de residencia	Q_2	$V_{\text{reacción}}$	Q_1	$[\text{NH}_4^+]$	$[\text{HOCl}]$
Exp.#	$\frac{Q_1 C_{1,\text{Cl}_2}}{Q_2 C_{2,\text{TAN}}}$	%	min	$\frac{m^3 \cdot 10^{-6}}{\text{min}}$	$m^3 \cdot 10^{-6}$	$\frac{m^3 \cdot 10^{-6}}{\text{min}}$	$\frac{\text{mol}}{m^3}$	$\frac{\text{mol}}{m^3}$
Ex.MM1	0,9	7	2,5	5	13,5	0,35	0,55	7,07
Ex.MM2	0,9	7	7,5	5	39,5	0,35	0,55	7,07
Ex.MM3	0,9	7	12,5	5	67	0,35	0,55	7,07
Ex.MM4	2	7	2,5	5	13,5	0,35	0,55	15,7
Ex.MM5	2	3	2,5	5	13,5	0,175	0,55	31,4

Se presentan a continuación los resultados de la influencia de los siguientes parámetros: el tiempo de retención hidráulica, la relación molar de cloro activo a amonio (Cl_2/N) alimentada al sistema y la relación de los caudales volumétricos de las dos corrientes de entrada (Q_1 / Q_2) al micro-mezclador.

Influencia del tiempo de retención hidráulico

Se llevaron a cabo tres experimentos (experimentos MM1, MM2 y MM3), con la misma velocidad de flujo pero aumentando la longitud del conducto de retención, con el fin de modificar el tiempo de retención hidráulica en el sistema, sin modificar el caudal volumétrico, cuyo cambio podría tener influencia sobre las condiciones de mezcla (Wu et al., 2015). Los tiempos de retención hidráulica estudiados son: 2,5, 7,5 y 12,5 minutos, resultado de variar el volumen del conducto de retención entre 26 mL y 53,5 mL, sin variar los caudales.

La relación de flujo molar Cl_2/TAN en la alimentación al sistema fue la misma en todos los experimento, $Q_1 C_{1,\text{Cl}_2} / Q_2 C_{2,\text{TAN}} = 0,9$, así como la relación de caudales volumétricos (Q_1/Q_2) = 7%. La temperatura de reacción fue 21°C. La concentración de entrada de la disolución de amonio fue la misma en todos los experimentos, 0,56 mol m^{-3} (10,2 mg de NH_4^+ L^{-1}) y el caudal volumétrico (Q_2)

fue $5 \text{ m}^3 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (5 mL min^{-1}). La concentración de la disolución de cloro fue $7,2 \text{ mol Cl}_2 \text{ m}^{-3}$ y el caudal volumétrico de la corriente Q_1 fue $0,35 \text{ m}^3 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($0,35 \text{ mL min}^{-1}$).

La Figura 4.16 muestra la influencia del tiempo de retención hidráulica en la concentración de TAN y cloro combinado en la corriente de salida del sistema de micro-mezcladores de flujo continuo, una vez alcanzado el estado estacionario.

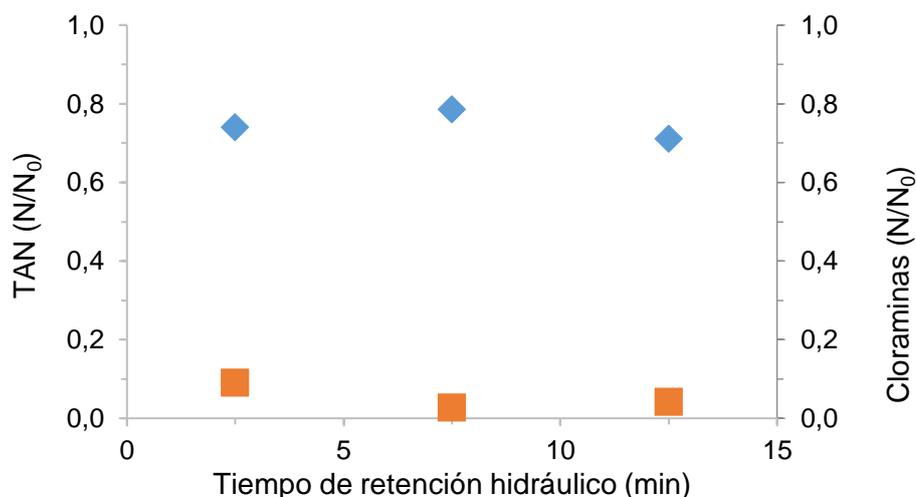


Figura 4.16. Influencia del tiempo de retención hidráulica en la concentración de TAN (♦) y cloraminas (■). $[N]_0 = 0,55 \text{ mol m}^{-3}$; $Q_1/Q_2 = 7\%$; $Q_1 C_{1,Cl_2}/Q_2 C_{2,TAN} = 0,9$.

La concentración de amonio a la salida del sistema de micro-mezcladores no se ve influenciada por el tiempo de retención hidráulica, logrando en todos los casos una conversión de TAN cercana al 25%. En cuanto a la concentración de cloraminas, se aprecia una ligera influencia, alcanzando el valor del 9% de mol $N \text{ m}^{-3}$ en el tiempo de residencia más corto, 2,5 min, y obteniendo valores más bajos, 2 y 4%, para tiempos de retención hidráulica más largos, 7,5 y 12,5 min, respectivamente. Esto se puede deber a que durante el complejo mecanismo de reacciones que se da durante la cloración de amonio, se encuentran la generación y destrucción de cloraminas a través de reacciones en las que el cloro está involucrado, pero también las cloraminas reaccionan entre ellas, pudiendo ser el aumento del tiempo de retención hidráulica un factor que favorezca la autodescomposición de ciertas especies de cloraminas.

Estos datos experimentales apuntan a que se ha trabajado en condiciones de déficit de cloro para conseguir elevada oxidación de TAN. Por ello, a

continuación, se realizan experimentos con una relación de flujo molar de entrada Cloro/TAN mayor.

Influencia de la relación de flujo molar de entrada $Cl_2: N_0$

Se realizaron dos experimentos para estudiar la influencia de la relación del flujo molar de entrada Cloro: Amonio (experimentos MM1 y MM4); con ese fin, se modificó la concentración de cloro en la entrada. En ambos experimentos el tiempo de residencia fue de 2,5 minutos, y la concentración inicial de amonio fue $0,55 \text{ mol m}^{-3}$, la relación de caudales volumétricos fue $Q_1/Q_2 = 7\%$.

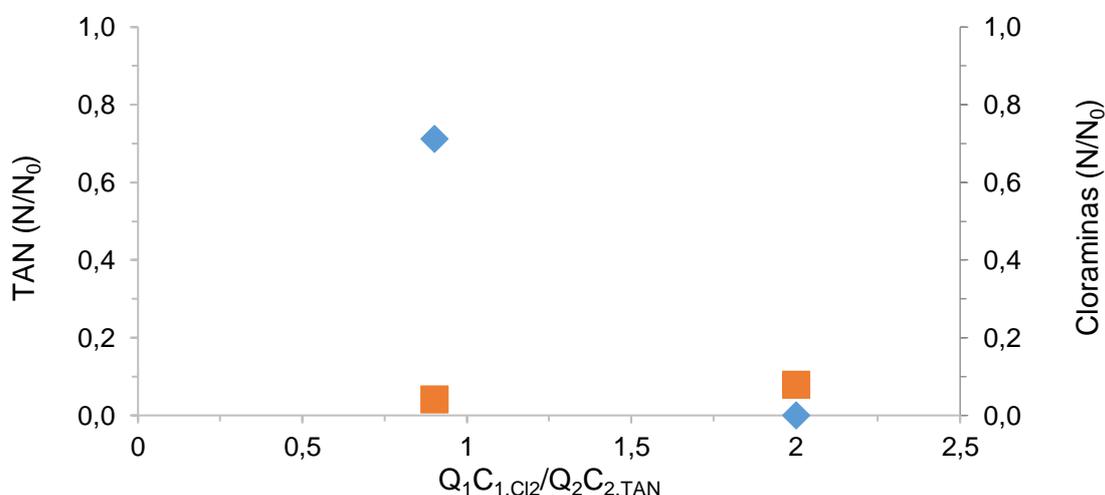


Figura 4.17. Influencia la relación de flujo molar de entrada ($Q_1 C_{1,Cl_2} / Q_2 C_{2,TAN}$) en la eliminación de TAN (♦) y generación de cloraminas (■). $[N]_0 = 0,55 \text{ mol m}^{-3}$. $Q_1/Q_2=7\%$. Tiempo de residencia = 2,5 min.

La Figura 4.17 muestra que al aumentar la relación de flujo molar de entrada $Q_1 C_{1,Cl_2} / Q_2 C_{2,TAN}$ de 0,9 a 2, mediante el incremento de la concentración de cloro, la eliminación de TAN varía de un 30 a un 100 % para un tiempo de retención de 2,5 min. En el experimento en el que la adición de cloro fue mayor ($Q_1 C_{1,Cl_2} / Q_2 C_{2,TAN} = 2$), además se observó la formación de cloro combinado en un 7% y una concentración de cloraminas con valores muy bajos.

Influencia de la relación de caudales volumétricos Cl_2/N_0 .

Posteriormente, se analizó la influencia del caudal volumétrico de cloro (experimentos MM4 y MM5), si bien, aplicando las mejores condiciones observadas hasta el momento (flujo molar cloro: nitrógeno ($Q_1 C_{1,Cl_2}/Q_2 C_{2,TAN} = 2$, y tiempo de retención de 2,5 minutos). Para ello, se redujo el caudal volumétrico de la corriente de cloro, y se aumentó la concentración de cloro en la disolución.

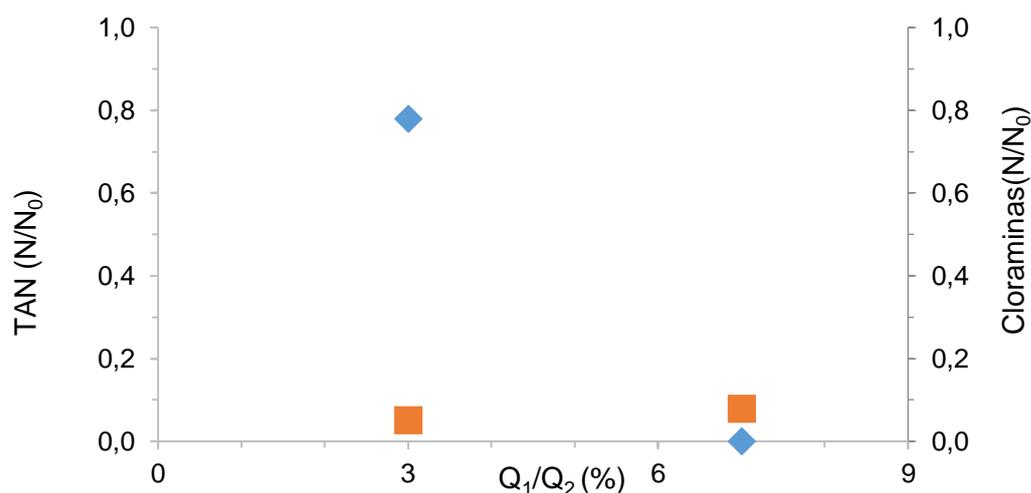


Figura 4.18. Influencia de la relación del caudal volumétrico (Q_1/Q_2) en la eliminación de TAN (\blacklozenge) y generación de cloraminas (\blacksquare). $[N]_0=0,55 \text{ mol m}^{-3}$. $Q_1 C_{1,Cl_2}/Q_2 C_{2,TAN} = 2$. Tiempo de residencia = 2,5 min.

Como se puede ver en la Figura 4.18, la eliminación de TAN se reduce drásticamente, del 100% baja al 22% cuando Q_1/Q_2 se reduce de 7% a 3%. Sin embargo, el comportamiento en la concentración de cloraminas fue similar con una generación del 5 % para el menor caudal testado y 7 % para el mayor.

4.5.2. Intensificación el proceso de eliminación de amonio

En este apartado se analizan conjuntamente los resultados experimentales obtenidos con la tecnología de micro-mezcladores, y el proceso en el que se ha empleado un reactor CSTR (tanque de cloración del sistema en continuo) convencional descrito en la sección 4.2. En la Tabla 4.7 se recogen los resultados experimentales obtenidos con ambas tecnologías, comparándose experimentos en los que la concentración de TAN en la corriente de entrada fue de $0,55 \text{ mol N m}^{-3}$. En el tanque CSTR el volumen fue 10^{-3} m^3 (1L), mientras que en el sistema

experimental integrado por 5 micro-mezcladores en serie Corning® Lab Reactor el volumen total fue $1,35 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$ (13,5 mL). Se observa que en el proceso en 2 etapas, la relación de entrada en el tanque CSTR cloro: nitrógeno ($Q_1 C_{1, \text{Cl}_2} / Q_2 C_{2, \text{TAN}}$) que permite la completa eliminación de TAN es 0,9, mientras que en el sistema de micro-mezcladores es necesario aumentar esta relación hasta un valor de 2 para conseguir eliminar el TAN.

Tabla 4.7. Resultados de eliminación de TAN en el proceso continuo en 2 etapas (CSTR) y en el sistema de micro-mezcladores Corning® Lab Reactor (MM). Condiciones experimentales en negrita, y resultados. En todos los experimentos $C_{2, \text{TAN}} = 0,55 \text{ mol m}^{-3}$. Q_1 =Caudal volumétrico de la corriente rica en cloro ($\text{m}^3 \cdot 10^{-6} \text{ min}^{-1}$); Q_2 = Caudal volumétrico de la corriente de amonio ($\text{m}^3 \cdot 10^{-6} \text{ min}^{-1}$).

Nº experimento	$\frac{Q_1 C_{1, \text{Cl}_2}}{Q_2 C_{2, \text{TAN}}}$	Q_1 / Q_2	Tiempo de residencia	Q_2	Q_1	Eliminación TAN
	-	%	minutos	$\frac{\text{m}^3 \cdot 10^{-6}}{\text{min}}$	$\frac{\text{m}^3 \cdot 10^{-6}}{\text{min}}$	%
Ex.CSTR1	0,37	30	3,3	230	70	27,27
Ex.CSTR2	0,9	30	3,3	230	70	>99,00
Ex.CSTR3	1,3	7	4,06	230	16	>99,00
Ex.CSTR4	1,72	30	3,3	230	70	>99,00
Ex.CSTR2	0,9	30	3,3	230	70	>99,00
Ex.CSTR5	0,9	10	3,95	230	23	>99,00
Ex.MM1	0,9	7	2,5	5	0,35	27,27
Ex.MM2	0,9	7	7,5	5	0,35	20
Ex.MM3	0,9	7	12,5	5	0,35	27,27
Ex.MM4	2	7	2,5	5	0,35	>99,00
Ex.MM5	2	3	2,5	5	0,175	20

En la Tabla 4.7 se recogen los resultados experimentales obtenidos con ambas tecnologías, el proceso continuo en dos etapas: electro generación continua de cloro y cloración en el punto de ruptura (Grupo CSTR) y sistema de 5 módulos micro-mezcladores Corning (Grupo MM), en que la concentración de TAN en la corriente de entrada fue de $0,55 \text{ mol N m}^{-3}$. En el tanque CSTR el volumen fue $1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ (1 L), mientras que en el sistema experimental integrado por 5 micro-mezcladores en serie Corning® Lab Reactor el volumen total fue $1,35 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$

(13,5 mL). Se observa que en el proceso en 2 etapas, la relación de entrada en el tanque CSTR cloro: nitrógeno ($Q_1 C_{1,Cl_2} / Q_2 C_{2,TAN}$) que permite la completa eliminación de TAN es 0,9, mientras que en el sistema de micro-mezcladores es necesario aumentar esta relación hasta un valor de 2 para conseguir eliminar el TAN.

La diferencia observada en principio se asocia a que la corriente de cloro en el grupo de experimentos en que la oxidación se realiza en un tanque de mezcla de 1L es una corriente de cloro activo electro-generado, una disolución tratada electroquímicamente posibilitando la formación de un medio altamente oxidante que puede resultar más potente que la disolución de hipoclorito sódico empleado en los experimentos realizados en el sistema de micro-mezcladores por lo que una comparación rigurosa requeriría una experimentación con corrientes de entrada similares en ambos sistemas.

4.6. Referencias

- Ben-Asher, R., & Lahav, O. (2019). Minimization of THM formation in seawater-fed recirculating aquaculture systems operated with electrochemical NH₄⁺ removal. *Aquaculture*, *502*, 162–175.
<https://doi.org/10.1016/J.AQUACULTURE.2018.12.025>
- Díaz, V. (2013). Regeneration and reuse of seawater in intensive aquaculture systems through the application of electro-oxidation.
Doctoral Thesis. University of Cantabria. <https://doi.org/MEE2011-0031>
- Díaz, V., Ibáñez, R., Gómez, P., Urtiaga, A. M., & Ortiz, I. (2011). Kinetics of electro-oxidation of ammonia-N, nitrites and COD from a recirculating aquaculture saline water system using BDD anodes. *Water Research*, *45*(1), 125–134. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.08.020>
- Ding, J., Zhao, Q.-L. Q.-L., Jiang, J.-Q. J.-Q., Wei, L.-L. L.-L., Wang, K., Zhang, Y.-S. Y.-S., Hou, W.-Z. W.-Z., & Yu, H. (2016). Electrochemical disinfection and removal of ammonia nitrogen for the reclamation of wastewater treatment plant effluent. *Environmental Science and Pollution Research International*, *24*(6), 5152–5158. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6618-0>
- el Din, A. M. S., Arain, R. A., & Hammoud, A. A. (1991). A contribution to the problem of trihalomethane formation from the Arabian Gulf water. *Desalination*, *85*(1), 13–32. [https://doi.org/10.1016/0011-9164\(91\)85143-I](https://doi.org/10.1016/0011-9164(91)85143-I)
- Gallard, H., & Von Gunten, U. (2002). Chlorination of natural organic matter: Kinetics of chlorination and of THM formation. *Water Research*, *36*(1), 65–74. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00187-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00187-7)
- Gendel, Y., & Lahav, O. (2012). Revealing the mechanism of indirect ammonia electrooxidation. *Electrochimica Acta*, *63*, 209–219.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.12.092>
- Granstrom, M. (1954). The Disproportionation of Monochloramine. Doctoral Thesis. Harvard Univ., Cambridge.
- Grellier, J., Bennett, J., Patelarou, E., Smith, R. B., Toledano, M. B., Rushton, L., Briggs, D. J., & Nieuwenhuijsen, M. J. (2010). Exposure to disinfection by-products, fetal growth, and prematurity: A systematic review and meta-analysis. *Epidemiology*, *21*(3), 300–313.
<https://doi.org/10.1097/EDE.0b013e3181d61ffd>

- Hand, V. C., & Margerum, D. W. (1983). Kinetics and Mechanisms of the Decomposition of Dichloramine in Aqueous Solution. *Inorganic Chemistry*, 22(10), 1449–1456. <https://doi.org/10.1021/ic00152a007>
- Jafvert, C. T., & Valentine, R. L. (1987). Dichloramine decomposition in the presence of excess ammonia. *Water Research*, 21(8), 967–973. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(87\)80015-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(87)80015-5)
- Jafvert, C. T., & Valentine, R. L. (1992). Reaction Scheme for the Chlorination of Ammoniacal Water. *Environmental Science and Technology*, 26(3), 577–586. <https://doi.org/10.1021/es00027a022>
- Laubusch, E. . (1964). *Chlorination and Other Disinfection Processes*.
- Leao, S. F. (1981). *Kinetics of combined chlorine: reactions of substitution and redox*. University of California, Berkeley, CA.
- Lee, J. K., Lee, K. R., Hong, S. H., Kim, K. H., Lee, B. H., & Lim, J. H. (2002). Residual chlorine distribution and disinfection during electrochemical removal of dilute ammonia from an aqueous solution. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 35(3), 285–289. <https://doi.org/10.1252/jcej.35.285>
- Lenntech. (2020). *Composition of seawater. Major ion composition of seawater (g/L)*. <https://www.lenntech.com/composition-seawater.htm>
- M.K. Stenstrom, H. . T. (1984). A theoretical and experimental investigation of the dynamic of breakpoint chlorination in dispersed flow reactors. *A Report to the University of California Water Resources Center*.
- Morris, J. C., & Isaac, R. A. (1983). A critical review of kinetic and thermodynamic constants for aqueous chlorine-ammonia system. *Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects*, 4(Book 1), 49–62.
- Morris, J. L. ., & Saguinsin, J. C. (1975). *Disinfection: Water and Wastewater*(Chapter 14) (J. D. Johnson, Ed.). Ann Arbor Science.
- Neden, D. G., Jones, R. J., Smith, J. R., Kirmeyer, G. J., & Foust, G. W. (1992). Comparing chlorination and chloramination for controlling bacterial regrowth. *Journal / American Water Works Association*, 84(7) 80–88.
- Nieuwenhuijsen, M. J. ., Martinez, D., Grellier, J., Bennett, J., Best, N., Iszatt, N., Vrijheid, M., & Toledano, M. B. (2009). Chlorination Disinfection By-Products in Drinking Water and Congenital Anomalies: Review and Meta-Analyses. *Source: Environmental Health Perspectives*, 117(10), 1486–1493. <https://doi.org/10.1289/ehp>

- Pressley, T. A., Bishop, D. F., & Roan, S. G. (1972). Ammonia-Nitrogen Removal by Breakpoint Chlorination. *Environmental Science and Technology*, 6(7), 622–628. <https://doi.org/10.1021/es60066a006>
- Qiang, Z., & Adams, C. D. (2004). Determination of Monochloramine Formation Rate Constants with Stopped-Flow Spectrophotometry. *Environmental Science & Technology*, 38(5), 1435–1444. <https://doi.org/10.1021/es0347484>
- Rao, N. N., Somasekhar, K. M., Kaul, S. N., & Szpyrkowicz, L. (2001). Electrochemical oxidation of tannery wastewater. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 76(11), 1124–1131. <https://doi.org/10.1002/jctb.493>
- Rebhun, M., Heller-Grossman, L., & Manka, J. (1997). Formation of disinfection byproducts during chlorination of secondary effluent and renovated water. *Water Environment Research*, 69(6), 1154–1162. <https://doi.org/10.2175/106143097x125902>
- Richardson, S. D., Plewa, M. J., Wagner, E. D., Schoeny, R., & DeMarini, D. M. (2007). Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research. *Mutation Research - Reviews in Mutation Research*, 636(1–3), 178–242. <https://doi.org/10.1016/j.mrrev.2007.09.001>
- Saunier, B. M., & Selleck, R. E. (1979). Kinetics of Breakpoint Chlorination in Continuous Flow Systems. *J Am Water Works Assoc*, 71(3), 164–172. <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1979.tb04322.x>
- Serrano, A., & Gallego, M. (2007). Rapid determination of total trihalomethanes index in drinking water. *Journal of Chromatography A*, 1154(1–2), 26–33. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.03.101>
- Sivey, J. D., Arey, J. S., Tentscher, P. R., & Roberts, A. L. (2013). Reactivity of BrCl, Br₂, BrOCl, Br₂O, and HOBr toward dimethenamid in solutions of bromide + aqueous free chlorine. *Environmental Science and Technology*, 47(3), 1330–1338. <https://doi.org/10.1021/es302730h>
- Trogolo, D., & Arey, J. S. (2017). Equilibria and Speciation of Chloramines, Bromamines, and Bromochloramines in Water. *Environmental Science and Technology*, 51(1), 128–140. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b03219>

- Wahman, D. G., & Speitel, G. E. (2012). Relative importance of nitrite oxidation by hypochlorous acid under chloramination conditions. *Environmental Science and Technology*, *46*(11), 6056–6064.
<https://doi.org/10.1021/es300934x>
- Weil, I., & Morris, J. C. (1949). Kinetic Studies on the Chloramines. I. The Rates of Formation of Monochloramine, N-Chlormethylamine and N-Chlordimethylamine. *Journal of the American Chemical Society*, *71*(5), 1664–1671. <https://doi.org/10.1021/ja01173a033>
- Woolschlager, J. (2000). A comprehensive disinfection and water quality model (CDWQ) for drinking water distribution system. Doctoral Thesis. Northwestern Univ., Evanston.
- World Health Organization. (2012). Water quality for drinking: WHO guidelines. *Encyclopedia of Earth Sciences Series*.
https://doi.org/10.1007/978-1-4020-4410-6_184
- Wu, K. J., Nappo, V., & Kuhn, S. (2015). Hydrodynamic Study of Single- and Two-Phase Flow in an Advanced-Flow Reactor. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *54*(30), 7554–7564.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b01444>
- Yang, S., Han, Z., Pan, X., Yan, Z., & Yu, J. (2016). Nitrogen oxide removal using seawater electrolysis in an undivided cell for ocean-going vessels. *RSC Advances*, *6*(115), 114623–114631. <https://doi.org/10.1039/c6ra24537d>
- Zhang, Q., Davies, E. G. R., Bolton, J. R., & Liu, Y. (2018). Monochloramine loss mechanisms and dissolved organic matter characterization in stormwater. *Science of the Total Environment*. *631-632:745-754*
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.335>

Capítulo 5

Conclusiones

5. Conclusiones y perspectivas futuras

Esta tesis contribuye al conocimiento sobre la regeneración y eliminación de nitrógeno amoniacal del agua utilizada en sistemas de acuicultura marina en recirculación mediante procesos electroquímicos.

La conclusión general que se puede extraer tras su elaboración es la viabilidad técnica de la implantación de esta tecnología en sistemas acuícolas en recirculación. Mediante el estudio cinético y el rendimiento de la tecnología de electro-oxidación se ha conseguido diseñar una configuración del proceso óptima y sostenible para una futura aplicación a escala industrial.

Se han definido y comparado dos configuraciones de proceso: proceso integrado de electro-generación de cloro y oxidación de TAN y proceso en dos etapas: electro-generación continua de cloro y cloración en el punto de ruptura.

Ambas opciones son altamente eficaces en la eliminación total de amonio y cloraminas. Aparte de comprobar la viabilidad de ambos procesos, se ha profundizado en el mecanismo de reacción y oxidación de TAN. Se ha relacionado el proceso de oxidación de TAN mediante electro-oxidación con el de cloración en el punto de ruptura. Por último, se ha aplicado la tecnología de micro-reacción para estudiar en profundidad el proceso de cloración y eliminación de TAN mediante la tecnología de micro-mezcladores.

A continuación, se presenta una exposición de las conclusiones específicas obtenidas en esta tesis.

5.1. Conclusiones

Tras la búsqueda bibliográfica de los tipos de tecnologías empleados en el tratamiento de agua en los sistemas acuícolas marinos en recirculación, se selecciona la tecnología de electro-oxidación como alternativa a los biofiltros para la eliminación del nitrógeno amoniacal total (TAN).

Se ha realizado un estudio experimental en el laboratorio con agua sintética y agua de mar, dopada con cloruro amónico y en ausencia de este. Los experimentos se llevaron a cabo en una celda electroquímica con un único compartimento provista de un cátodo de titanio (Ti) y un ánodo de titanio con recubrimiento de óxido de rutenio (Ti/ RuO₂), con separación de 0,2 cm entre ambos y con una superficie anódica efectiva de 176 cm².

A partir de los experimentos de electrolisis de agua marina sintética en ausencia de cloruro de amonio se ha concluido:

- La velocidad de generación de cloro está fuertemente influenciada por la densidad de corriente aplicada: La generación de cloro ha sido analizada en agua marina en el rango de densidades de corriente de 5 a 50 A m⁻². Los datos experimentales obtenidos han sido ajustados a una expresión cinética de orden cero, siendo la constante cinética función de la densidad de corriente aplicada.
- Durante el proceso de electro-generación de cloro no se ha detectado la presencia de clorato ni de perclorato.
- La concentración de cloruro permanece constante durante la electrólisis de disoluciones modelo de agua de mar, descartando así la posible perturbación en la eficiencia en la electro-generación de cloro debido a la disminución de iones cloruro durante el proceso de electrolisis.
- El pH durante la electro-generación de cloro no varía: se observa que el pH se mantiene en el rango de 7,5 y 7,9 para los diferentes experimentos realizados

A partir de los experimentos de electrólisis de agua marina sintética con cloruro de amonio se ha concluido:

- La velocidad de eliminación de amonio está fuertemente influenciada por la densidad de corriente aplicada y no está influenciada por la concentración inicial de amonio. La oxidación indirecta de amonio ha sido analizada en agua marina en el rango de densidades de corriente de 5 a 20 A m⁻² y, aplicando la misma densidad de corriente (10 A m⁻²) a diferentes concentraciones iniciales de amonio en el rango de 0,55 a 3,33 mol NH₄⁺ m⁻³ (10 a 60 mg/L). Los datos experimentales obtenidos han sido ajustados a una expresión cinética de orden cero, siendo la constante cinética función de la densidad de corriente aplicada.
- Durante el proceso de oxidación indirecta del amonio se ha detectado como subproducto principal cloraminas, que se eliminan completamente en el proceso de oxidación.
- Durante la electro-generación de cloro y simultánea eliminación de amonio, el pH varía desde el valor inicial de la disolución de 7,5 hasta 3,5 como resultado de las reacciones entre el amonio y el cloro que liberan protones. Una vez que el amonio se ha eliminado por completo, el pH aumenta, alcanzando el valor inicial de 7,5 como resultado de la formación de hidrógeno gas y generación de iones OH⁻.
- Los resultados experimentales de evolución de amonio y cloro combinado en el proceso de electro-oxidación indirecta de amonio han podido ser descritos mediante un modelo cinético que involucra un elevado número de especies nitrogenadas cloradas, desarrollado previamente para la cloración de aguas residuales de bajo contenido salino, al que se ha incorporado el modelo dinámico desarrollado en esta tesis para describir la electro-generación de cloro en el reactor electroquímico utilizado.

Tras el estudio cinético de la electro-generación de cloro y la oxidación indirecta de amonio en el proceso integrado (electro-oxidación de TAN en modo discontinuo), se ha diseñado un nuevo proceso con una configuración en dos etapas (electro-generación continua de cloro y cloración en el punto de ruptura).

Con la nueva configuración del proceso, se realiza un estudio experimental con agua de mar real dopada con cloruro amónico, obteniendo las siguientes conclusiones:

- Las variables de operación más importantes a estudiar en este proceso son: la relación molar de entrada al tanque de cloración de TAN y cloro (definida como $Q_1 C_{1,Cl_2} / Q_2 C_{2,TAN}$), y el caudal volumétrico de la corriente de entrada de cloro en el tanque de cloración en el punto de ruptura (definido como $Q_{1,Cl_2} / Q_{2,TAN}$), ya que reduciendo el caudal necesario de cloro se reduce también el caudal de agua de reposición y el coste asociado de bombeo.
- Para la total eliminación del TAN inicial ($TAN_0 = 0,55 \text{ mol m}^{-3}$) y de cloraminas se concluyó que es necesaria una relación molar de entrada al tanque de cloración por punto de ruptura de $Q_1 C_{1,Cl_2} / Q_2 C_{2,TAN} = 0,9$ con una relación de caudales $Q_1 / Q_2 = 7\%$.
- Mediante un modelo matemático se ha conseguido integrar la cinética de la electro-generación de cloro con los balances de masa del tanque de cloración en el punto de ruptura, describiendo la influencia de la relación de flujo molar $Q_1 C_{1,Cl_2} / Q_2 C_{2,TAN}$.

Finalmente, con los dos diseños de proceso diferentes para la degradación de amonio se ha llevado a cabo la evaluación del consumo específico de energía en ambos procesos, concluyendo:

- La intensidad de energía específica en el proceso de una etapa y dos etapas es $27 \text{ kWh Kg}^{-1} \text{ NH}_4^+$ y $12,1 \text{ kWh Kg}^{-1} \text{ NH}_4^+$, respectivamente. El proceso en continuo de dos etapas de electro-generación de cloro y cloración en el punto de ruptura es 2,2 veces más eficiente

energéticamente que el proceso es discontinuo, en las condiciones experimentales de este trabajo.

Con el fin de completar la comparación de los dos procesos presentados, se ha llevado a cabo la evaluación de la generación de trihalometanos concluyendo:

- En ambos sistemas se generan THM, aunque no superan el límite establecido por la OMS para el agua destinada a consumo humano ($<100 \mu\text{g L}^{-1}$), siendo en todos los casos el bromoformo el subproducto mayoritario.
- Los resultados analizados del proceso en dos etapas con funcionamiento continuo apuntan a que la generación de THM está favorecida por la presencia de cloro residual, por lo que un factor que parece llevar asociado la minimización de subproductos halogenados es la reducción de cloro libre residual en el proceso de oxidación de TAN.

Tras los resultados obtenidos en el sistema desacoplado y observar la elevada velocidad de oxidación de TAN en el tanque de mezcla completa, se realizó la evaluación preliminar del proceso de eliminación de TAN mediante micro-mezcladores. A partir de los experimentos desarrollados mediante la tecnología de micro-mezcladores se han obtenido las siguientes conclusiones:

- La utilización del sistema de micro-mezcladores Advanced-Flow™ en el tratamiento y reutilización de agua de mar permite eliminar el amonio y presenta ventajas en el cambio de escala.
- Las variables de operación en la evaluación preliminar del proceso con esta tecnología han sido: el tiempo de retención hidráulico de la mezcla en el sistema, la relación molar en la entrada de TAN y cloro (definida como $Q_1 C_{1,\text{Cl}_2} / Q_2 C_{2,\text{TAN}}$), y la relación de caudal volumétrico en la corriente de entrada (definida como Q_1 / Q_2).
- El tiempo de residencia necesario para la completa eliminación de amonio es menor de 2,5 minutos, siendo necesario una relación molar de entrada al sistema de micro-mezcladores de $Q_1 C_{1,\text{Cl}_2} / Q_2 C_{2,\text{TAN}} = 2$, con una relación entre caudal de cloro (Q_1) y el caudal de amonio (Q_2) de $Q_1 / Q_2 = 7\%$.

- Los valores de las variables de operación que proporcionan los mejores resultados cuando se compara el sistema de micro-mezcladores con el tanque de mezcla completa para llevar a cabo la cloración de amonio al punto de ruptura son diferentes, concluyendo la mayor eficacia del reactor CSTR. Una posible explicación de estos resultados se atribuye al hecho de que en el sistema de micro-mezcladores se ha utilizado como fuente de cloro una disolución de hipoclorito sódico mientras que en el proceso con el tanque de mezcla completa se trata de una corriente de cloro activo electro-generado, que al ser una disolución tratada electroquímicamente posibilita la formación de un medio altamente oxidante.

5.2. Perspectivas futuras

Basándose en los avances descritos a lo largo de los capítulos de la tesis y las conclusiones generales extraídas, se han identificado algunos obstáculos y retos para la implementación a gran escala del proceso o la continuación de la investigación centrada en el tema descrito en la tesis. Esta sección ofrece una breve guía para futuros trabajos de investigación:

- El proceso que desacopla la generación electroquímica de cloro de la cloración de amonio permite disminuir el consumo específico de energía y se presenta como la mejor alternativa de cara al cambio de escala. Es fundamental tener en cuenta que la trazabilidad de los trihalometanos puede ser un tema difícil de abordar sin hacer un detallado estudio de los materiales empleados en la planta piloto, ya que ciertos materiales plásticos absorben estos subproductos de desinfección.
- Ampliar el estudio de la implementación de la tecnología de electro-oxidación utilizando aguas reales con amonio procedentes de un tanque de piscifactoría. De esta forma se avanzaría en el conocimiento de la influencia de la presencia de distintas formas de materia orgánica contenida en las aguas a tratar, además de que podría analizarse la desinfección de las mismas, estudiando los parámetros microbiológicos

referidos a posibles virus o bacterias presentes en estas aguas y su comportamiento frente a la electro-oxidación.

- La implementación a gran escala del proceso electroquímico requerirá desde un punto de vista industrial, un estudio completo del consumo de energía del tratamiento electroquímico: incluyendo los costes de inversión variables de operación, fijos de operación. Así como una evaluación ambiental del tratamiento mediante el análisis de ciclo de vida (LCA) del proceso.
- Avanzar en el estudio cinético de la reacción mediante micro-mezcla realizando experimentos con tiempos de reacción del orden de segundos, para poder analizar experimentalmente la cinética de cloración y empleando como fuente de cloro una disolución de cloro electro-generado en modo continuo acoplado al sistema de micro-mezcladores.

ANEXO I

Contribuciones científicas

I. Contribuciones científicas

En este apéndice se enumeran las contribuciones científicas que se han llevado a cabo durante el desarrollo de la tesis, incluyendo artículos en revistas indexadas, así como presentaciones orales, posters en congresos locales e internacionales y actividades de difusión.

Artículos publicados

Romano, A., Urtiaga, A.M., Ortiz, I., 2020. Optimized energy consumption in electrochemical-based regeneration of RAS water. Sep. Purif. Technol. 240, 116638. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.116638> (Factor de impacto JCR 2018: 5.107, Q1)



Contribuciones a congresos y reuniones científicas (subrayado quien presenta)

Romano, A., Urtiaga, A.M., Ortiz, I., High performance ELOX in zero-discharge regeneration of RAS water. 8th De Nora R&D Symposium. 5-6 Noviembre 2019. Milán (Italy). Póster.



Romano, A., Urtiaga, A.M., Ortiz, I., Traceability of THM formation in the electrochemically assisted regeneration of aquaculture waters. International Congress of Chemical Engineering. ANQUE-ICCE-CIBIQ. 19-21 Junio 2019. Santander (Spain). ISBN Libro de Abstracts: 978-84-09-12430-5. Presentación oral.



Romano, A., Urtiaga, A.M., Ortiz, I., High performance ELOX in zero-discharge regeneration of RAS water. 25th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry. 12-15 Mayo 2019. Toledo (Spain). Presentación oral.



Actividades de difusión oficiales.

Conferencia: Experiencias propias como ingeniero químico. Día Internacional de la Mujer y la Niña en la Ciencia. Varios centros educativos de Santander (España). Febrero 2019, 2020.



Noche Europea de Investigadores. Actividades de difusión de los Grupos de Investigación: DEPRO, PAS, IPS y TAB. Santander (España). Septiembre de 2017, 2018, 2019.



RESUMEN

La acuicultura es el sector de producción de alimentos con mayor crecimiento en los últimos 20 años, y actualmente proporciona la mitad del pescado para consumo humano. La creciente carencia de recursos hídricos es un desafío para el desarrollo de este sector, que hace necesario potenciar la utilización de sistemas que supongan un consumo mínimo de agua.

En comparación con otras formas de producción acuícola, los sistemas con recirculación de agua (RAS) destacan por la necesidad mínima de uso de agua, sin embargo aún es necesario implantar un tratamiento para el agua del sistema, con bajo costo y alta eficiencia. Actualmente el tratamiento electroquímico se ha convertido en una tecnología prometedora en el tratamiento de aguas RAS, debido a la capacidad de total eliminación de amonio y su bajo consumo energético. Esta tesis proporciona las pautas para el diseño del proceso de eliminación de amonio mediante la tecnología de electro-oxidación en el sector acuícola marino en los sistemas RAS, aportando el conocimiento necesario para fomentar el continuo crecimiento del sector acuícola, pero de un modo sostenible.

