

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

INSTITUTO UNIVERSITARIO MIXTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA (UPV-CSIC)



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

ELIMINACIÓN CATALÍTICA DE NITRATOS Y BROMATOS EN AGUAS

PROYECTO FINAL DE MÁSTER
“MÁSTER EN QUÍMICA SOSTENIBLE”

Presentada por:

LAURA ROVIRA GONZÁLEZ

Dirigida por:

Dr. EDUARDO PALOMARES GIMENO

Dra. CRISTINA FRANCH MARTÍ

VALENCIA, JULIO 2012

Agradecimientos

Con la realización de este proyecto pongo fin a mis estudios en el Máster de Química Sostenible realizado en el Instituto de Tecnología Química de la Universidad Politécnica de Valencia.

En primer lugar quiero agradecer a mi director de proyecto, el Dr. Eduardo Palomares por la confianza que ha depositado en mí desde el primer momento, por dejarme entrar en el mundo de la investigación, por transmitirme sus conocimientos y, por su gran apoyo y ayuda.

Muchas gracias a Cristina Franch por iniciarme y enseñarme todo referente a aguas, por su paciencia, por sus consejos y por su gran ayuda.

Un agradecimiento especial a las chicas de reacción: Amada, Teresa, Esther y Belén por sus consejos y ayuda siempre que he tenido algún problema.

Als meus pares, pel seu afecte, esforç, confiança i recolzament al llarg dels meus estudis, per ensenyar-me a ser constant i lluitar per allò que vuic. Sense ells no estaria on estic.

A Josep, M.Carmen, Lourdes i Begoña, per donar-me tot el seu carinyo i recolzament.

A Alba, Andrea i Paula, per ser l'alegría de la casa.

A Paula, per ser la millor íntima.

I per supost, a Salva, per estar sempre al meu costat, per la seua comprensió, per animar-me sempre a seguir endavant i alentar-me a fer el que realment m'agrada.

Moltes gràcies.

Als meus pares

1.- Introducción	1
1.1.- El agua	1
1.2.-Contaminación del agua	3
1.2.1.- Clasificación de los contaminantes del agua	3
1.2.2.- Principales contaminantes del agua	4
1.3.- Contaminación del agua por nitratos	6
1.3.1.- El ciclo del nitrógeno en el suelo	6
1.3.2.- Fuentes antropogénicas de compuestos nitrogenados en aguas naturales	7
1.3.3.- Efecto de los nitratos en la salud	8
1.3.4.- Normativa Legal	9
1.4.- Sistemas de eliminación de nitratos.....	9
1.4.1.- Electrodiálisis	9
1.4.2.- Ósmosis inversa.....	10
1.4.3.- Intercambio aniónico	11
1.4.4.- Desnitrificación biológica	12
1.4.5.- Técnicas catalíticas.....	12
1.5.- Contaminación del agua por bromatos	13
1.5.1.- La formación de bromatos.....	14
1.5.2.- Efectos de los bromatos en la salud	16
1.6.- Sistemas de eliminación de bromatos	16
1.6.1.- Reducción química y catalítica.....	16
1.6.2.- Tratamiento con carbón activo.....	18
1.6.3.- Membranas.....	19
1.6.4.- UV	19
Referencias	20
2.- Objetivos	22
3.- Procedimiento experimental	24
3.1. Materiales.....	25
3.1.1. Gases	25
3.1.2. Líquidos	25
3.1.3. Sólidos.....	25
3.1.4.- Catalizadores.....	26
3.2.- Preparación de los catalizadores	26

3.3.- Ensayos catalíticos	27
3.3.1.- Reactor discontinuo de tanque agitado	27
3.3.2.- Reactor de flujo de pistón	28
3.4.- Análisis de muestras y resultados.....	29
3.4.1.- Análisis de muestras.....	29
3.4.2.- Resultados.....	30
4.- Resultados y discusión	31
4.1.- Reacciones con nitratos.....	32
4.1.1.-Actividad de los catalizadores.....	32
4.1.2.- Influencia del tiempo de contacto.....	34
4.1.3.- Conversión y Selectividad.....	34
4.1.4.- Actividad del catalizador con distintos tipos de aguas.....	35
4.2.- Reacciones con bromatos.....	37
4.2.1.- Reacciones en discontinuo	37
4.2.1.1.- Actividad de los catalizadores	37
4.2.1.2.- Tiempo de contacto.....	38
4.2.1.3.- Actividad del catalizador con diferentes tipos de aguas.....	39
4.2.2.-Reacciones en continuo.....	40
4.3.- Reacciones simultáneas con nitratos y bromatos.....	41
Referencias	44
5.- Conclusiones	45

1.- Introducción

1.1.- El agua

El agua es uno de los componentes más abundantes de la Naturaleza y está presente en la Tierra desde hace más de 3000 millones de años, ocupando tres cuartas partes de la superficie del planeta [1]. Es el constituyente mayoritario de los seres vivos, forma el 70% del peso humano y se encuentra en la mayor parte de los alimentos.

El volumen total del agua en la Tierra es de unos $1360 \cdot 10^6 \text{ km}^3$, distribuyéndose de la forma que se muestra en la figura 1.1. Tal como se observa, la mayor parte del agua presente en el planeta es salada y se encuentra en los océanos, constituyendo el 97,2% del total del agua presente en la Tierra. El 2,8% restante es agua dulce, de la cual el 75% se encuentra en forma de hielo en los casquetes polares y glaciares, mientras que, del 25% que resta, el 24% está localizada en el suelo como agua subterránea y el resto se encuentra como agua continental en lagos, ríos y en el suelo.

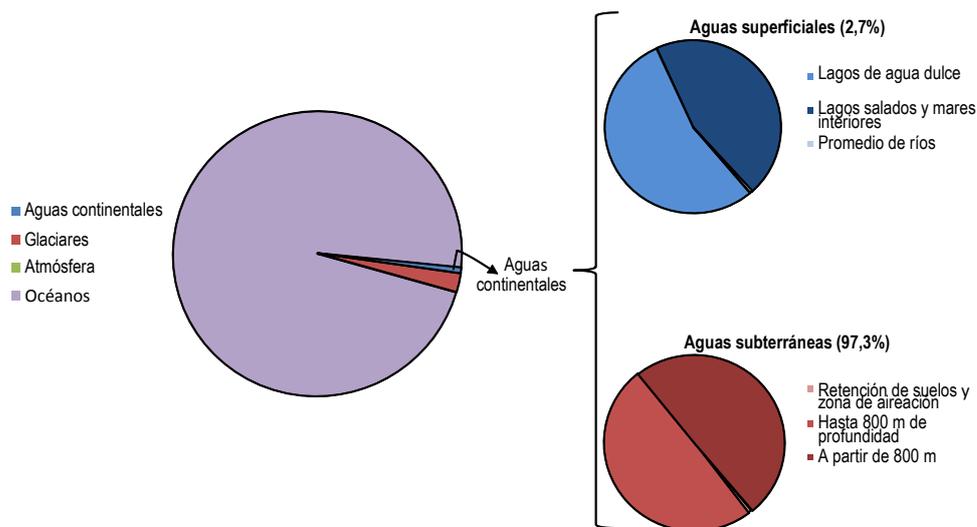


Figura 1.1.- Distribución del agua total de la Tierra.

Esta distribución se mantiene constante por el ciclo hidrológico que consiste en una secuencia de fenómenos naturales que permiten un intercambio constante de agua entre la Tierra y la atmósfera, debido a la energía radiante del sol y a la fuerza de la gravedad (Figura 1.2)



Figura 1.2.- Ciclo hidrológico del agua.

El ciclo se inicia con la transferencia del agua desde la superficie de la Tierra hacia la atmósfera, en forma de vapor de agua, debido a la evaporación directa y a la transpiración de las plantas y los animales (evapotranspiración). El vapor de agua a medida que se eleva se enfría y condensa dando lugar a la formación de nubes y nieblas, el agua posteriormente vuelve a la Tierra en forma de lluvia, nieve o granizo. Una parte del agua que llega a la Tierra es aprovechada por los seres vivos, otra escurre por el terreno hasta llegar a ríos, lagos u océanos (escorrentía) y otra se filtra a través del suelo (proceso de percolación), formando capas de agua subterránea. El agua vuelve a la atmósfera, debido a la evaporación, reiniciándose el ciclo hidrológico.

El origen del agua determina su composición, y por tanto, su calidad. El agua que discurre por la superficie tiene distinta composición que la que lo hace por dentro de la Tierra. La calidad y cantidad del agua superficial dependerá de una combinación entre el clima y factores geológicos. Por otra parte, las aguas subterráneas proceden de la percolación de las aguas superficiales, siendo su calidad, normalmente buena, aunque esto depende del terreno, de la naturaleza, del agua de lluvia, del tiempo que esté el agua subterránea en el acuífero y de la naturaleza del suelo a través del que se infiltra. En general, no contiene sólidos en suspensión, ni contaminantes atmosféricos, ni bacterias, ni patógenos, y por el contrario contiene una elevada cantidad de iones calcio, sodio y potasio, mientras que tiene poca cantidad de hierro y magnesio. Posee además una elevada salinidad por efecto de los carbonatos, sulfatos y cloruros, siendo su conductividad muy elevada [3].

Se utilizan grandes cantidades de agua cada día, y su importancia aumenta a medida que las sociedades progresan y las ciudades crecen. El hombre, cada vez utiliza una mayor cantidad de agua para diferentes actividades, tanto para obtener agua potable como para procesos industriales, generación de energía eléctrica, minería, agricultura, ganadería, extinción de incendios, etc.

Los usos del agua a nivel mundial aparecen reflejados en la figura 1.3 donde se aprecia que la mayor parte del agua se usa para la agricultura, seguida de los procesos industriales. En España la tendencia es similar, pero el consumo de agua en agricultura llega hasta el 80% del consumo total y el 20% que queda se reparte entre las aplicaciones en el sector industrial y el consumo doméstico.

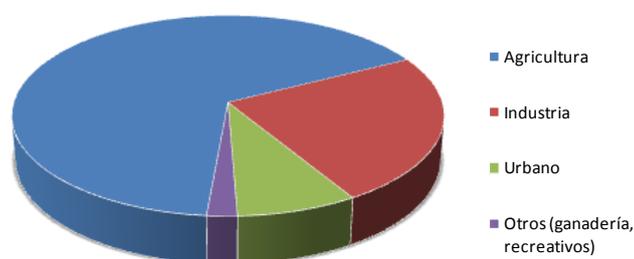


Figura 1. 3.- Usos del agua a nivel mundial.

1.2.-Contaminación del agua

La contaminación del agua se podría definir como un cambio en su calidad, que hace que el agua no sea adecuada para un determinado uso o que causa un efecto perjudicial sobre los organismos vivos [5, 6]. Tan importante puede llegar a ser no tener agua, como que la calidad de los recursos disponibles no permita su uso.

Para evaluar los cambios en su calidad se utilizan los llamados indicadores de calidad, que pueden ser parámetros físicos, químicos o biológicos. Los indicadores físicos son el color, la turbidez, la conductividad, la temperatura, el gusto y el olor. Los indicadores químicos son el pH, la dureza, la alcalinidad y el residuo seco. Otros indicadores, aparte de los anteriores, pueden ser los indicadores de contaminación orgánica (COT, DBO, DQO, nitrógeno, NTK) o el indicador de radiactividad [3].

El concepto de calidad del agua está estrechamente ligado al uso al que se encuentre destinada. Los objetivos de calidad ofrecen diferentes niveles de exigencia, de manera que, por ejemplo, son mucho más exigentes en el caso de las aguas destinadas al consumo humano, que si se trata de aguas para el riego de cultivos [5].

Los principales fenómenos causantes de la contaminación del agua están relacionados con el crecimiento de los núcleos de población, al aumentar la cantidad de aguas residuales; con los suelos contaminados; con el cultivo intensivo de la tierra, debido a exceso de nutrientes arrastrados por las aguas de lluvia o riego que llega hasta los acuíferos; con la ganadería, que genera importantes cantidades de purines; con la generación de aguas contaminantes por la industria [3] y con la contaminación de los acuíferos por la intrusión marina [4].

1.2.1.- Clasificación de los contaminantes del agua

Los contaminantes del agua se pueden clasificar atendiendo a su naturaleza u origen. Según su naturaleza, los contaminantes del agua se pueden clasificar en tres grupos:

- Contaminantes de tipo físico: como la contaminación térmica, la turbidez o el color.
- Contaminantes de tipo biológico: son todos los seres vivos que causan enfermedades (patógenos), pueden ser bacterias, virus, protozoos y helmintos.

- Contaminantes de tipo químico: que a su vez pueden dividirse en:

- Orgánicos: disolventes, fenoles, compuestos orgánicos biodegradables, plaguicidas, etc.
- Inorgánicos: sales, metales, etc.
- Nutrientes: nitratos y fosfatos.

Según su origen, los contaminantes se pueden dividir en:

- Contaminantes de origen agrario: las actividades agrícolas producen compuestos no biodegradables y la acumulación de nutrientes debido principalmente al uso de abonos y plaguicidas. Estos contaminantes a largo plazo pueden contaminar las aguas subterráneas.
- Contaminantes de origen urbano: son básicamente las aguas residuales urbanas, las cuales se caracterizan por ser disoluciones acuosas complejas que contienen una gran variedad de componentes orgánicos e inorgánicos, tanto disueltos como en suspensión. Este tipo de aguas también contienen microorganismos, principalmente bacterias.
- Contaminantes de origen industrial: las fuentes industriales de contaminación pueden variar mucho en función del tamaño, del tipo y del lugar donde se encuentre la industria. En los países desarrollados los vertidos industriales están rigurosamente controlados, mientras que en muchos países en vías de desarrollo tales vertidos se realizan a veces sin ningún control. Las fuentes de contaminación debidas a la industria son, en su mayor parte, de tipo puntual, es decir, se encuentran localizadas en un área generalmente reducida.

1.2.2.- Principales contaminantes del agua

Los principales contaminantes que pueden aparecer en el agua son:

- Compuestos orgánicos biodegradables. Son aquellas sustancias que se oxidan en presencia de oxígeno debido a la actividad bacteriana. Como consecuencia de ello se produce una disminución de la concentración del oxígeno disuelto en el agua, lo que da lugar a efectos perjudiciales sobre la vida acuática y a la aparición de malos olores.

Los compuestos orgánicos biodegradables pueden provenir en gran parte de las industrias del sector agroalimentario y de la actividad humana.

- Compuestos orgánicos no biodegradables. Se trata de compuestos orgánicos que se encuentran en una concentración muy pequeña y que son demasiado estables para ser degradados por los microorganismos y la naturaleza. Proceden generalmente de las industrias de plásticos, carburantes, disolventes, pinturas, plaguicidas, detergentes, aditivos alimentarios, productos

farmacéuticos, etc. En este grupo también se incluyen los hidrocarburos y otros derivados del petróleo que pueden aparecer en el medio acuático por accidentes o vertidos incontrolados.

- Metales pesados. Los más importantes son las sales de mercurio y el plomo. Otros metales contaminantes son el vanadio, arsénico, níquel, zinc, cobalto, cobre, cadmio, manganeso, selenio, berilio y cromo. Algunos de estos elementos metálicos son micronutrientes, es decir, son necesarios para muchos animales y plantas, pero a partir de determinadas concentraciones son tóxicos. Una característica particular de la contaminación metálica es su persistencia en el ambiente y su acumulación en la cadena trófica.
- Sedimentos. La mayor cantidad de contaminantes del agua son sedimentos o materiales en suspensión. Éstos son producidos principalmente por procesos naturales de erosión de la tierra y por los vertidos domésticos o industriales. Los sedimentos enturbian el agua y reducen la fotosíntesis; también alteran las redes de alimentos acuáticos y transportan plaguicidas, bacterias y otras sustancias perjudiciales. Los sedimentos destruyen el alimento y las zonas de desove de los peces.
- Salinidad. La cantidad de sales disueltas limita las aplicaciones de un agua. Los problemas más importantes suelen aparecer en los acuíferos cerca de la costa que pueden sufrir este tipo de contaminación por fenómenos de intrusión marina.
- Elementos patógenos. Son aquellos organismos capaces de producir enfermedades. Ejemplos de patógenos asociados con las aguas son algunos tipos de virus como la hepatitis, bacterias como la legionela, protozoos como los que producen disentería.
- Contaminación térmica. Este tipo de contaminación se debe a la utilización del agua como refrigerante en numerosos procesos industriales, de tal manera que parte de esta agua vuelve a su origen con algunos grados más de temperatura. El aumento de la temperatura disminuye la solubilidad del oxígeno en el agua y aumenta la velocidad de las reacciones metabólicas [2, 6]
- Nutrientes. Son los elementos químicos esenciales para el crecimiento de los seres vivos. Además de carbono se necesitan fundamentalmente N y P. Los nutrientes son contaminantes cuando sus concentraciones son tan elevadas que producen un crecimiento excesivo de las plantas acuáticas, principalmente las algas. Este proceso se denomina eutrofización y se debe principalmente al aumento de la concentración de fosfatos y nitratos en las aguas.
Además, la presencia de cantidades importantes de nitratos en las aguas, impide su utilización para redes de abastecimiento público. En el presente trabajo se tratará en parte la eliminación de los nitratos en aguas naturales y por ello los efectos de estos contaminantes se amplían en el siguiente apartado.
- Contaminantes minoritarios. En este grupo se engloba un gran grupo de contaminantes de naturaleza muy diversa, que pueden aparecer en concentraciones muy bajas en el agua, pero

que por su toxicidad deben ser eliminados de las mismas. Entre ellos están los bromatos cuya eliminación será estudiada en una parte de este trabajo.

1.3.- Contaminación del agua por nitratos

La contaminación por nitratos es una de las causas más comunes de deterioro de la calidad de las aguas, siendo un problema compartido por toda la Unión Europea. Esta contaminación tiene su origen, en la mayoría de las ocasiones, en fuentes difusas y se debe sobre todo al uso de fertilizantes agrícolas y a las explotaciones ganaderas. En los últimos años se ha potenciado una agricultura intensiva basada en la disponibilidad de fertilizantes sintéticos de alto rendimiento y en el cultivo de especies vegetales de rápido crecimiento y de creciente rentabilidad para el agricultor. Este rápido e intenso desarrollo agrícola, ha generado una serie de efectos nocivos con implicaciones medioambientales negativas. También en lo referente a la ganadería, el volumen y el número de actividades ha aumentado de forma considerable, constituyendo una fuente potencial de contaminación de aguas superficiales y subterráneas [7].

1.3.1.- El ciclo del nitrógeno en el suelo

Los compuestos nitrogenados del suelo pueden estar en forma mineral como NO_3^- , NO_2^- y NH_4^+ o en forma orgánica como aminoácidos, proteínas o aminoazúcares, entre otros.

El ciclo del nitrógeno en los suelos, comprende un conjunto de transformaciones y procesos de transporte que unido al conjunto de variables que introducen las actividades desarrolladas en la superficie del terreno, la naturaleza de la zona, el espesor, el tipo de riego y otras variables, van a determinar la incorporación de compuestos de nitrógeno en mayor o menor volumen al flujo subterráneo del agua.

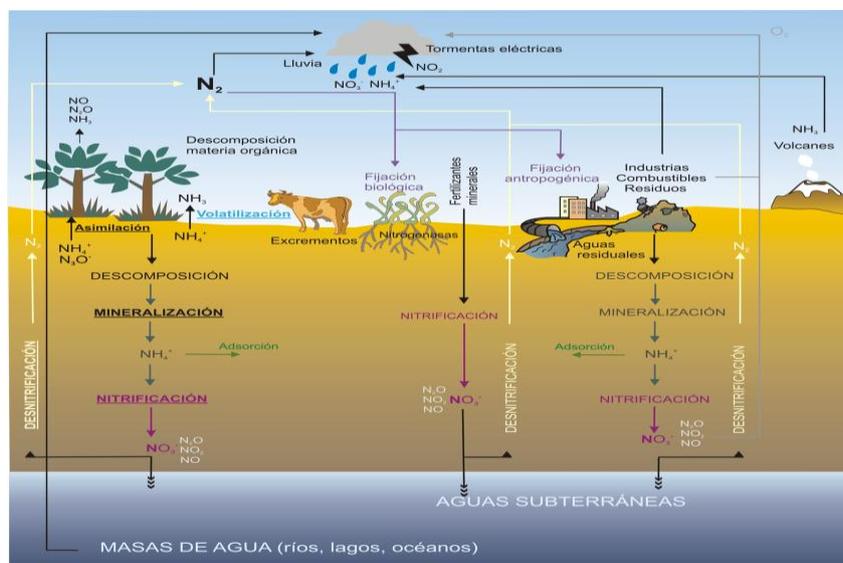


Figura 1. 4.- Ciclo del nitrógeno en el suelo.

Los principales procesos que tienen lugar en el ciclo del nitrógeno (figura 1.4) son los que se describen a continuación:

- *Deposición atmosférica y fijación antropogénica*, el nitrógeno que en distintas formas (N_2 , NO, N_2O , NO_2 , NH_3) contiene la atmósfera pasa de forma natural (lluvia, fijación biológica) o antropogénica (fábrica de abonos nitrogenados) al suelo.
- *Asimilación de nitrógeno*, los compuestos nitrogenados que han pasado al suelo son parcialmente asimilados por las plantas, pudiendo algunas de ellas incluso asimilarlo del aire.
- *Mineralización*, al descomponerse las plantas y la materia orgánica del suelo, los compuestos orgánicos nitrogenados que contenían se transforman en amonio debido a la acción de los microorganismos. El amonio formado es adsorbido por el suelo.
- *Volatilización*, parte del amonio del suelo se volatiliza y pasa a la atmósfera en forma de amoniaco gaseoso.
- *Nitrificación*, el amonio del suelo se transforma en nitrito y posteriormente en nitrato debido a la acción de bacterias aerobias.
- *Desnitrificación*, el proceso anterior es reversible y otro tipo de microorganismos convierten el nitrato del suelo en nitrógeno gaseoso, o en óxidos de nitrógeno.
- *Lixiviación*, el nitrato no aprovechado por debajo de la zona radicular y arrastrado por la lluvia o el agua de riego puede atravesar la capa freática produciendo la contaminación de las aguas subterráneas.

1.3.2.- Fuentes antropogénicas de compuestos nitrogenados en aguas naturales

Atendiendo a su origen y distribución espacial, las fuentes antropogénicas de compuestos nitrogenados se agrupan en dos tipos: las puntuales, asociadas a actividades industriales y urbanas, y las difusas, asociadas a las actividades de origen agrario.

Concretamente, los aportes de compuestos nitrogenados a las aguas subterráneas pueden venir de [8, 9]:

- Los compuestos nitrogenados de origen atmosférico, especialmente importante en áreas industriales.
- Los vertidos inadecuados de las actividades industriales o el almacenamiento de materias primas sin el debido control.
- Los vertidos a cauces superficiales, o directamente al suelo, de efluentes urbanos con o sin tratamiento previo.
- La inadecuada gestión de lixiviados procedentes de vertederos de residuos sólidos urbanos.

- El excedente de nitrógeno procedente de fertilizantes, no asimilado por los cultivos y lixiviado a los acuíferos a través de la zona no saturada.
- Los efluentes originados en las explotaciones ganaderas intensivas, por acumulación e incorrecta eliminación de los mismos.

La literatura científica considera de forma generalizada que las prácticas agropecuarias son las principales responsables de la contaminación por nitratos en las aguas subterráneas. Esto se sustenta, entre otros argumentos, en la relación existente entre el incremento del contenido en nitratos en las aguas y el aumento de la superficie del suelo agrícola, el aumento del consumo de fertilizantes y la aparición de explotaciones de ganadería intensiva [8, 9].

Otra de las variables a tener en cuenta es la forma química en la que el compuesto nitrogenado está en el abono. Aquellos fertilizantes que contienen nitratos, moléculas de elevada movilidad, son fácilmente arrastrados por el agua de infiltración, mientras que los amoniacales tardan más ya que estas moléculas tienen una menor movilidad. No obstante, el paso de la urea y de los compuestos amoniacales a nitratos se produce con rapidez, siempre que se den las condiciones de temperatura y humedad adecuadas, lo que aumentará el riesgo de contaminación.

Otro factor importante relacionado con la contaminación por nitratos es la producción de estiércol. En España, el estiércol generado por animales que se encuentran en establos, es de 76 millones de toneladas anuales. El gran volumen de estiércol líquido, sobre todo el porcino, generado en zonas de ganadería intensiva está dando problemas importantes de contaminación por nitratos en las aguas subterráneas, ya sea por su inadecuado aprovechamiento para la agricultura o por su incorrecto tratamiento o depuración [8].

1.3.3.- Efecto de los nitratos en la salud

El nitrato, como sustancia de origen natural, se encuentra como componente de los alimentos en los productos cárnicos, lácteos, verduras, cereales y frutas, y a excepción de algunos tipos de verduras (remolacha, apio, lechugas y espinacas entre otras), las concentraciones en las que se presenta son muy bajas. En la actualidad la recomendación de la FAO/OMS es que la cantidad máxima de nitratos que se debe ingerir es de 0-3,7 mg NO_3^- /kg de peso corporal.

La toxicidad de los nitratos proviene de su conversión en nitritos y de la posible formación endógena de nitrocompuestos, considerándose muchos de ellos cancerígenos. Los nitratos por sí solos son relativamente poco tóxicos para los adultos, pues son fácilmente absorbidos y eliminados por su organismo. No obstante, la alta concentración de nitratos en el agua potable puede causar la metahemoglobinemia en bebés. La metahemoglobinemia es un aumento de la metahemoglobina en la sangre. Ésta es una hemoglobina modificada (oxidada) incapaz de fijar el oxígeno y que provoca limitaciones en su transporte hacia los tejidos. Para que ésta se produzca es necesario primero una reducción del nitrato a nitrito, el cual se combina con la hemoglobina de la sangre y forma la

metahemoglobina que es incapaz de transportar oxígeno a las células [5, 8, 10-12]. Por otro lado, los estudios realizados para determinar la relación directa nitratos-cáncer no son demasiado concluyentes varios de ellos indican que es probable que exista dicha relación [8-9].

1.3.4.- Normativa Legal

La máxima concentración permitida de nitratos en las aguas de consumo público en los países de la UE es de 50 mg/L, por lo que todas las medidas legales y actuaciones técnicas que se encuentran en desarrollo, se dirigen a impedir que se superen los niveles permitidos por la legislación [8, 11, 13,14]. Esto se regula en la Directiva 676/1991 relativa a nitratos. El objetivo de la Directiva, adoptada por el Consejo el 12 de diciembre de 1991, es reducir la contaminación de las aguas, atribuible de modo directo o indirecto a los nitratos de origen agrario, y prevenir su extensión. La Directiva persigue la aplicación de una serie de medidas y actuaciones que se resumen en:

- La determinación de las aguas afectadas por la contaminación o que podrían verse afectadas de no tomarse medidas.
- La designación de zonas vulnerables, que corresponderían a aquellas superficies del territorio cuya escorrentía provoque o pueda provocar la contaminación por nitratos de las aguas contempladas en el apartado anterior.
- La elaboración de uno o más códigos de buenas prácticas agrarias.
- El establecimiento de programas de acción, que se aplicarán durante los cuatro años siguientes a su elaboración en las zonas vulnerables designadas y contendrán obligatoriamente una serie de medidas recogidas en el Anexo II y las dispuestas por los estados miembros en sus códigos de buenas prácticas agrarias.

1.4.- Sistemas de eliminación de nitratos

Las aguas contaminadas por nitratos se deben tratar antes de su uso. Para ello existen varias técnicas, las cuales se dividen en técnicas de separación y técnicas de transformación. Las técnicas de separación concentran los nitratos en un segundo desecho que habría que tratar o almacenar en un depósito, en este grupo están la electrodiálisis, la ósmosis inversa y las resinas aniónicas. Por otra parte, se encuentran las técnicas de transformación, las cuales transforman los nitratos en otros compuestos químicos, éstas son la eliminación biológica y la reducción catalítica.

1.4.1.- Electrodiálisis

La electrodiálisis es un proceso de separación electroquímico que se basa en el transporte selectivo de iones como consecuencia de la aplicación de un campo eléctrico a través de un sistema de membranas de intercambio cargadas. El sistema consiste en una serie de membranas selectivas de

aniones y cationes, dispuestas de forma alternativa y limitadas por separadores, formando compartimentos independientes, situados entre dos electrodos cargados (figura 1.5). La agrupación de dos membranas forma una celda. Al aplicar una diferencia de potencial eléctrico entre los electrodos, los cationes de la disolución emigran hacia el electrodo negativo, pasando a través de las membranas que son selectivas a los cationes y siendo bloqueados en aquellas que no lo son. Al mismo tiempo los aniones, como por ejemplo los nitratos, se mueven en sentido contrario, hacia el electrodo positivo, pasando a través de las membranas selectivas a aniones, y son bloqueados por las que no lo son. De esta forma se produce un aumento de la concentración salina en las disoluciones de unos compartimentos respecto de sus inmediatos vecinos. La ventaja de este método es que para llevar a cabo la eliminación no es necesario el uso de productos químicos, además el proceso de operación y mantenimiento de una planta de electrodiálisis es muy simple y completamente automático. Por el contrario, el principal inconveniente del sistema, además de no eliminar los nitratos (sólo los concentra), es su alto coste [6, 9, 15].

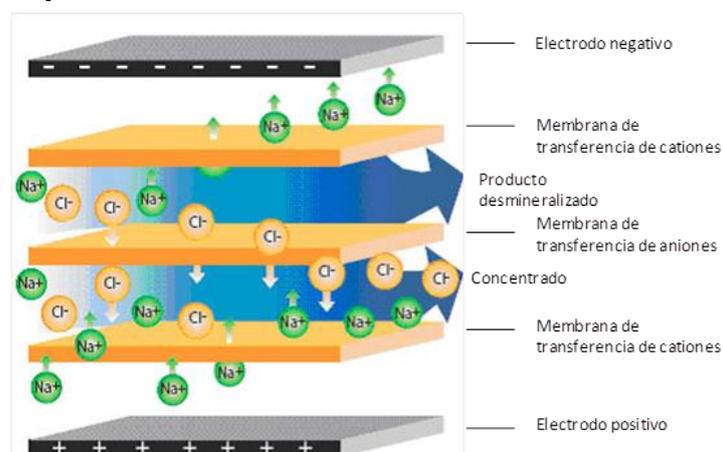


Fig. 1.5.- Esquema del proceso de electrodiálisis.

1.4.2.- Ósmosis inversa

La ósmosis inversa es un proceso en el cual las especies iónicas presentes en el agua se eliminan forzando al agua a pasar a través de una membrana semipermeable [9]. Se basa en el proceso de ósmosis, que es un fenómeno natural por el cual dos soluciones con distintas concentraciones salinas puestas en contacto a través de una membrana semipermeable tienden a igualar sus concentraciones. La figura 1.6 da un esquema simplificado del proceso: al aplicar una presión superior a la presión osmótica se produce el fenómeno de ósmosis inversa, de forma que si se hace pasar a esa presión una corriente de agua a través de una membrana semipermeable, el agua pura fluirá desde la parte más concentrada a la menos concentrada, quedando retenidas las sales por la membrana [16, 17]. La ósmosis inversa es una técnica que permite alcanzar un alto grado de pureza del agua, además permite eliminar pesticidas y

otras impurezas orgánicas. Sin embargo, al obtener un grado de pureza tan elevado, se debe mezclar con agua sin tratar para conseguir una composición apta para el consumo humano.

No obstante, hay que señalar que tanto la ósmosis inversa como la electrodiálisis son los tratamientos comerciales actuales más utilizados para eliminar los nitratos de las aguas naturales [6, 9].

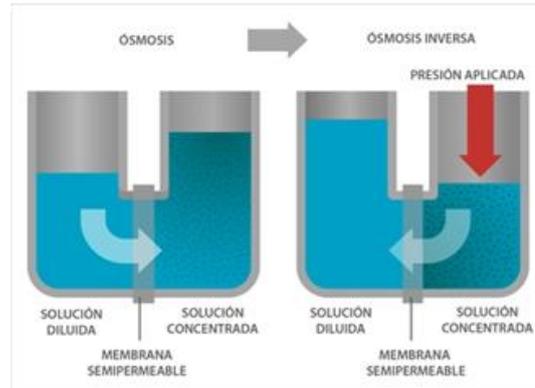


Figura 1.6.- Esquema del proceso de ósmosis inversa.

1.4.3.- Intercambio aniónico

Se basa en el intercambio de iones de una solución (el agua contaminada) por un número químicamente equivalente de iones asociado con el material de intercambio (la resina). La técnica consiste en hacer pasar el agua contaminada a través de una resina de modo que los nitratos (y/o sulfatos) presentes en el agua se intercambien con los cloruros de la resina, obteniéndose el agua tratada. El problema de esta técnica es que cuando la resina se agota debe ser regenerada con una disolución concentrada de sales (figura 1.7), generándose una salmuera que debe ser tratada, además la mayoría de las resinas son más selectivas para atrapar los sulfatos que los nitratos, lo que crea graves problemas en aguas con alto contenido en SO_4^{2-} (como las de la C.Valenciana) y suelen ser costosas.

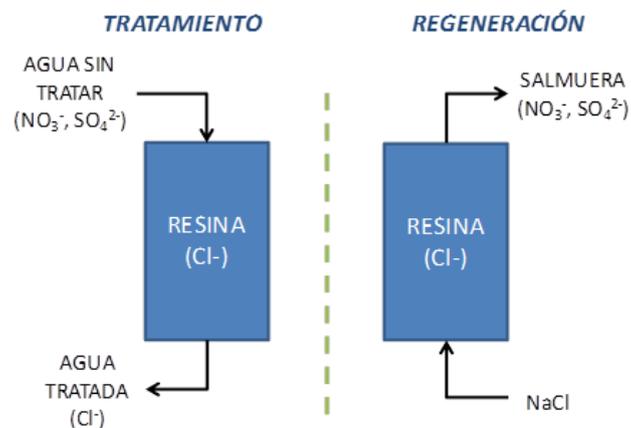


Figura 1.7.- Esquema del sistema de intercambio iónico.

1.4.4.- Desnitrificación biológica

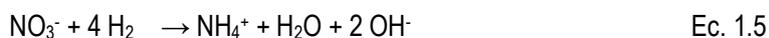
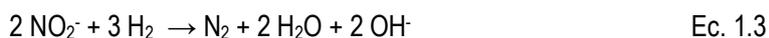
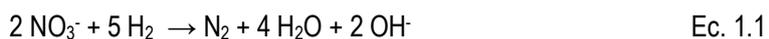
Los procesos de desnitrificación biológica se suelen utilizar en el tratamiento de las aguas residuales e industriales, dando buenos resultados en las depuradoras de aguas residuales urbanas. Sin embargo, esta tecnología no se ha desarrollado en el sector de las aguas potables porque tiene el peligro de la contaminación bacteriana y de la presencia de residuos orgánicos tras el tratamiento del agua. Existen dos tipos de desnitrificación biológica, los procesos autótrofos y los procesos heterótrofos. La desnitrificación autótrofa utiliza H_2CO_3 como fuente de carbono e hidrógeno y azufre como fuente energética. La desnitrificación heterótrofa es más común y más simple y en ella la digestión de la bacteria se produce añadiendo un compuesto orgánico (metanol, etanol o ácido acético) que sirve tanto de fuente de carbono como de fuente energética. El tratamiento consiste en combinar en un reactor biológico una zona anóxica con una zona aireada. En la zona anóxica se desarrollan algunos tipos de bacterias que reducen los nitratos a nitrógeno con el fin de obtener la energía suficiente para su metabolismo cuando les falta el oxígeno molecular [2, 6]. En algunos casos, se debe situar después del tratamiento biológico un post-tratamiento para eliminar el exceso de carbono orgánico añadido, como puede ser una adsorción con carbón activo [18-20].

1.4.5.- Técnicas catalíticas

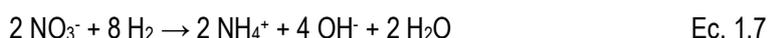
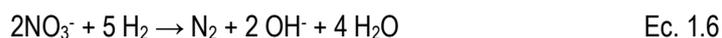
Existen varias técnicas catalíticas para la eliminación de los nitratos del agua:

- La electrocatálisis que consiste en la utilización de un electrodo de carbono soportado con un metal activo para la reducción de los nitratos presentes en el agua. Sin embargo, este proceso presenta eficiencias bastante bajas en comparación con el uso de la reducción catalítica [21-23].
- La fotocatalisis, utilizada para la eliminación de nitratos de aguas residuales, en este caso se usa metanol como agente reductor, obteniendo conversiones de nitrato inferiores al 5% [24]. En este proceso es necesaria la optimización de factores como el tiempo de irradiación, el pH de la disolución, la naturaleza del agente reductor y la naturaleza del metal depositado sobre el catalizador [25], lo que hace muy difícil su utilización para la potabilización del agua.
- La reducción catalítica de nitratos a nitrógeno. Ésta es una manera atractiva de desnitrificar el agua, pues es un proceso en el que el nitrato es reducido a una sustancia inerte como el nitrógeno y no se genera ningún residuo que deba ser tratado. Esta técnica es la que se va a utilizar en este trabajo para la eliminación de nitratos.

La eliminación catalítica de nitratos utilizando hidrógeno como agente reductor fue descrita por primera vez en 1989 por Vorlop y col. [26] y consiste en la reducción de los nitratos por el hidrógeno transformándolos en nitrógeno y agua mediante un catalizador sólido. Sin embargo, durante la reacción se pueden producir también nitritos como producto intermedio y amonio como subproducto [27].



Las ecuaciones anteriores se pueden resumir en las dos siguientes, que representan las reacciones generales de reducción catalítica de nitratos utilizando H_2 como agente reductor.



Existen muchas variables que afectan a estas reacciones desde el tipo de catalizador hasta las condiciones de reacción; siendo los catalizadores empleados en esta reacción mayoritariamente catalizadores bimetálicos constituidos por una combinación entre un metal noble y un metal no noble [28-34].

1.5.- Contaminación del agua por bromatos

La contaminación del agua por bromatos se produce en los procesos de tratamiento del agua por ozonización, del agua potable. La ozonización es un método de potabilización del agua en el que se aprovecha el elevado poder oxidante del ozono para desinfectar, reducir el olor, el color y el carbono orgánico total del agua. Durante la desinfección mediante ozonización (o también mediante la cloración) de aguas que en su origen contienen bromuros, se producen bromatos (oxihaluros). Debido a que los bromatos son cancerígenos para los seres humanos, la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la Agencia Estadounidense de Protección del Medio Ambiente (USEPA), han regulado estrictamente el nivel de bromatos en el agua potable.[47]

Se ha descrito la presencia de bromatos en aguas de consumo humano tratadas previamente en plantas de ozonización. En estas aguas se han medido concentraciones de bromatos 2 a 293 $\mu\text{g/l}$ dependiendo de la concentración previa de iones bromuro, de la dosis de ozono aplicada, del pH, la alcalinidad y el carbono orgánico disuelto. Una vez formado, el bromato es difícil de eliminar, pero es posible reducir su concentración hasta menos de 0,01 mg/l mediante un control adecuado de las condiciones de la desinfección.

1.5.1.- La formación de bromatos

Como se ha indicado anteriormente, la principal fuente de formación de bromatos son los procesos de ozonización usados en algunas plantas potabilizadoras. En estos procesos (ver figura 1.8), el ozono disuelto puede reaccionar con los iones bromuros presentes inicialmente en el agua de dos formas diferentes [36]:

- Ataque molecular directo del O_3 (línea azul figura 1.8)
- Ataque indirecto de los radicales formados en la descomposición del ozono (principalmente HO^*) (línea roja figura 1.8)

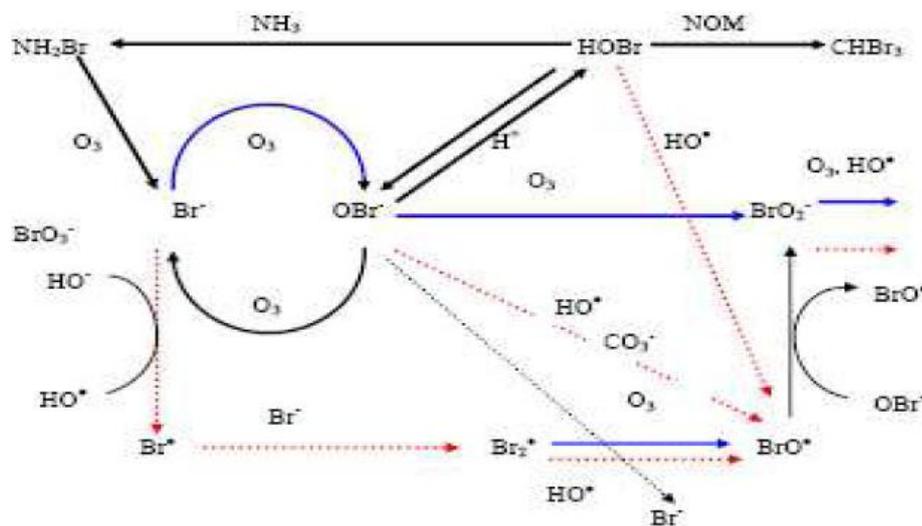


Figura 1.8.- Mecanismo de formación de bromatos.

De esta forma las posibles rutas para la formación de los bromatos son:

- Ozonización directa: en esta ruta sólo el ozono (O_3) está implicado en la formación de bromatos (BrO_3^-) al oxidar directamente a los iones bromuro (Br^-) a BrO^- y estos a BrO_3^- .
- Ozonización directa/indirecta: en primer lugar, el ozono molecular (O_3) reacciona con los iones bromuro (Br^-) para formar iones hipobromito (BrO^-) que están en equilibrio con el ácido hipobromoso ($HOBr$), el cual reaccionará posteriormente con los radicales OH^* para formar iones bromato (BrO_3^-).
- Ozonización indirecta/directa: los radicales (OH^*) reaccionan con iones bromuro (Br^-) para formar radicales bromuro (Br^*), que luego reaccionan con el ozono molecular (O_3) para formar radicales hipobromito (BrO^*). Estos se oxidan a bromito (BrO_2^*) y finalmente se forman los iones bromato.

Los parámetros que influyen en la formación de bromatos, se pueden dividir en dos grupos [37] :

- Parámetros físico-químicos del agua : pH, temperatura, alcalinidad, presencia de amonio o materia orgánica, concentración de bromuro, etc. Estos parámetros influyen en el equilibrio entre el ácido hipobromoso y los iones hipobromito, que es el principal intermedio en la formación de bromatos.
- Parámetros asociados a las condiciones de ozonización: tratamiento de ozono, ozono residual, etc.

Parámetros físico-químicos:

- Concentración de iones bromuro: El bromuro es el precursor de los bromatos, por lo que la formación de bromatos aumenta con la concentración de bromuros.
- pH: Valores altos de pH favorecen la formación de hipobromito debido a que el equilibrio : $\text{BrO}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HOBr}$, depende del pH. Al ser el hipobromito el precursor del bromato, un elevado aumento en los valores de pH, favorece la formación de bromatos.
- Materia orgánica: La principal fuente de materia orgánica en el agua, procede de la descomposición de vegetales y microorganismos del agua. En presencia de materia orgánica la formación de bromatos se produce principalmente a partir del mecanismo de radicales y las reacciones entre la materia orgánica y el ozono impiden la oxidación inicial del Br^- a $\text{HOBr}^-/\text{BrO}^-$.
- Nitrógeno amoniacal: según varios estudios, la presencia de nitrógeno amoniacal retrasa la formación de bromatos durante la ozonización. Este retraso, puede estar relacionado con la reacción del amoníaco con el HOBr para producir bromaminas:



- Temperatura: un aumento de la temperatura conduce a un aumento en la cantidad del bromato formado. Una alta temperatura, facilita la formación de radicales HO^* , favoreciendo el mecanismo radicalario para la formación de bromato, mientras que un decrecimiento de la temperatura favorece el mecanismo molecular.
- Alcalinidad: está determinada generalmente por el contenido de carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos en el agua. Una elevada alcalinidad favorece la producción de bromatos. Los radicales HO^* reaccionan con los iones carbonato, CO_3^{2-} , e iones hidrogenocarbonato, HCO_3^- , para formar radicales $\text{CO}_3^{\cdot-}$. Estos radicales pueden oxidar BrO^- a BrO^* y este último reacciona con el ozono para producir bromato de acuerdo con:



1.5.2.- Efectos de los bromatos en la salud

Los bromatos en el agua potable son indeseables debido a que se sospecha que pueden tener un efecto cancerígeno sobre los humanos. Se estima que el límite superior de la potencia cancerígena del bromato es de 0,19 mg/kg de peso corporal al día, por lo que el valor de referencia para el bromato contenido en agua potable es de 0,01 mg/L.

Se ha concluido que, a pesar de que no hay indicios suficientes sobre la capacidad cancerígena del bromato de potasio en las personas, sí hay pruebas suficientes de su capacidad cancerígena en animales de experimentación, por lo que se ha clasificado en el Grupo 2B (posiblemente cancerígeno para el ser humano).

El bromato es mutágeno tanto *in vitro* como *in vivo*. Actualmente no hay pruebas suficientes para determinar el modo de acción cancerígena del bromato de potasio. La observación de tumores en animales de experimentación y la respuesta positiva del bromato en diversos estudios de genotoxicidad, sugiere su reactividad con el ADN [38].

Las *Normas internacionales para el agua potable* de la OMS de 1958, 1963 y 1971 y la primera edición de las *Guías para la calidad del agua potable*, publicada en 1984, no hacía referencia al bromato. Las Guías de 1993 indicaban que la concentración de bromato en el agua de consumo debía tener un valor máximo de 0,003 mg/L. Sin embargo, debido a las limitaciones de los métodos analíticos y de tratamiento disponible, se recomendó un valor provisional de referencia de 0,025 mg/L, asociado a un valor máximo del riesgo adicional de cáncer de 7×10^{-5} .

1.6.- Sistemas de eliminación de bromatos

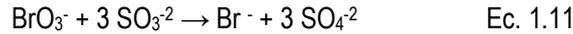
Las técnicas de separación descritas para la eliminación de nitratos, pueden utilizarse también para eliminar los bromatos. En este apartado se describen únicamente las técnicas específicas para el tratamiento de los bromatos en la plantas de potabilización de aguas.

1.6.1.- Reducción química y catalítica

Los bromatos pueden ser reducidos a bromuros con la adición de agentes reductores. Esta reducción pueden ser química o catalítica [35-43]. La reducción química, sigue un mecanismo redox, utilizando $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^0$ [39] o compuestos sulfurosos [40] como agentes reductores.

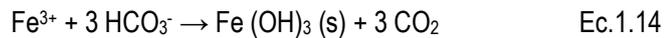
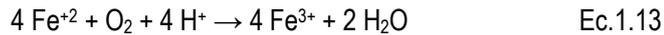
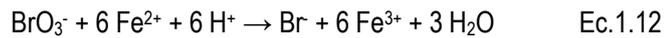
- **Reducción química**

Con compuestos sulfurosos: la reacción que tiene lugar es:



Esta reacción de reducción depende del pH obteniendo una reducción del 7% a pH= 6,5. Este método está aún en proceso de desarrollo a nivel de laboratorio.

Fe (II): Los bromatos pueden ser eliminados del agua natural usando reactivos de Fe (II) [41]. El Fe (II) se oxida a Fe (III) y los bromatos se reducen a bromuros, la reacción se lleva a cabo fácil y rápidamente pero depende del pH, favoreciendo un pH ácido la reducción de los bromatos. El oxígeno disuelto es también un parámetro clave que necesita ser controlado en esta reacción. Las reacciones que se producen son:



Fe (0): La reducción del bromato fue investigada por Westerhoff y col [42] siguiendo una ruta electroquímica. La reacción que tiene lugar es:



Otros contaminantes también pueden ser reducidos mediante esta técnica, como los cloratos y nitratos. Durante la reacción, mientras que el bromato se reduce a bromuro, los cloratos y los nitratos se reducen a cloruros, amonio y nitritos, respectivamente. La eficiencia de la eliminación de contaminantes es la siguiente: bromato > clorato > nitrato.

La reducción de bromato no está afectada por la presencia de especies de nitrato, clorato y carbonato, mientras que se observa una disminución de la constante de velocidad en presencia de especies de fosfato.

- **Reducción catalítica**

La hidrogenación catalítica todavía no está reconocida como una técnica de tratamiento eficaz a escala industrial para eliminar las sustancias químicas no deseadas en el agua. Tal como se ha indicado en el apartado 1.4.5 Vorlop y col.[26] desarrollaron por primera vez el método de hidrogenación catalítica utilizando catalizadores bimetalicos para reducir selectiva y eficazmente nitratos a N₂ en medio acuoso. La principal desventaja del proceso es que se forma nitrito como intermedio y amonio como subproducto. Esta técnica también podría aplicarse para la reducción de los bromatos en agua. No obstante, existe muy poca información sobre la eliminación catalítica de bromatos en medio acuoso. La descomposición del bromato es termodinámicamente posible a través de las reacciones redox que implican la oxidación del agua y la subsiguiente reducción del bromato de acuerdo con las siguientes reacciones:



Thakur y col. [43] estudiaron la reducción catalítica de bromato en agua y observaron una alta actividad catalítica en los catalizadores de rutenio soportados sobre nanofibras de carbono Ru/CNF.

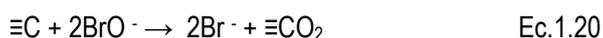
Chen y col. [35] estudiaron la reducción catalítica de bromato, utilizando como catalizadores metales nobles (Pt, Pd) soportados en diferentes soportes (SiO_2 , Al_2O_3 y carbón activado), observando que la reducción del bromato se producía más rápidamente sobre catalizadores soportados en Al_2O_3 , debido a su alto punto isoeléctrico. Estos autores describieron también que el catalizador de Pd/ Al_2O_3 exhibe mayor actividad catalítica que el catalizador de Pt/ Al_2O_3 , con un 100% de eliminación. Los resultados indican que la reacción depende del pH, obteniendo mejores resultados a pH bajo. Estos resultados indican que la hidrogenación catalítica es altamente eficaz para la eliminación de bromato y podría ser, potencialmente utilizado como una técnica general.

Esta técnica es la que se va a utilizar en este trabajo para la reducción de bromatos.

1.6.2.- Tratamiento con carbón activo

El carbón activo se utiliza comúnmente en las plantas de tratamiento de agua potable y también presenta cierta actividad para la eliminación de los bromatos. La eficiencia de los procesos que utilizan carbón activo depende de varios parámetros, entre ellos la naturaleza del carbón activo, el tiempo de contacto, la concentración inicial de bromato, la presencia de materia orgánica, etc.

En la reducción de bromatos con carbón activo el mecanismo presenta dos etapas, la primera de ellas implica la adsorción del bromato sobre el carbón activo, reduciendo el bromato a hipobromito y oxidando el C a CO_2 que queda adsorbido en la superficie del carbón activo. En la segunda etapa se produce la reducción del hipobromito a bromuro, oxidando otro centro $\equiv\text{C}$ a CO_2 que queda adsorbido en la superficie del carbón activo [44]:



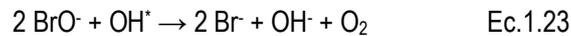
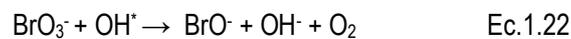
\equiv : superficie de carbón activo

1.6.3.- Membranas

Las membranas de nanofiltración permiten eliminar un gran número de compuestos contaminantes del agua y pueden utilizarse para eliminar los bromatos del agua. Así, experimentos realizados por Marhama y col. [45] han evidenciado que la membrana de nanofiltración permite separar bromato de bromuro. Dependiendo de la concentración inicial de bromatos y bromuros. A pesar de la rentabilidad de estas membranas hay que tener en cuenta que las membranas deben ser tratadas a menudo posteriormente debido a la elevada concentración de sustancias presentes en el agua.

1.6.4.- UV

Siddiqui y col. [46] investigaron la fotodisociación del bromato en lámparas de UV de media presión. La técnica UV proporciona energía suficiente ($h\nu$) para generar radicales OH^\bullet que reaccionarán con BrO_3^- reduciéndolo a Br^- siguiendo las ecuaciones:



El uso de las lámparas de UV de media presión se debe a que las lámparas de baja presión emiten luz UV únicamente alrededor de 254 nm, mientras que las de media presión disponen de un amplio rango de emisión, la molécula de bromato absorbe a 190 nm, por lo tanto la fotodisociación del bromato no se producirá con lámparas de UV de baja presión y será necesario el uso de lámparas de UV de media presión.

El principal inconveniente de la técnica UV es el tiempo de radiación necesaria para lograr la eliminación de bromatos ya que como señalan Siddiqui y col., se necesitan varios minutos para eliminar los bromatos de manera significativa. Además, los tratamientos UV requieren una cantidad importante de energía y suele ser necesario combinarlos con otro tipo de tratamientos.

El tratamiento UV puede ir acompañado de un proceso catalítico: fotocatalisis. Debido a sus propiedades específicas (estabilidad, no corrosivo, no contaminante para el medio ambiente, abundante y rentable), el TiO_2 ha sido el semiconductor más estudiado en fotocatalisis. Así se ha descrito [41], que cuando se utiliza 500 mg/L de Pt/TiO_2 como fotocatalizador, sobre una corriente de agua con concentración de bromatos de 50 $\mu\text{g/L}$ y se aplica una intensidad de rayos UV de 14,9 mW/cm^2 , se consigue reducir la concentración de bromatos hasta 10 $\mu\text{g/L}$, pero con 60 minutos de tiempo de contacto. Por esta razón, este proceso no es económicamente atractivo y su aplicación no está todavía disponible.

Referencias

- [1] IMAES, *Control y Gestión de una Planta de Potabilización de Aguas*, Grupo de Ingeniería Química y Medioambiental. ETSII. UCLM (2009).
- [2] J. A. Mendoza Roca, M. T. Montañés Sanjuan, A. E. Palomares Gimeno, *Ciencia y Tecnología del Medio Ambiente*, (1998).
- [3] A. Gallardo Izquierdo, *Máster en Medio Ambiente y Empresa. Módulo 6: Agua, Depuración*, Departamento de Ingeniería Mecánica y Construcción. Universitat Jaume I (2008).
- [4] Evaluación Ambiental Estratégica de la Estrategia Nacional para la Modernización Sostenible de los Regadíos. Horizonte 2015, Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino. Secretaría de Estado de Medio Rural y Agua. Dirección General del Agua (2010).
- [5] Departamento Técnico de IDAGUA, S.A.; *Tecnología del Agua*, 4 (1982).
- [6] J. G. Prato Moreno, PhD thesis, Universidad Politécnica de Valencia (Valencia), (2004).
- [7] Ministerio de Medio Ambiente, *Caracterización de las Fuentes Agrarias de Contaminación de las Aguas por Nitratos*, (1996).
- [8] L. Fernández Ruiz; *Enseñanzas de la Tierra*, 15 (2007) 257.
- [9] NATO ASI Series, *Nitrate contamination. Exposure, consequence and control*, Vol. 30, Bogárdi, Istvan Kuzelka, Robert D. ed. (1990).
- [10] Generalitat de Catalunya Departament de Salut, Los nitratos en el agua de consumo (2010).
- [11] Organización Mundial de la Salud, Metahemoglobinemia (2010).
- [12] G. Gulis, M. Czompolyova, J. R. Cerhan; *Environmental Research*, 88 (2002) 182.
- [13] Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano, BOE 45 (2003).
- [14] Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino, Perfil Ambiental de España (2009).
- [15] A. El Midaoui, F. Elhannouni, M. Taky, L. Chay, M. A. Menkouchi Sahli, L. Echihabi, M. Hafsi; *Separation and Purification Technology*, 29 (2002) 235.
- [16] R. Molinari, P. Argurio, L. Romeo; *Desalination*, 138 (2001) 271.
- [17] J. Bohdziewicz, M. Bodzek, E. Wasik; *Desalination*, 121 (1999) 139.
- [18] S. Aslan, A. Türkman; *Process Biochemistry*, 40 (2005) 935.
- [19] S. Aslan, A. Turkman; *Process Biochemistry*, 41 (2006) 882.
- [20] S. Aslan; *Process Biochemistry*, 40 (2005) 417.
- [21] J. W. Peel, K. J. Reddy, B. P. Sullivan, J. M. Bowen; *Water Research*, 37 (2003) 2512.
- [22] Y. Wang, J. Qu, R. Wu, P. Lei; *Water Research*, 40 (2006) 1224.
- [23] M. T. de Groot, M. T. M. Koper; *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 562 (2004) 81.
- [24] T. Mori, J. Suzuki, K. Fujimoto, M. Watanabe, Y. Hasegawa; *Applied Catalysis B: Environmental*, 23 (1999) 283.
- [25] W. Gao, N. Guan, J. Chen, X. Guan, R. Jin, H. Zeng, Z. Liu, F. Zhang; *Applied Catalysis B: Environmental*, 46 (2003) 341.

- [26] K. D. Vorlop, T. Tacke; *Chemie Ingenieur Technik*, 61 (1989) 836.
- [27] M. D'Arino, F. Pinna, G. Strukul; *Applied Catalysis B: Environmental*, 53 (2004) 161.
- [28] F. Gauthard, F. Epron, J. Barbier; *Journal of Catalysis*, 220 (2003) 182.
- [29] U. Prüsse, K.-D. Vorlop; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 173 (2001) 313.
- [30] A. Pintar; *Catalysis Today*, 77 (2003) 451.
- [31] S. Hörold, K. D. Vorlop, T. Tacke, M. Sell; *Catalysis Today*, 17 (1993) 21.
- [32] H. Berndt, I. Mönnich, B. Lücke, M. Menzel; *Applied Catalysis B: Environmental*, 30 (2001) 111.
- [33] O. M. Ilinitch, L. V. Nosova, V. V. Gorodetskii, V. P. Ivanov, S. N. Trukhan, E. N. Gribov, S. V. Bogdanov, F. P. Cuperus; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 158 (2000) 237.
- [34] A. J. Lecloux; *Catalysis Today*, 53 (1999) 23.
- [35] H.Chen, Z. Xu, H.Wan, J.Zheng, D.Yin, S.Zheng; *Applied Catalysis B:Environmental*, 96 (2010) 307
- [36] P.J Loveland, E.G. Means; IOA/IUVA World Congress, Mon-PM3-4 (2007)
- [37] M. Siddiqui, G. Amy; *Journal of American Water Works Association*, 85 (1993) 63
- [38] Organización Mundial de la Salud, Bromate in drinking water (2003)
- [39] L. Xie, C.Shang; *Chemosphere*, 64 (2006) 919
- [40] M.Prados- Ramirez, N.Ciba, M.Bourbigot; *Water Supply*, 13 (1995) 61
- [41] M. Siddiqui, G. Amy, K. Ozekin, P. Westerhoff; *Ozone:Science and Engineering*, 18 (1994) 271
- [42] P.Chao, P.Westerhoff; *Water Quality Technology Conference: Stewardship of Drinking Water Quality* (2003)
- [43] D.B. Thakur, R.M. Tiggelaar, Y. Weber, J.G.E.Gardeniers, L.Lefferts, K.Seshan; *Applied Catalysis B: Environmental* 102 (2011) 243
- [44] W.J. Huang, C.Y. Chen, M.Y. Peng; *Water SA*, 30 (2004) 369
- [45] T.F. Marhaba, M. Asce, P.E. Medlar; *Proceedings AWWA Water Quality technology Conference*, (1993)
- [46] M. Siddiqui, G. Amy, L.J. Mc Collum; *Ozone: Science and Engineering*, 16 (1996) 157
- [47] World Health Organisation. Background Document for Preparation of Who Guidelines for Drinkin – water quality. (2005)

2.- Objetivos

En la introducción se ha descrito que existen numerosas zonas cuyas aguas no son aptas para el consumo humano por estar contaminadas por nitratos. También se ha descrito que en el proceso de ozonización, utilizado en las plantas potabilizadoras, se pueden producir bromatos, que también es un contaminante nocivo para la salud. Por ello es necesario desarrollar un método eficaz para que su eliminación no genere nuevos contaminantes. La reducción catalítica podría ser una técnica adecuada para conseguirlo.

Por tanto, el objetivo de este trabajo es el desarrollo de un sistema catalítico para la eliminación de nitratos y bromatos en aguas empleando hidrógeno como agente reductor. Para ello, se optimizarán las condiciones de trabajo, el tipo de catalizador y sistema de reacción.

En concreto, se comparará la actividad de los diferentes catalizadores soportados sobre diversos materiales para la reducción de nitratos y bromatos en agua. Así, se estudiarán diversos sistemas catalíticos monometálicos o combinaciones de metales basados en pares metal noble – metal no noble que se soportarán sobre óxidos y carbones, determinando tanto la actividad como la selectividad de los catalizadores preparados y optimizados en las condiciones de reacción.

3.- Procedimiento

experimental

3.1. Materiales

Los reactivos utilizados en el presente trabajo son los que se detallan a continuación:

3.1.1. Gases

Los gases usados en este proyecto fueron suministrados por Abelló Linde, S. A., siendo éstos:

- Dióxido de carbono 5.0, 99,999%.
- Hidrógeno 5.0, 99,999%.

3.1.2. Líquidos

- Agua destilada.
- Agua de diferentes procedencias. En la siguiente tabla se muestran las propiedades más relevantes de los tipos de agua usada en el presente trabajo.

Tabla 3. 1. Composición y procedencia de las aguas contaminadas por nitratos y bromatos usadas en el trabajo.

Procedencia	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Ca ²⁺ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	BrO ₃ ⁻ (mg/L)
Agua de pozo	1000	185	79	200	125	-
Agua destilada con NO ₃ ⁻	183	~0	~0	~0	100	0
Agua residual Industrial	7100	1,2	5	4,2	1055	-
Agua destilada con BrO ₃ ⁻	47	~0	~0	~0	0	50
Industrial con BrO ₃ ⁻	4000	1000	80	1900	30	50
Natural con BrO ₃ ⁻	570	100	24	70	30	50
Agua destilada con NO ₃ ⁻ y BrO ₃ ⁻	240	~0	~0	~0	100	50

3.1.3. Sólidos

Los reactivos sólidos utilizados durante este trabajo y los sólidos usados como soportes son los siguientes:

- Alúmina, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 99,5%, Merck.
- Cloruro de amonio, $\text{NH}_4\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, >99%, Fluka.
- Bromato de potasio, KBrO_3 , 99,8%, Sigma-Aldrich.
- Nitrato de paladio (II), $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Fluka.
- Nitrato de potasio, KNO_3 , 99%, Fluka.
- Nitrito de sodio, NaNO_2 , 98%, Fluka.
- Test para el análisis de amonio Spectroquant®, 0,01 – 3,5 mg/L NH_4^+ , Merck.
- Test para el análisis de nitratos Spectroquant®, 1 – 90 mg/L NO_3^- , Merck.
- Test para el análisis de nitritos Spectroquant®, 0,02 – 3,0 mg/L NH_4^+ , Merck
- Disolución para el análisis de bromuros, Isab bromure, Fischer Scientific

3.1.4.- Catalizadores

Los catalizadores utilizados en este trabajo son catalizadores de Pd o Pd/Sn soportados sobre fibras de carbono o sobre alúmina.

Los catalizadores soportados sobre alúmina, fueron sintetizados en nuestro laboratorio y los soportes de fibras de carbono fueron suministrados por l'École polytechnique fédérale de Lausanne, EPFL. Estos últimos soportes eran nanofibras de carbono (CNF), fibras de carbón activo (ACF) o nanofibras de carbono sobre fibras de metal sinterizado (CNF/SMFinc).

Concretamente los catalizadores que se utilizaron fueron:

- (0,3%Pd+0,15%Sn)/5%CNF/SMFinc
- (0,5%Pd+0,25%Sn)/ACF
- (5%Pd+2,5%Sn)/ACF
- 0,3%Pd/5%CNF/SMFinc
- 0,3%Pd/Al₂O₃
- 5%Pd/ACF

CNF: Soporte, nanofibras de carbono

ACF: Soporte, fibras de carbón activo

SMFinc: Fibras de metal sinterizado

3.2.- Preparación de los catalizadores

Los catalizadores preparados en nuestro laboratorio se prepararon por impregnación a volumen de poro, por ello el soporte catalítico se impregnó con la disolución de la sal de paladio ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) de tal manera que el volumen de la disolución llenase todos los poros del sólido, evitándose la presencia de un exceso de disolución en el mismo. La disolución contenía la concentración necesaria de metal para conseguir la composición metálica deseada en el catalizador. Posteriormente, el catalizador se secó a 100°C y se calcinó en aire siguiendo la rampa de calcinación de la figura 3.1.

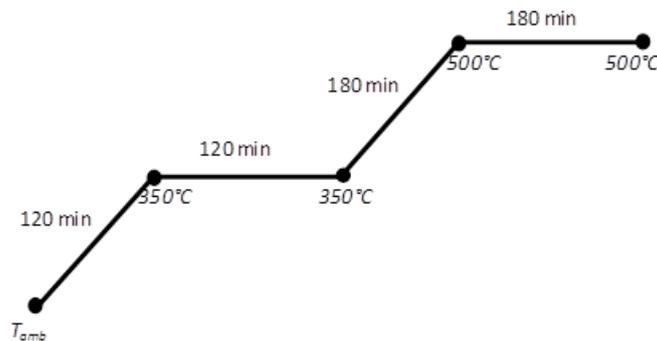


Fig.3.1.- Esquema del tratamiento térmico de los catalizadores impregnados a volumen de poro.

En la mayoría de los casos los catalizadores utilizados se activaron previamente a la reacción, con un flujo de hidrógeno de 100 mL/min a 500°C durante 4 horas.

3.3.- Ensayos catalíticos

Los sistemas de reacción utilizados en el presente trabajo fueron un reactor discontinuo de tanque agitado o un reactor de flujo de pistón.

3.3.1.- Reactor discontinuo de tanque agitado

El reactor discontinuo de tanque agitado (batch) consiste en un reactor de vidrio de 1 litro equipado con un agitador de teflón, tal como se muestra en la figura 3.2. Los experimentos se realizaron a presión atmosférica y temperatura ambiente. Se utilizaron dos difusores de gases para introducir el hidrógeno que actúa como agente reductor y en su caso, el CO₂ que se usa para controlar el pH del medio de reacción en las reacciones de reducción de nitratos.

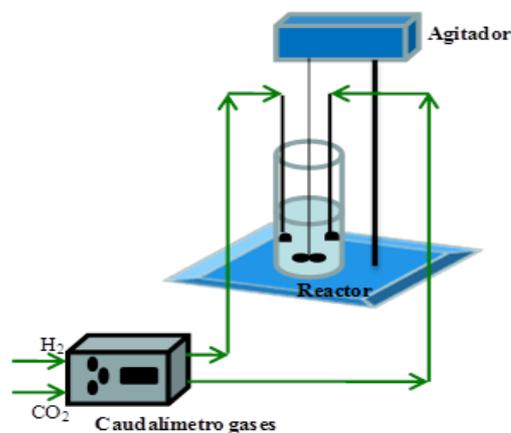


Figura 3.2.- Esquema del reactor discontinuo de tanque agitado.

Los experimentos realizados con el reactor discontinuo de tanque agitado se inician hidrogenando previamente 600 mL del agua de reacción durante 1 hora. Después de esto se añade la masa de catalizador que deseemos y se empieza la reacción añadiendo 250 mL/min de hidrógeno y, en su caso, 250 mL/min de dióxido de carbono. Se mantiene durante toda la reacción una agitación constante de 900 rpm. Con el fin de determinar las concentraciones de los reactivos y productos de reacción, se toman, cada cierto tiempo, muestras del agua de reacción con una jeringa, filtrando el agua con el fin de que no existan restos de catalizador que la enturbien.

El catalizador se recupera al final de cada reacción filtrando el agua y dejándolo secar a 100°C.

3.3.2.- Reactor de flujo de pistón

El reactor de flujo de pistón utilizado consiste en un tubo de vidrio de 1,5 cm de diámetro y 14,5 cm de longitud en el que se introduce la mezcla de hidrógeno y en su caso dióxido de carbono y el agua de reacción. En este sistema los gases se añadieron mediante un controlador de gases, mientras que el agua se añadió utilizando una bomba perfusora. Los gases y el agua se mezclaron en una pequeña zona previa al reactor y posteriormente se pusieron en contacto con el catalizador. La salida de los gases y el agua después de reacción se realizó por la parte superior del reactor. Los experimentos se realizaron a presión y temperatura ambiente. En la figura 3.3 se muestra el esquema del reactor de flujo de pistón utilizado.

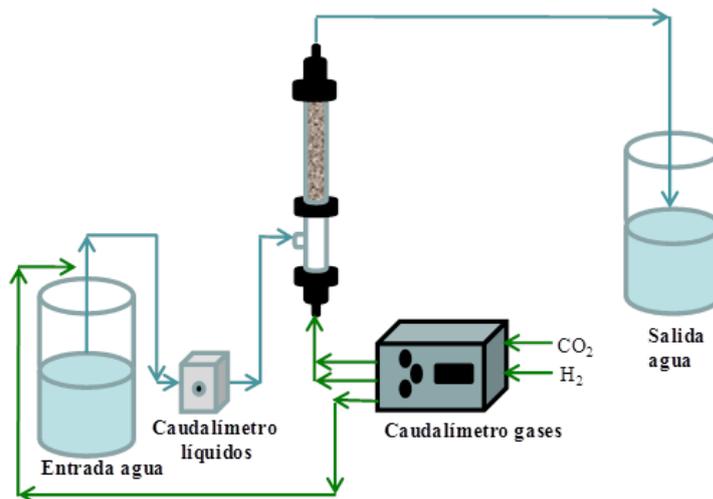


Figura 3.3.- Esquema del reactor de flujo de pistón.

Como en los casos anteriores, en los experimentos con el reactor de flujo de pistón el agua a tratar del depósito de entrada se hidrogena previamente con el fin de desplazar el oxígeno existente. Posteriormente, se introduce en el reactor la cantidad de catalizador necesaria para cada reacción. A continuación se empiezan a añadir los gases (250 mL/min de H_2 y en su caso 250 mL/min de CO_2) y el agua de reacción (5 o 20 mL/min) y se inicia la reacción. Del agua de salida de la reacción se van recogiendo muestras cada determinado tiempo para el posterior análisis de los reactivos y de los productos de reacción.

3.4.- Análisis de muestras y resultados

3.4.1.- Análisis de muestras

Las concentraciones de nitrato, nitrito y amonio presentes en las muestras se determinaron mediante espectroscopia ultravioleta/visible de absorción, utilizando un equipo JASCO UV/VIS Spectrophotometer, modelo V-530. La espectroscopía UV/VIS de absorción es una técnica física que se basa en la absorción de radiación emitida a una determinada longitud de onda por parte de la muestra a analizar. La intensidad de la radiación que llega al detector se analiza y se compara con la intensidad de radiación inicial. La intensidad de radiación absorbida puede relacionarse con la concentración según la ley de Lambert y Beer, la cual se expresa como:

$$A = a l c \quad \text{Ec. 3.1}$$

donde, A es la absorbancia, a la absortividad, l es el espesor de la capa o camino óptico y c la concentración.

De las muestras tomadas durante la reacción se toman tres alícuotas que se preparan para el análisis de nitrato, nitrito y amonio, agregándoles los reactivos para análisis fotométricos (Merck-Spectroquant®), que permiten determinar la concentración de los tres iones en un rango variable de concentraciones. Una vez agregados los reactivos de los tests de análisis a las muestras, cada ión se analiza a una longitud de onda determinada y su concentración se determina a través de rectas de calibrado.

Las concentraciones de bromuros presentes en las muestras se determinan mediante un ión selectivo a bromuros, el cual está conectado a un ionómetro (Ion 700) previamente calibrado que nos indica la concentración de iones bromuro que tenemos en la muestra. Antes de realizar el análisis se añade una cantidad determinada de la disolución estabilizadora, Isab bromure (Fisher Scientific), para evitar posibles interferencias.

3.4.2.- Resultados

En cada experimento se determinan la conversión y las selectividades obtenidas a lo largo de la reacción.

La conversión a nitrato (X) para cada tiempo t se calcula mediante la siguiente expresión:

$$X_t (\%) = \frac{n_{NO_3^-,0} - n_{NO_3^-,t}}{n_{NO_3^-,0}} \cdot 100 \quad \text{Ec. 3.2}$$

donde, $n_{NO_3^-,0}$ es el número de moles de nitrato a tiempo cero (mmol NO_3^-) y $n_{NO_3^-,t}$ es el número de moles de nitrato a tiempo t (mmol NO_3^-).

Por otra parte, las selectividades a nitrito y a amonio ($S_{i,t}$), se calculan mediante la ecuación 3.3:

$$S_{i,t} (\%) = \frac{n_{i,t} - n_{i,0}}{n_{NO_3^-,0} - n_{NO_3^-,t}} \cdot 100 \quad \text{Ec. 3.3}$$

siendo, i el nitrito o el amonio, y $n_{i,t}$ el número de moles del ión i estudiado a tiempo t o a tiempo cero ($n_{i,0}$).

La conversión a bromuros (X) para cada tiempo t se calcula mediante la siguiente expresión:

$$X_t (\%) = \frac{n_{Br_t^-}}{n_{BrO_3^-,0} - n_{Br_t^-}} \cdot 100 \quad \text{Ec. 3.4}$$

donde, $n_{BrO_3^-,0}$ es el número de moles de bromato a tiempo cero (mmol BrO_3^-) y $n_{Br_t^-}$ es el número de moles de bromuro a tiempo t (mmol Br^-).

4.- Resultados y discusión

4.- Resultados y discusión

En estudios previos se determinaron las condiciones de reacción más adecuadas para la eliminación de nitratos y bromatos en aguas, utilizando H_2 como agente reductor [1].

Estas condiciones son:

- Un pH próximo a 6,5 que se ajusta, si es necesario, mediante el burbujeo de CO_2 en el reactor. Esto es especialmente importante en las reacciones de reducción de nitratos, ya que en esta reacción se forman especies hidroxilo que hacen aumentar el pH del agua a lo largo de la reacción. La presencia de estas especies favorece la formación de amonio y la precipitación de carbonato cálcico, sobre el catalizador cuando se utilizan aguas naturales. En el caso de la reacción de eliminación de bromatos esto no es necesario, ya que el pH no varía a lo largo de la reacción.
- Temperatura ambiente, pues no se observa una variación sustancial de la actividad del catalizador al modificar la temperatura de reacción y de esta manera el proceso es económicamente más viable.
- Una velocidad de agitación de 900 rpm, ya que velocidades menores producen problemas de difusión externa y velocidades superiores provocan problemas de contacto del sistema gas-líquido-sólido.
- Presión atmosférica, puesto que presurizar el sistema no modifica ni la actividad ni la selectividad del catalizador y al trabajar a presión atmosférica se minimizan los costes de operación.

En este trabajo se va a estudiar en estas condiciones la actividad de distintos catalizadores Pd/Sn y Pd para la eliminación de nitratos y bromatos respectivamente, en distintos tipos de aguas.

4.1.- Reacciones con nitratos

Los catalizadores más activos en las reacciones de reducción de nitratos son catalizadores basados en combinaciones de un metal noble y un metal no noble [2-7]. Por ello los catalizadores utilizados son catalizadores de Pd/Sn soportados sobre distintos materiales.

4.1.1.-Actividad de los catalizadores

En primer lugar se comprobó la necesidad de utilizar catalizadores bimetalicos para la reducción de nitratos, para ello se comparó la actividad de un catalizador conteniendo solo Pd con la de un catalizador conteniendo Pd/Sn.

Tal como se observa en la figura 4.1, es necesaria la presencia del par Pd/Sn para que tenga lugar la reacción pues el catalizador monometálico no presenta actividad catalítica. Esto es debido a que el par metal noble/metal no noble es necesario para el inicio de la reducción del NO_3^- a NO_2^- , el cual se reducirá posteriormente a N_2 o NH_4^+ sobre los centros de Pd. Es también necesario la presencia de

centros Pd aislados pues sobre esos centros se adsorberá y se activará el H_2 , que actúa como agente reductor. [12].

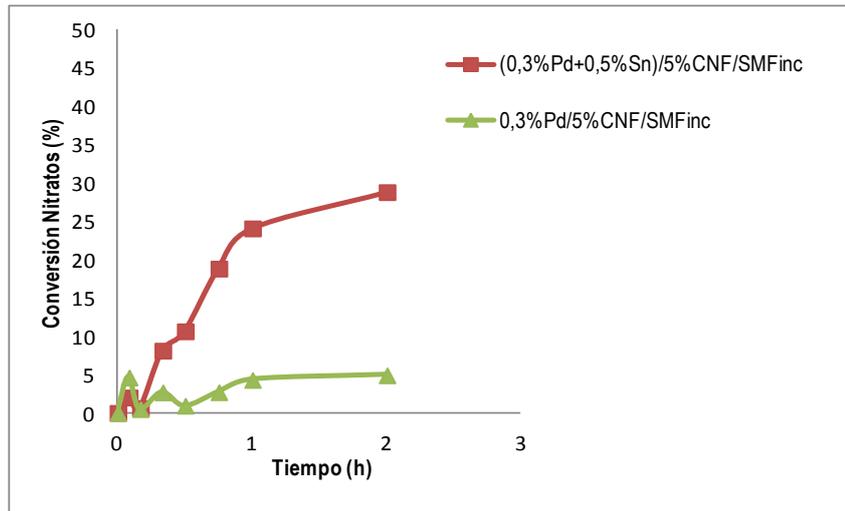


Figura 4.1.- Actividad del catalizador de Pd/Sn y del catalizador de Pd en la reducción de nitratos (0,5 g de catalizador, 250 mL/min H_2 , 250 mL/min CO_2 , 600 mL de agua destilada con 100 ppm de NO_3^- , Batch).

La actividad de los diferentes catalizadores bimetalícos utilizados en este trabajo se compara en la figura 4.2. En esta figura se observa que el catalizador más activo es el catalizador (0,5%Pd+0,25%Sn)/ACF, que a las dos horas de reacción produce una conversión superior al 50%, eliminando completamente los nitratos del medio tras 6 horas de reacción. Cabe destacar que con este catalizador se obtienen mejores resultados que con los catalizadores soportados sobre nanofibras de carbono (CNF/SMFinc). Esto indica que en los soportes de fibras de carbón activo se minimizan los problemas de transferencia de materia que afectan a esta reacción [8] y se consigue una mayor dispersión de los metales activos.

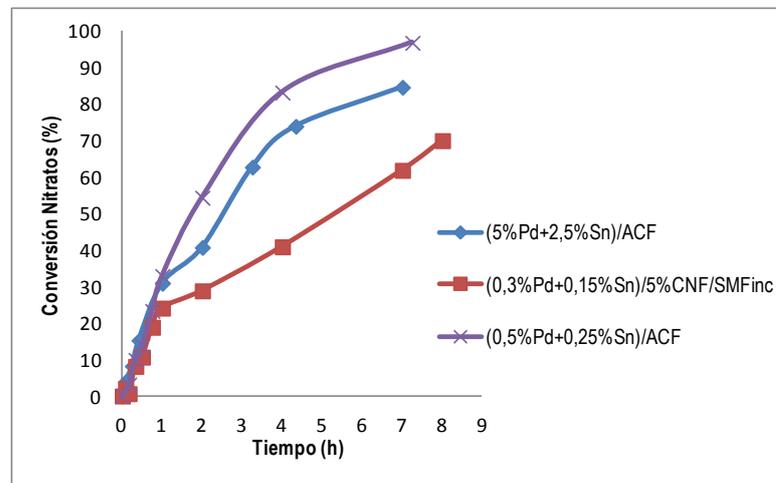


Figura 4.2.- Actividad de los catalizadores utilizados en el trabajo en la reducción de nitratos (0,5 g de catalizador, 250 mL/min H_2 , 250 mL/min CO_2 , 600 mL de agua destilada con 100 ppm NO_3^- , Batch).

4.1.2.- Influencia del tiempo de contacto

El tiempo de contacto es un factor clave para determinar la masa de catalizador que debe utilizarse en la reacción con el fin de obtener los mejores resultados. En este apartado se ha estudiado cómo varía la actividad del catalizador al modificar la masa de catalizador y para ello se realizaron ensayos con 0,5 y 1 gramo del catalizador (0,5%Pd+0,25%Sn)/ACF, que es el que mejor resultados daba, obteniendo los resultados que se muestran en la figura 4.3. Como es de esperar al aumentar la masa del catalizador, es decir, al aumentar el tiempo de contacto, la actividad del catalizador también aumenta. No obstante, el aumento no es proporcional y es posible utilizar 0,5 g de catalizador obteniendo una conversión del 83% a las 4 horas de reacción.

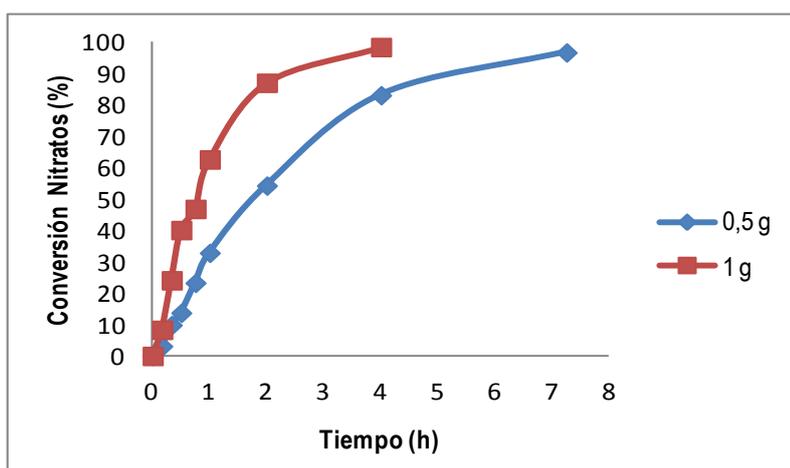
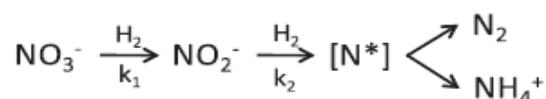


Figura 4.3- Reducción catalítica de nitratos en discontinuo con agua destilada conteniendo 100 ppm de NO_3^- , con distinta masa de catalizador ((0,5%Pd+0,25%Sn)/ACF, 250 mL/min H_2 , 250 mL/min CO_2 , 600 mL agua destilada con 100 ppm de NO_3^- , Batch).

4.1.3.- Conversión y Selectividad

La figura 4.4 refleja la variación de la conversión y la selectividad de NO_3^- , NO_2^- y NH_4^+ , en la reducción catalítica de agua destilada con 100ppm de NO_3^- , utilizando el catalizador (0,5%Pd+0,25%Sn)/ACF.

Los resultados indican que la hidrogenación de los NO_3^- es una reacción consecutiva que pasa por la formación de los NO_2^- como intermedios, los cuales son reducidos a N_2 o NH_4^+ .



La concentración de nitratos, nitritos y amonios a lo largo de la reacción varía. Se puede observar que la concentración de nitratos va disminuyendo conforme va progresando la reacción, ya que se va produciendo la reducción catalítica, mientras que la concentración de amonios va aumentando

progresivamente. La formación de nitritos apenas se observa, esto indica que la relación k_2/k_1 es muy elevada, siendo la reacción de reducción de nitritos a amonio o nitrógeno muy rápida en este tipo de catalizador [8].

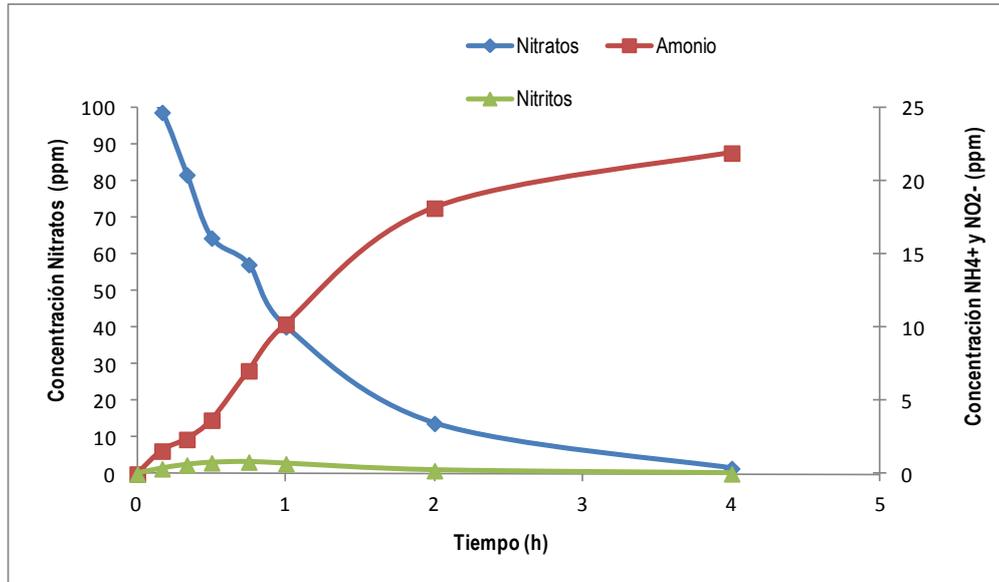


Figura 4.4.- Variación de la concentración de NO_3^- , NO_2^- y NH_4^+ , en el transcurso de la reacción con el catalizador $(0,5\% \text{Pd} + 0,25\% \text{Sn})/\text{ACF}$ (1g de catalizador, 250 mL/min H_2 , 25 0mL/min CO_2 , 600 mL de agua destilada conteniendo 100 ppm NO_3^- , Batch).

4.1.4.- Actividad del catalizador con distintos tipos de aguas

Se estudió también la actividad del catalizador $(5\% \text{Pd} + 2,5\% \text{Sn})/\text{ACF}$ usando aguas de distinta procedencia cuyas composiciones aparecen en la tabla 4.1.

Tabla 4.1.- Composición y procedencia de las aguas contaminadas por nitratos usadas en el trabajo.

Procedencia	Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Ca^{2+} (mg/L)	Cl^- (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)	NO_3^- (mg/L)	BrO_3^- (mg/L)
Agua de pozo	1000	185	79	200	125	-
Agua destilada con NO_3^-	183	~0	~0	~0	100	0
Agua residual industrial	7100	1,2	5	4,2	1055	-

Tal como podemos observar en las dos figuras (4.5 y 4.6) el catalizador es activo en distintos tipos de aguas, obteniendo resultados muy similares al emplear agua destilada conteniendo NO_3^- y al usar aguas naturales contaminadas por NO_3^- . El catalizador también es activo en aguas residuales procedentes de industria que presentan una concentración de nitratos muy elevada y una elevada

conductividad (por ello se utilizó una masa de catalizador más elevada que en la reacción anterior). Como cabría esperar en este caso la reacción es más lenta, pero el catalizador es capaz de eliminar todos los NO_3^- del agua tras 4 horas de reacción.

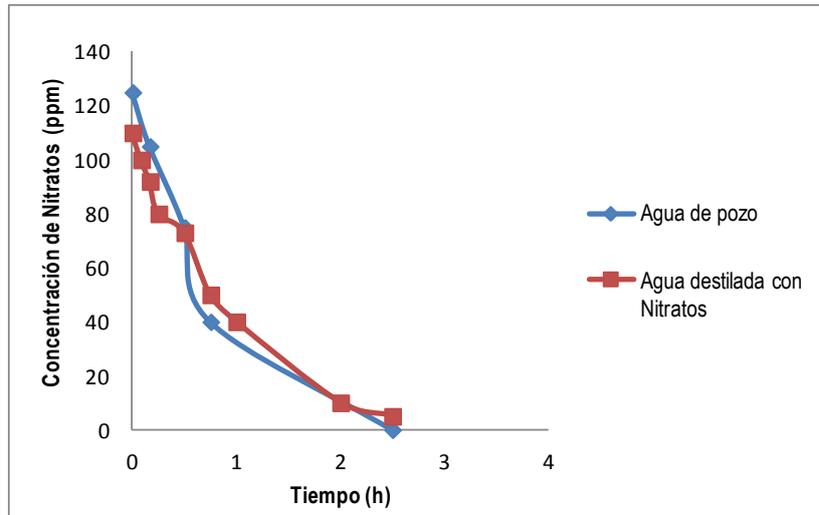


Figura 4.5.-Variación de la concentración de NO_3^- en el transcurso de la reacción con el catalizador (5%Pd+2,5%Sn)/ACF en agua de pozo y agua destilada conteniendo 100ppm de NO_3^- (0,5 g de catalizador, 250 mL/min H_2 , 250 mL/min CO_2 , 600 mL de agua, Batch)

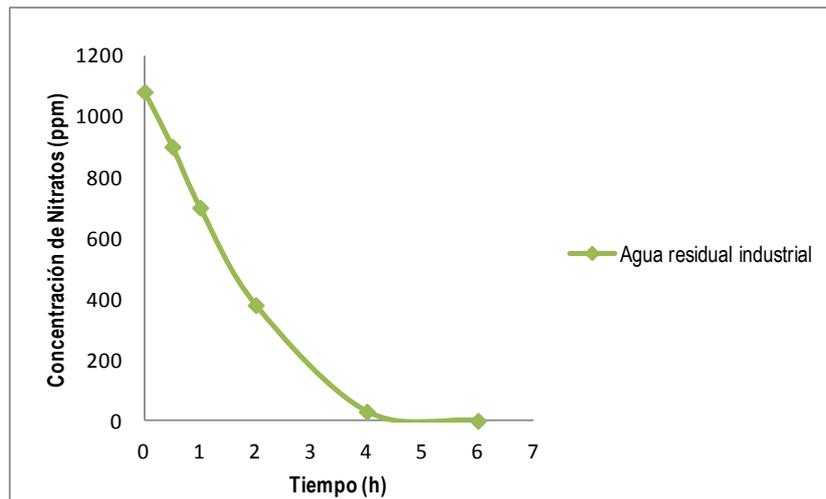


Figura 4.6.- Variación de la concentración de NO_3^- en el transcurso de la reacción con el catalizador (5%Pd+2,5%Sn)/ACF en un agua residual industrial (2,5 g de catalizador, 250 mL/min H_2 , 250 mL/min CO_2 , 600 mL de agua residual industrial, Batch).

Por tanto se puede concluir que los catalizadores de Pd/Sn soportados sobre fibras de carbón activo se pueden utilizar para la eliminación de NO_3^- tanto en aguas naturales como en aguas industriales.

4.2.- Reacciones con bromatos

En la segunda parte de este trabajo, se estudió la actividad de distintos catalizadores soportados sobre diferentes materiales para la reducción catalítica de bromatos en aguas utilizando H_2 como agente reductor.

4.2.1.- Reacciones en discontinuo

4.2.1.1.- Actividad de los catalizadores

Los catalizadores utilizados fueron catalizadores de Pd soportados sobre fibras de carbón activo, alúmina y sobre nanofibras de carbono.

Los resultados obtenidos al comparar la actividad de los distintos catalizadores utilizados en las reacciones de reducción de bromatos aparecen en la figura 4.7. Tal como se observa, el catalizador más activo es el que contiene 5%Pd sobre ACF, seguido del catalizador con un 0,3% Pd soportado sobre alúmina y el catalizador con 0,3%Pd soportado sobre nanofibras de carbono que da resultados muy similares.

Si consideramos la actividad del catalizador en función del contenido en Pd, los catalizadores con menor porcentaje de Pd tienen una mayor actividad que los catalizadores que contienen mayor porcentaje de Pd, esto indica que, probablemente, al tener un menor contenido en Pd la dispersión es mayor, y la actividad por mol de Pd aumenta. Por esto se considera más adecuado trabajar con los catalizadores que contienen un 0,3% de Pd pues son más activos y son más interesantes desde el punto de vista económico.

Si comparamos la actividad de los catalizadores de Pd en función del tipo de soporte, se puede afirmar que la actividad de los catalizadores soportados sobre alúmina o sobre nanofibras de carbono, es prácticamente la misma, obteniendo en ambos casos a la media hora de reacción, una conversión de bromatos del 100%.

Chen y col. [12] también estudiaron la reducción catalítica de bromatos sobre catalizadores de Pd/ Al_2O_3 y Pd/ACF, observan que ambos catalizadores son más activos que catalizadores de Pd soportados sobre SiO_2 .

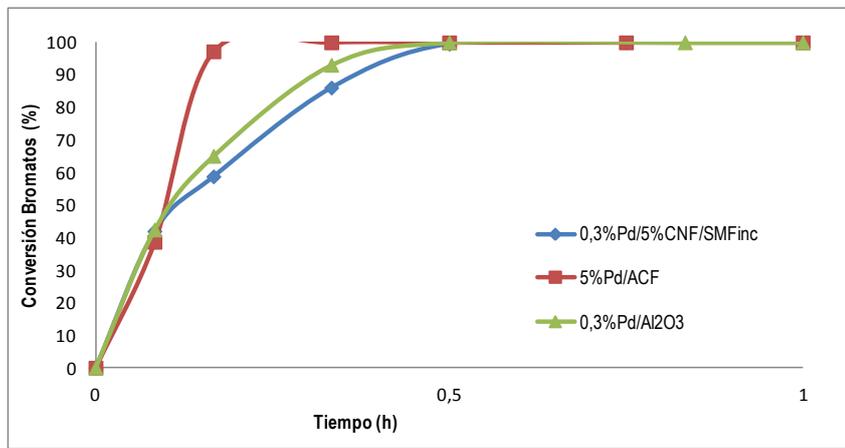


Figura 4.7.- Actividad de los catalizadores utilizados en el trabajo en la reducción de bromatos (1 g de catalizador, 250 mL/min H_2 , 600 mL de agua destilada con 50 ppm de BrO_3^- , Batch).

4.2.1.2.- Tiempo de contacto

El tiempo de contacto es un factor clave para determinar la masa de catalizador que debe utilizarse en la reacción con el fin de obtener los mejores resultados. En este apartado se ha estudiado cómo varía la actividad del catalizador al modificar la masa de catalizador.

Estos experimentos se realizaron en un reactor discontinuo con agua destilada conteniendo 50 ppm de bromatos y añadiendo 250ml/min H_2 . Se realizaron ensayos con 1, 0,5 y 0,2 gramos del catalizador 0,3%Pd/5%CNF/SMFinc obteniendo los resultados que ese muestran en las figura 4.8. Como es de esperar, al aumentar la masa del catalizador, es decir, al aumentar el tiempo de contacto, la actividad del catalizador también aumenta. El aumento de la conversión no es proporcional y los resultados indican que para la cantidad de 1 gramo el sistema está sobredimensionado, siendo necesario utilizar una masa de catalizador 0,2 gramos, para comparar la actividad del catalizador en distintos tipos de aguas como veremos a continuación.

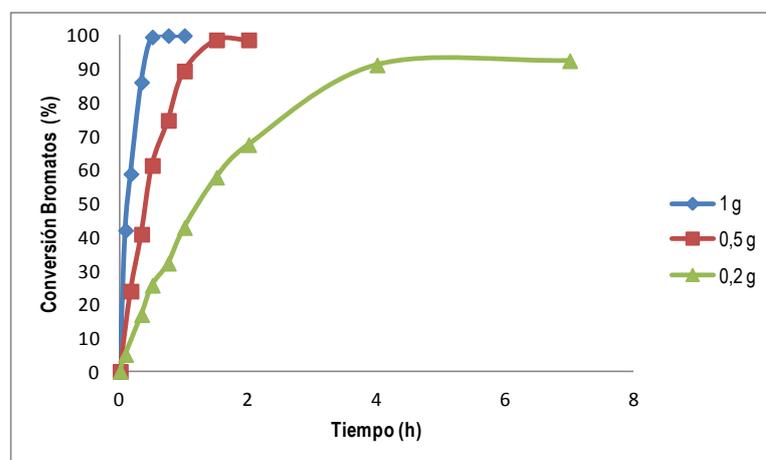


Figura 4.8.- Reducción catalítica de bromatos en discontinuo con 600 mL de agua destilada con BrO_3^- con distinta masa de catalizador (0,3%Pd/5%CNF/SMFinc, 250mL/min H_2).

4.2.1.3.- Actividad del catalizador con diferentes tipos de aguas

En este apartado se ha estudiado la actividad del catalizador 0,3%Pd/5%CNF/SMFinc usando aguas de distinta procedencia cuyas composiciones aparecen en la tabla 4.2.

Tal como se observa en la figura 4.9, el catalizador es activo en las aguas estudiadas, pero la velocidad de reacción varía en función de la naturaleza del agua. En el agua destilada conteniendo bromatos, la conversión es más rápida debido a que no existen más especies iónicas que interfieran en la reducción de los bromatos en el catalizador, en cambio, en el agua natural y sobretodo en el agua industrial que contienen diferentes especies iónicas, la conversión es más lenta, aunque el catalizador también es activo en este tipo de aguas obteniendo una conversión próxima al 90% a las 7 horas de reacción para los tres tipos de aguas utilizadas.

Pintar y otros autores [9-11] describieron resultados similares en la reacción de reducción de NO_3^- indicando que la menor actividad del catalizador en aguas con un mayor contenido en especies iónicas puede deberse a la adsorción competitiva de los distintos iones presentes en el agua sobre los centros activos del catalizador. Resultados similares han sido recientemente descritos para las reacciones de reducción de BrO_3^- en presencia de SO_4^{2-} , Cl^- y Br^- [12].

Tabla 4.2.- Composición química y procedencia de las aguas estudiadas para la reducción de bromatos.

Procedencia	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Ca^{2+} (mg/L)	Cl^- (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)	NO_3^- (mg/L)	BrO_3^- (mg/L)
Agua destilada con BrO_3^-	47	~0	~0	~0	0	50
Industrial con BrO_3^-	4000	1000	80	1900	30	50
Natural con BrO_3^-	570	100	24	70	30	50

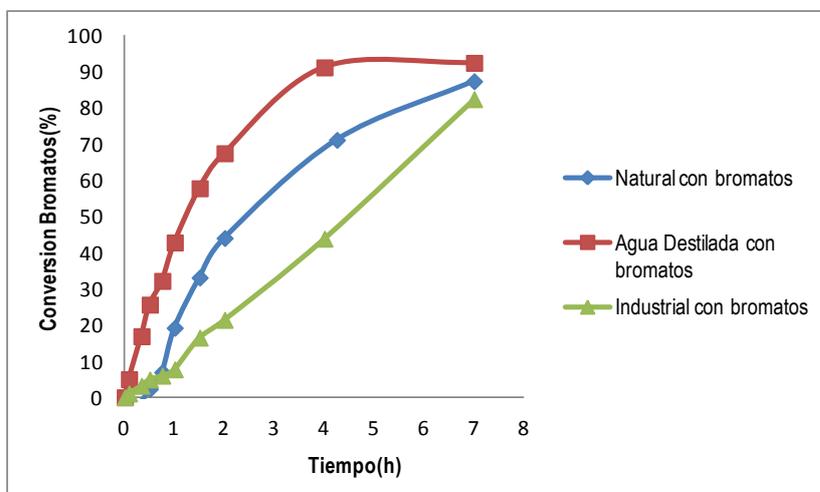


Figura 4.9.- Actividad del catalizador 0,3%Pd/5%CNF/SMFinc usando aguas de distinta procedencia (0,2 g de catalizador, 250 mL/min H_2 , 600 mL agua, Batch).

4.2.2.-Reacciones en continuo

Para que el catalizador tenga un uso industrial, es fundamental estudiar su actividad en reacciones en continuo. Para ello se realizaron diversos ensayos con un reactor de flujo pistón (RFP) modificando el caudal de agua. Los resultados obtenidos con el catalizador 0,3%Pd/5%CNF/SMFinc se presentan en la figura 4.10 donde se observa que el catalizador es activo durante al menos 6 horas para reacciones en continuo, utilizando diversos caudales de agua contaminada. Así, para un caudal de agua de 20 mL/min la actividad del catalizador se mantiene prácticamente estable durante las 6 horas de duración de los experimentos, obteniendo una conversión de bromatos del 40%. Al utilizar un caudal de 5 mL/min de agua la conversión también se mantiene estable durante las 6 horas del experimento alcanzando un valor promedio del 70%. Es importante destacar que el catalizador no se desactiva a lo largo de la reacción, lo que es fundamental para las reacciones en continuo y para su posible uso comercial.

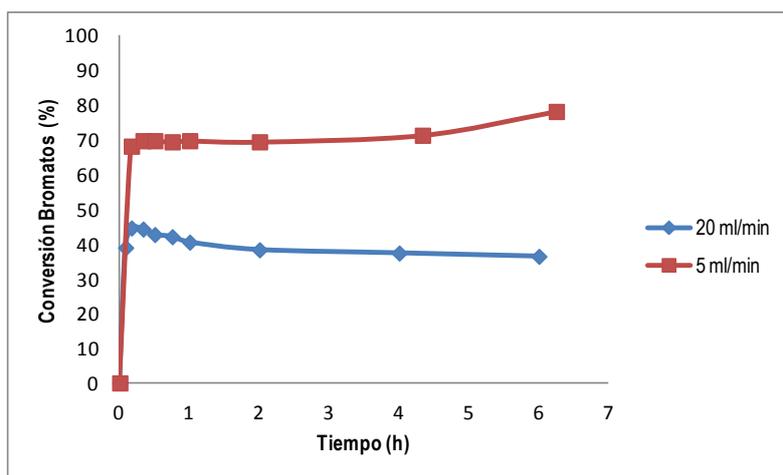


Figura 4.10.- Reducción catalítica de bromuros en continuo utilizando agua destilada con 50ppm de BrO_3^- con distintos caudales de agua (0,2 gramos de catalizador 0,3%Pd/5%CNF/SMFinc, 250 mL/min H_2 , RFP).

También se estudió la actividad en un reactor continuo del catalizador 0,3%Pd/ Al_2O_3 . Los resultados se representan en la figura 4.11, donde se observa que el catalizador también es activo durante las 7 horas de duración del experimento obteniéndose conversiones del 95% con un caudal de 5 mL/min y cayendo la conversión hasta el 40% cuando se trabaja con un caudal de 20 mL/min.

Si comparamos estos resultados con los obtenidos con el catalizador anterior, se observa que el catalizador 0,3%Pd/ Al_2O_3 es más eficaz en la reducción de bromatos en continuo que el catalizador 0,3%Pd/5%CNF/SMFinc, para caudales bajos (5 mL/min), mientras que la conversión obtenida es similar a caudales altos (20 mL/min). Esto puede ser debido a que a velocidades bajas existen problemas de transferencia de materia en el catalizador soportado sobre fibras de metal sinterizado (SMFinc).

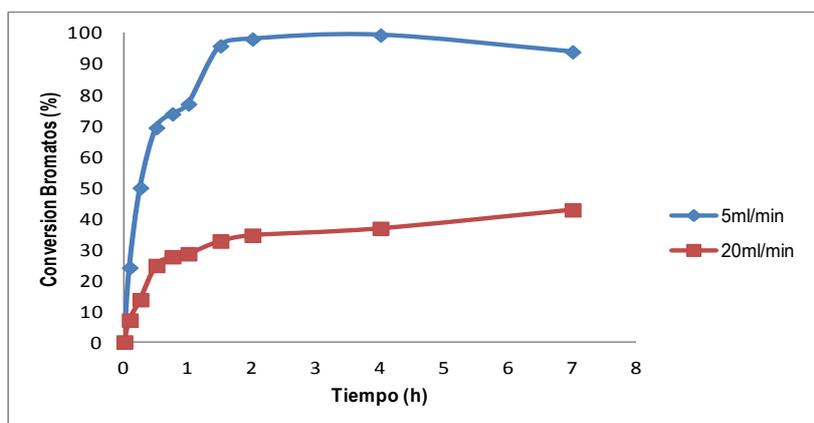


Figura 4.11.- Reducción catalítica de bromatos en continuo utilizando agua destilada con 50ppm de BrO_3^- con distintos caudales de agua (0,2g de catalizador 0,3%Pd/ Al_2O_3 , 250 mL/min H_2 , RFP).

Por último, se realizaron experimentos de larga duración durante 4 días con el catalizador 0,3%Pd/5%CNF/SMFinc en agua natural con BrO_3^- (tabla 4.2), utilizando un reactor de flujo de pistón. Tal como se observa en la figura 4.12 aunque el catalizador sufre una ligera desactivación el catalizador es activo durante 4 días.

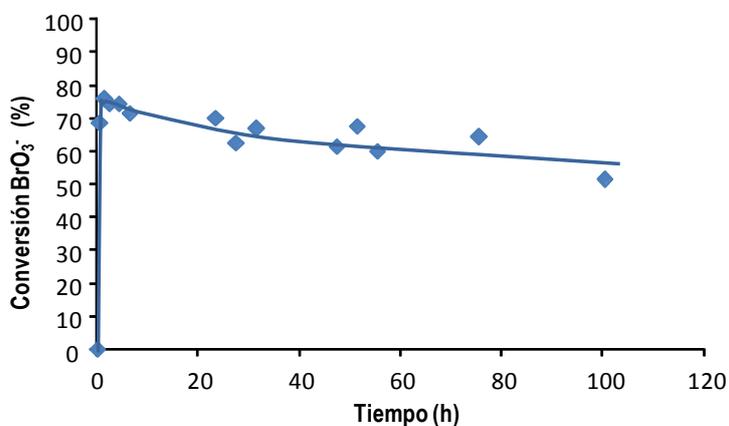


Figura 4.12.- Conversión de bromatos en continuo utilizando agua natural con BrO_3^- (0,2g de catalizador 0,3%Pd/5%CNF/SMFinc, 250 mL/min H_2 , 5 mL/min H_2O , RFP).

4.3.- Reacciones simultaneas con nitratos y bromatos

A la vista de los resultados obtenidos parece ser posible que los catalizadores estudiados sean capaces de eliminar simultáneamente los nitratos y bromatos de un agua contaminada.

El catalizador seleccionado fue (0,3%Pd+0,15%Sn)/5%CNF/SMFinc, ya que como se comentó anteriormente, para eliminar los nitratos se necesita la presencia en el catalizador de un par metálico: metal noble-metal no noble, aunque para la eliminación de bromatos sería suficiente la presencia de un metal noble (Pd). Por ello en primer lugar se comprobó que la reducción de bromatos con un catalizador

bimetálico Pd/Sn, también es efectiva. Para ello se utilizó un agua cuya composición se muestra en la tabla 4.3.

Tabla 4.3.- Composición química de las aguas estudiadas para la reducción simultanea de nitratos y bromatos.

Procedencia	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Ca^{2+} (mg/L)	Cl^- (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)	NO_3^- (mg/L)	BrO_3^- (mg/L)
Agua destilada con NO_3^- y BrO_3^-	240	~0	~0	~0	100	50

En la figura 4.13 aparecen los resultados obtenidos al comparar la actividad de los catalizadores de 0,3%Pd/5%CNF/SMFinc y (0,3%Pd+0,15%Sn)5%CNF/SMFinc. Tal como se observa, ambos catalizadores son igual de activos, obteniéndose en ambos casos altas conversiones para la reducción de bromatos. Por lo tanto se puede afirmar que el catalizador de Pd/Sn también es efectivo en la reducción de los bromatos.

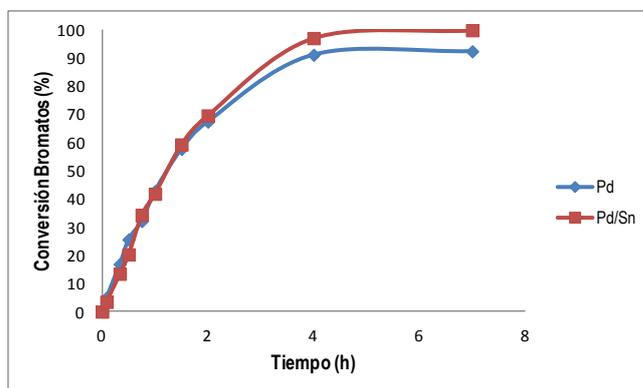


Figura 4.13.- Reducción catalítica de bromatos en discontinuo con agua destilada con 50ppm de BrO_3^- , con catalizadores de Pd y Pd/Sn (0,2 g de catalizador, 250mL/min H_2 , 600 mL de agua destilada con 50 ppm de BrO_3^- , Batch).

Una vez estudiado esto, se estudiará la actividad del catalizador (0,3%Pd+0,15%Sn)5%CNF/SMFinc en la eliminación simultanea de nitratos y bromatos (figura 4.14). Tal como se puede observar en la figura el catalizador elimina en primer lugar los bromatos presentes en el medio, pero hasta que no se eliminan todos los bromatos, no empieza la eliminación de los nitratos. Esto puede ser debido a que existe una adsorción preferencial de los bromatos sobre los centros activos del catalizador y hasta que no se reducen, no se inicia la reducción de los nitratos del medio.

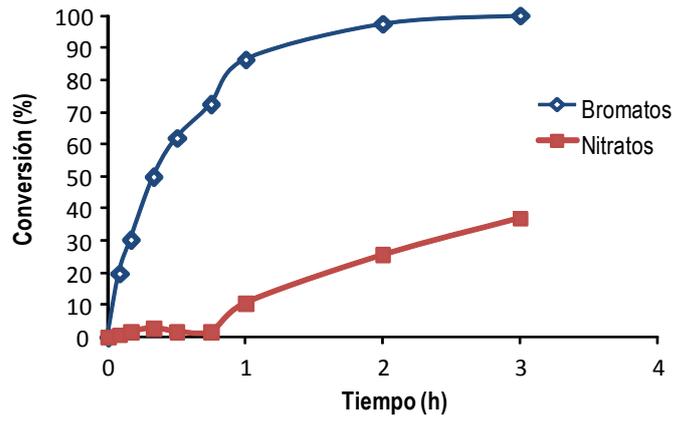


Figura 4.14.- Actividad del catalizador (0,3%Pd+0,15%Sn)5%CNF/SMFinc en la reducción catalítica de nitratos y bromatos (1g de catalizador, 250 mL/min de H₂, 600 mL de agua destilada conteniendo 50ppm de BrO₃⁻ y 100ppm de NO₃⁻; Batch).

Referencias

- [1] C.Franch Martí, PhD thesis, Universidad Politécnica de Valencia (Valencia), (2011)
- [2] A. Corma, V. Fornés, S. B. Pergher, T. L. M. Maesen, J. G. Buglass; *Nature*, 396 (1998) 353.
- [3] S. Valencia Valencia, PhD thesis, Universidad Politécnica de Valencia (Valencia), (1997).
- [4] M. T. Navarro Villalba, PhD thesis, Universidad Politécnica de Valencia (Valencia), (1997).
- [5] U. M. Díaz Morales, PhD thesis, Universidad Politécnica de Valencia (Valencia), (2001).
- [6] A. Corma, Q. Kan, M. T. Navarro, J. Perez-Pariente, F. Rey; *Chemistry of Materials*, 9 (1997) 2123.
- [8] T. Yuranova, C.Franch, A.E.Palomares, E.Garcia-Bordejé, L.Kiwi-Minsker; *Applied Catalysis B: Environmental*, 123-124 (2012) 221.
- [7] M. A. Cambor, A. Corma, S. Valencia; *Journal of Materials Chemistry*, 8 (1998) 2137.
- [9] A. Pintar, M. Setinc, J. Levec; *Journal of Catalysis*, 174 (1998) 72.
- [10] Y. Wang, J. Qu, H. Liu; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 272 (2007) 31.
- [11] U. Prüse, K.-D.Vorlop; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 173 (2001) 313.
- [12] H.Chen, Z.Xu, H.Wan, J.Zheng, D.Yin, S.Zheng; *Applied Catalysis B: Environmental*, 96 (2010) 307.

5.- Conclusiones

A la vista de los resultados obtenidos en este trabajo se han llegado a las siguientes conclusiones:

Reducción de nitratos:

- ✓ Es posible eliminar los NO_3^- de distinto tipo de aguas contaminadas (tanto naturales como industriales) mediante la reducción catalítica con hidrogeno.
- ✓ Para que el catalizador sea activo es necesario la combinación del metal noble/metal no noble, obteniéndose los mejores resultados con un catalizador de Paladio-Estaño: (0,5%Pd+0,25%Sn)/ACF.
- ✓ Es posible trabajar con tan sólo 0,5gramos de este catalizador, obteniéndose conversiones próximas al 80% a las cuatro horas de reacción.
- ✓ Aunque se puede minimizar, la formación de amonio parece inevitable, por lo que es necesario añadir un tratamiento posterior para su eliminación

Reducción de bromatos:

- ✓ Se pueden eliminar los bromatos de manera efectiva, en reactores continuos o discontinuos, mediante la reducción catalítica con H_2 empleando catalizadores basados en Pd soportados sobre alúmina , nanofibras de carbono o fibras de carbón activo.
- ✓ Los catalizadores seleccionados son los que contienen 0,3% Pd soportados sobre alúmina o nanofibras de carbono, pues presentan mayor actividad relativa que los que contienen mayor contenido en Pd.
- ✓ Se puede trabajar con tan solo 0,2 gramos de catalizador, permitiendo en estas condiciones una mejor comparación de la actividad de los diferentes catalizadores.
- ✓ En reacciones en continuo, utilizando un caudal de agua de 5ml/min se obtienen conversiones más elevadas con el catalizador 0,3%Pd/ Al_2O_3 que con el catalizador 0,3%Pd/5%CNF/SMFinc, lo que indica la existencia de problemas de transferencia de materia en las fibras de metal sinterizado que forman el soporte.

- ✓ Los catalizadores no se desactivan durante los experimentos en continuo y el catalizador 0,3%Pd/5%CNF/SMFinc es activo durante 4 días de reacción para la eliminación de los bromatos presentes en agua natural contaminada.

Eliminación conjunta de nitratos y bromatos:

- ✓ El catalizador bimetálico (0,3%Pd+0,15%Sn)/5%CNF/SMFinc es efectivo también para la eliminación de bromatos.
- ✓ Es posible eliminar en este catalizador de forma simultánea los nitratos y bromatos presentes en un agua contaminada, pero hasta que no son eliminados todos los bromatos, no se produce la reducción de los nitratos.

