



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA  
SUPERIOR INGENIEROS  
INDUSTRIALES VALENCIA

Curso Académico:



## **AGRADECIMIENTOS**

Con la presentación de este proyecto finalizo mis estudios en el Grado de Ingeniería Química realizado en la Escuela Técnica Superior de Ingenieros industriales de la Universidad Politécnica de Valencia.

En mi primer lugar, agradezco al Instituto de Tecnología Química por contar conmigo y permitir mi inclusión en el mundo de la investigación.

En el ámbito académico y profesional me resulta imprescindible agradecer a Don Antonio Eduardo Palomares, mi tutor del Trabajo Final de Grado, la gran implicación y los conocimientos que me ha sabido aportar. También quería agradecerle todo su apoyo, constancia y trato familiar a mi cotutor José Luis Cerrillo, ya que desde el primer momento en que tuve contacto con él me ha aconsejado y ayudado.

En el ámbito personal tengo que agradecer a mis padres, José Luis y Merche, y en general a toda mi familia y pareja, por su esfuerzo, confianza y apoyo a lo largo de todos mis estudios, ellos han sabido aguantar mis agobios y mis cambios de humor. Simplemente gracias por enseñarme a luchar en conseguir lo que me proponga, en hacerme saber que todo esfuerzo tiene su recompensa.

Asimismo no puedo olvidar en este momento a mis compañeros ya que muchos de ellos se han convertido en grandes amigos, gracias por estar ahí siempre que os he necesitado.

Finalmente, quiero aprovechar la ocasión para agradecer el apoyo de mis amigas, por estar siempre a mi lado, comprenderme y animarme en hacer lo que a mí realmente me gusta.



*“LA VERDADERA IGNORANCIA NO ES LA AUSENCIA DE CONOCIMIENTOS, SINO EL HECHO DE  
NEGARSE A ADQUIRIRLOS”*



## **RESUMEN**

El agua es un recurso indispensable para la vida. El desarrollo humano, tanto socioeconómico, como industrial y agrícola, precisa de la misma y su contaminación puede plantear un grave problema de Salud Pública.

El presente Trabajo de Fin de Grado se centra en el tratamiento del agua contaminada por bromatos, ya que éstos se han clasificado en el grupo 2B (posiblemente cancerígeno para el ser humano). La Organización Mundial de la Salud establece como máximo valor admisible de bromatos en agua potable el de 10 µg/L. La contaminación del agua por bromatos suele producirse en los procesos de tratamiento de desinfección del agua por ozonización, ya que los bromuros presentes en ella de forma natural se oxidan, durante este proceso, a bromatos.

Por este motivo, el objetivo de este trabajo consiste en la eliminación de bromatos en agua mediante su reducción catalítica a bromuros, empleando H<sub>2</sub> como agente reductor.

Para ello se diseñaron catalizadores monometálicos y bimetálicos con diferentes soportes y distintas cantidades de metal. Los catalizadores se caracterizaron por distintas técnicas para conocer las diferentes propiedades físico-químicas de los mismos. Las técnicas utilizadas fueron: espectroscopia de emisión atómica por plasma inducido acoplado (ICP-AES), difracción de rayos X en polvo o microscopía electrónica.

La caracterización permitió conocer la composición química, la naturaleza, la morfología y la dispersión de los elementos de los diferentes catalizadores, y tras ello se estudió su actividad en la reacción de reducción de bromatos. Con toda esta información, se determinó cual era el mejor catalizador y cuáles eran las propiedades físico-químicas necesarias para conseguir un catalizador activo para la reducción catalítica de BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> en fase acuosa.

Finalmente, se realizó un estudio económico de la investigación llevada a cabo.

**Palabras Clave:** Contaminación de aguas, bromatos, catálisis

## RESUM

L'aigua és un recurs indispensable per a la vida. El desenvolupament humà, tant socioeconòmic, com industrial i agrícola, precisa de la mateixa i la seua contaminació pot plantejar un greu problema de Salut Pública.

El present Treball de Fi de Grau es centra en el tractament de l'aigua contaminada per bromats, ja que aquests s'han classificat en el grup 2B (possiblement cancerigen per a l'ésser humà). L'Organització Mundial de la Salut estableix com a màxim valor admissible de bromats en aigua potable el de 10 µg/L. La contaminació de l'aigua per bromats sol produir-se en els processos de tractament de desinfecció de l'aigua mitjançant ozonització, ja que els bromurs presents en ella de forma natural s'oxiden, durant aquest procés, a bromats.

Per aquest motiu, l'objectiu d'aquest treball consisteix en l'eliminació de bromats en aigua mitjançant la seua reducció catalítica a bromurs, utilitzant H<sub>2</sub> com agent reductor.

Per a això es dissenyaren catalitzadors monometàl·lics i bimetàl·lics en diferents suports i distintes quantitats de metall. Els catalitzadors, es van caracteritzar per diferents tècniques per conèixer les diferents propietats físico-químiques dels mateixos. Les tècniques utilitzades van ser: espectroscòpia d'emissió atòmica per plasma induït acoplat (ICP-AES), difracció de raigs X en pols o microscopía.

La caracterització va permetre conèixer la composició química, la naturalesa, la morfologia i la dispersió dels elements dels diferents catalitzadors, i després d'això es va estudiar la seua activitat en la reacció de reducció de bromats. Amb tota aquesta informació, es va determinar quin era el millor catalitzador dels estudiats i quines eren les propietats físico-químiques necessàries per aconseguir un catalitzador actiu per a la reducció catalítica de BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> en fase aquosa.

Finalment, es va realitzar un estudi econòmic de l'investigació portada a terme.

**Paraules Clau:** Contaminació d'aigües, bromats, catalisis

## **ABSTRACT**

Water is an essential resource for life. Socioeconomic human progress as well as the industrial and agricultural development needs water and its contamination can produce a serious problem on Public Health.

This Final Degree Work is focused on the treatment water contaminated with bromates, due to these ions have been classified inside group 2B (possibly carcinogenic to humans). The World Health Organization has set in 10 µg/L as the most permissible value of bromate in drinking water. Water pollution caused by bromates usually occurs in water disinfection processes using ozonation, where bromides present naturally in water are oxidized, during this process, to bromates.

For this reason, the aim of this research involves the removal of bromates in water using the catalytic reduction to bromides, with H<sub>2</sub> as reducing agent.

For this purpose monometallic and bimetallic catalysts with different supports and different amounts of metal were designed. The catalysts are characterized by different techniques to understand the different physic-chemical properties thereof. The techniques used were: atomic emission spectroscopy on inducted coupled plasma (ICP-AES), X-ray diffraction (powder) or scanning electron microscopy.

The characterization allowed to know the chemical composition, nature, morphology and dispersion of the elements over the different catalysts, and thereafter its catalytic activity was studied in the reduction of bromates. With all this information, it was determined which is the best catalyst and which are the physic-chemical properties needed to obtain an active catalyst for the catalytic reduction of BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> in aqueous phase.

Finally, an economic study of the research was carried out.

**Keywords:** Water pollution, bromates, catalysis



## **ÍNDICE GENERAL**

### **DOCUMENTOS CONTENIDOS EN EL TFG**

- Documento 1. Memoria
- Documento 2. Presupuesto

### **ÍNDICE DE LA MEMORIA**

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	2
1.1 EL AGUA.....	1
1.2 CONTAMINACIÓN DEL AGUA POR BROMATOS .....	2
1.3 NORMATIVA LEGAL .....	2
1.4 LA FORMACIÓN DE LOS BROMATOS.....	3
1.5 TÉCNICAS DE ELIMACIÓN DE BROMATOS.....	4
1.5.1 ELECTRODIÁLISIS .....	4
1.5.2 INTERCAMBIO IÓNICO.....	5
1.5.3 MEMBRANAS DE NANOFILTRACIÓN .....	6
1.5.4 ÓSMOSIS INVERSA.....	6
1.5.5 REDUCCIÓN QUÍMICA .....	7
1.5.6 REDUCCIÓN CATALÍTICA.....	8
CAPÍTULO 2. OBJETIVO DEL DOCUMENTO.....	9
CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	11
3.1 MATERIALES .....	11
3.1.1 GASES .....	11
3.1.2 LÍQUIDOS.....	11
3.1.3 SÓLIDOS.....	11
3.1.4 CATALIZADORES .....	11

3.2 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.....	12
3.2.1 MONOMETÁLICOS.....	12
3.2.2 BIMETÁLICOS.....	13
3.3 ENSAYOS DE CALIBRACIÓN .....	14
3.3.1 CALIBRACIÓN DEL CAUDALÍMETRO DE GASES.....	14
3.3.2 CALIBRACIÓN DEL ELECTRODO SELECTIVO DE BROMUROS. ....	16
3.4 ENSAYOS CATALÍTICOS.....	16
3.5 CONDICIONES DE REACCIÓN.....	17
3.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....	18
3.6.1 ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA DE PLASMA POR ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (ICP-AES) .....	18
3.6.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVO .....	19
3.6.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO.....	20
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	23
4.1 CÁLCULOS PARA LA PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES .....	23
4.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES .....	24
4.2.1 ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA POR PLASMA INDUCIDO ACOPLADO (ICP- AES) .....	24
4.2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVO .....	25
4.2.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO.....	27
4.3 TESTS CATALÍTICOS .....	30
4.3.1 BLANCOS .....	31
4.3.2 REACCIÓN CON EL CATALIZADOR 1%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	32
4.3.3 INFLUENCIA DEL TIPO DE SOPORTE .....	32
4.3.4 CATALIZADORES MONOMETÁLICOS Y BIMETÁLICOS .....	33
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES .....	37
CAPÍTULO 6. BIBLIOGRAFÍA.....	39
ANEXO .....	41

## ÍNDICE DEL PRESUPUESTO

1. CUADRO DE PRECIOS UNITARIOS.....	1
1.1 CUADRO DE MANO DE OBRA.....	1
1.2 CUADRO DE MATERIALES.....	2
1.3 CUADRO DE MAQUINARIA.....	4
2. CUADRO DE PRECIOS DESCOMPUESTOS .....	5
3. CUADRO DE PRECIOS Nº1 .....	8
4. PRESUPUESTO CON MEDICIÓN DETALLADA. POR CAPÍTULO.....	9
5. RESUMEN DE PRESUPUESTO.....	10

## ÍNDICE DE LAS FIGURAS

Figura 1. Usos del agua a nivel mundial .....	1
Figura 2. Mecanismo de formación de bromatos .....	3
Figura 3. Esquema del proceso de electrodiálisis .....	5
Figura 4. Esquema del proceso de intercambio iónico .....	5
Figura 5. Esquema del proceso de ósmosis inversa .....	7
Figura 6. Rotavapor R 114. BÜCHI.....	12
Figura 7. Rampa de calcinación.....	13
Figura 8. Flujómetro .....	14
Figura 9. Curva de calibración del caudalímetro de H <sub>2</sub> .....	15
Figura 10. Curva de calibración del caudalímetro de CO <sub>2</sub> .....	15
Figura 11. Calibración del electrodo selectivo de bromuros .....	16
Figura 12. Esquema del reactor discontinuo de tanque agitado .....	17
Figura 13. ICP-AES .....	19
Figura 14. Difractómetro Philips X'pert.....	20
Figura 15. Microscopio electrónico de barrido (SEM) con EDX. ....	21
Figura 16. Difractograma del catalizador 1%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (reducido y calcinado) y sus correspondientes patrones.....	25
Figura 17. Difractograma del catalizador 1%Pd1%Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> por el método de 2 etapas (forma reducida y calcinada) y el patrón de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	26
Figura 18. Difractograma del catalizador 1%Pd1%Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> por el método simultáneo (forma reducida y calcinada) y el patrón de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	26
Figura 19. Microscopía a distintas magnificaciones (x500, x600, x2000 de izquierda a derecha) del catalizador 1%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	27
Figura 20. Mapeo elemental del catalizador 1%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (O en rojo, Al en amarillo, y Pd en verde). .....	28
Figura 21. Microscopía a distintas magnificaciones (x500 y x2000 de izquierda a derecha) del catalizador 1%Pd 1%Cu /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (simultáneo).....	29
Figura 22. Microscopía a 100µm del catalizador 1%Pd 1%Cu /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> por el método simultáneo y el método de 2 etapas.....	30
Figura 23. Rendimiento de los soportes sin el metal .....	31
Figura 24. Rendimiento del catalizador 1%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	32

Figura 25. Rendimiento de los catalizadores monometálicos con soporte de alúmina y carbón activo.....	33
Figura 26. Rendimiento del catalizador con 1%Pd y de bimetálicos con 1% de Cu sobre alúmina .....	34
Figura 27. Rendimiento de catalizadores bimetálicos Pd-Cu con 1% y 0,5% de Cu.....	35

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Condiciones de reacción.....	17
Tabla 2. Catalizadores .....	23
Tabla 3. Composiciones reales y teóricas de los metales (% en peso).....	24





UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA  
SUPERIOR INGENIEROS  
INDUSTRIALES VALENCIA

# Documento 1:

# MEMORIA



## ÍNDICE DE LA MEMORIA

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN .....	2
1.1 EL AGUA.....	1
1.2 CONTAMINACIÓN DEL AGUA POR BROMATOS .....	2
1.3 NORMATIVA LEGAL .....	2
1.4 LA FORMACIÓN DE LOS BROMATOS.....	3
1.5 TÉCNICAS DE ELIMINACIÓN DE BROMATOS.....	4
1.5.1 ELECTRODIÁLISIS .....	4
1.5.2 INTERCAMBIO IÓNICO.....	5
1.5.3 MEMBRANAS DE NANOFILTRACIÓN .....	6
1.5.4 ÓSMOSIS INVERSA.....	6
1.5.5 REDUCCIÓN QUÍMICA .....	7
1.5.6 REDUCCIÓN CATALÍTICA.....	8
CAPÍTULO 2. OBJETIVO DEL DOCUMENTO.....	9
CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	11
3.1 MATERIALES .....	11
3.1.1 GASES .....	11
3.1.2 LÍQUIDOS.....	11
3.1.3 SÓLIDOS.....	11
3.1.4 CATALIZADORES .....	11
3.2 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.....	12
3.2.1 MONOMETÁLICOS.....	12
3.2.2 BIMETÁLICOS.....	13
3.3 ENSAYOS DE CALIBRACIÓN .....	14
3.3.1 CALIBRACIÓN DEL CAUDALÍMETRO DE GASES.....	14
3.3.2 CALIBRACIÓN DEL ELECTRODO SELECTIVO DE BROMUROS. ....	16
3.4 ENSAYOS CATALÍTICOS.....	16
3.5 CONDICIONES DE REACCIÓN.....	17
3.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....	18
3.6.1 ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA DE PLASMA POR ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (ICP-AES) .....	18

3.6.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVO .....	19
3.6.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO.....	20
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	23
4.1 CÁLCULOS PARA LA PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES .....	23
4.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES .....	24
4.2.1 ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA POR PLASMA INDUCIDO ACOPLADO (ICP-AES) .....	24
4.2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVO .....	25
4.2.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO.....	27
4.3 TESTS CATALÍTICOS .....	30
4.3.1 BLANCOS .....	31
4.3.2 REACCIÓN CON EL CATALIZADOR 1%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	32
4.3.3 INFLUENCIA DEL TIPO DE SOPORTE .....	32
4.3.4 CATALIZADORES MONOMETÁLICOS Y BIMETÁLICOS .....	33
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES .....	37
CAPÍTULO 6. BIBLIOGRAFÍA.....	39
ANEXO .....	41

# CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

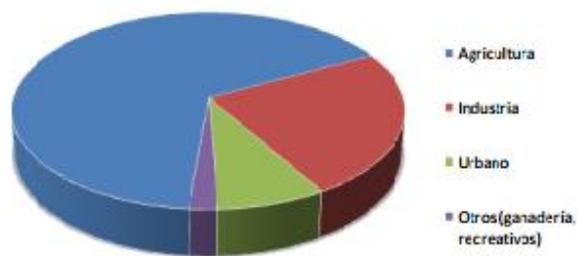
## 1.1 EL AGUA

El agua es un recurso universal y escaso, ya que no existe ninguna actividad socioeconómica que pueda llevarse a cabo sin ella. Por ello, las ciudades e industrias más importantes están ubicadas siempre cercanas a ríos, lagos o fuentes de agua [1].

Expresada en cifras, la cantidad de agua total del globo se eleva a  $1,64 \cdot 10^{18}$  t. La mayor parte de este enorme volumen corresponde a los océanos (98,77% del total). El restante 1,23% está formado por los casquetes polares, las nieves perpetuas, los ríos y los lagos de agua dulce, las aguas subterráneas y el vapor de la atmósfera [2].

Esta distribución indica, por sí misma, que, a pesar de su gran abundancia en términos absolutos, el agua dulce, que es la única directamente utilizable para usos agrícolas e industriales, y para la satisfacción de las necesidades biológicas de plantas y animales terrestres, es un bien escaso. Esta escasez es aun más preocupante si se tiene en cuenta que se trata de un elemento absolutamente imprescindible, no sólo para los procesos vitales, sino que también es un factor esencial para que se produzcan numerosas reacciones químicas y bioquímicas [2]. Así, el agua se utiliza en numerosos procesos industriales, unas veces como materia constitutiva (para todo tipo de mezclas, producción de vapor, estampados de tejidos, reacciones), y otras como elemento auxiliar (sistema de refrigeración, agente moderador de la velocidad de los neutrones en la tecnología nuclear, etc.). En todos los casos es necesario analizar por anticipado las propiedades del agua, porque influyen notablemente en la calidad del producto final [2].

Los usos del agua a nivel mundial aparecen reflejados en la figura 1, donde se aprecia que la mayor parte del agua se usa para la agricultura representando casi tres cuartas partes del total, seguida de los procesos industriales.



**Figura 1. Usos del agua a nivel mundial**

Los dos conceptos comentados anteriormente (universalidad y recurso limitado), están incluidos en la ley de aguas de 1985. Esta consideración obliga a que el agua se utilice con racionalidad y que sea devuelta a su ciclo natural en condiciones adecuadas. Por tanto, es responsabilidad de todos hacer un buen uso de la misma, y para lograr este objetivo, es muy importante su gestión y su ahorro [1].

## 1.2 CONTAMINACIÓN DEL AGUA POR BROMATOS

En estado químicamente puro, el agua se compone de hidrógeno y oxígeno, respondiendo a la fórmula  $H_2O$ . En su estado natural todas las aguas contienen impurezas, recogidas bien al caer en forma de gotas de lluvia a través del polvo atmosférico, o cuando discurren por tierra, al arrastrar partículas de los terrenos que atraviesan. Las impurezas más frecuentes son los bicarbonatos de magnesio, hierro, y, sobre todo, calcio.

No obstante, el uso del agua conduce a la aparición de otros subproductos indeseables y tóxicos que deben ser controlados y eliminados, consiguiendo de nuevo una calidad del agua adecuada para su uso. Para evaluar la misma se utilizan los llamados indicadores de calidad, que pueden ser parámetros físicos, químicos o biológicos, como el color, la turbidez, la conductividad, la temperatura, el gusto, el olor, el pH, la dureza, la alcalinidad, el residuo seco, etc. [3].

Uno de los compuestos que puede alterar la calidad del agua es la presencia de bromatos. La contaminación del agua por bromatos se produce principalmente en los procesos de tratamiento del agua por ozonización con el fin de desinfectar la misma. La ozonización es un método de potabilización de 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. Pero durante la desinfección mediante ozonización (o también mediante el tratamiento con hipoclorito), las aguas que en su origen contienen bromuros, producen bromatos (oxihaluros). La concentración final de bromatos en agua después de sufrir estos procesos depende, entre otros factores, de la concentración de bromuros, del pH del agua, de la dosis de ozono utilizada para la desinfección, de la temperatura y/o de la alcalinidad. Por ejemplo, un aumento de la temperatura conduce a un aumento en la cantidad de bromatos formados. De igual manera una elevada alcalinidad favorece la producción de bromatos.

Debido a que los bromatos han sido clasificados como posiblemente 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 [4].

## 1.3 NORMATIVA LEGAL

A pesar de que no existe información suficiente sobre la actividad cancerígena de los iones bromatos en personas, sí hay pruebas suficientes de su capacidad cancerígena en animales de experimentación, por lo que estos compuestos se han clasificado en el Grupo 2B (posiblemente cancerígeno para el ser humano) [5].

Según los informes de USEPA, el riesgo de desarrollar cáncer es de  $10^{-4}$  para una concentración de bromatos en agua potable del  $5 \mu g BrO_3^-/L$ . Esto significa que de un grupo de adultos que consumen 2 litros de agua con una concentración determinada de bromatos, una persona por cada 10.000 o una persona por cada 100.000 podría enfermar de cáncer debido a  $BrO_3^-$ . Por ello, la concentración máxima admisible de bromatos en agua potable en los países de la UE y

en EE.UU. se ha fijado en 10 µg/L. El mismo valor que recomienda la OMS y valor que aparece en el R.D.140/2003 sobre criterios de calidad de agua de consumo humano en España [6].

#### 1.4 LA FORMACIÓN DE LOS BROMATOS

Como se ha indicado anteriormente, la principal fuente de formación de bromatos son los procesos de ozonización usados en algunas plantas potabilizadoras al tratar agua con bromuros. En estos procesos, el ozono disuelto puede reaccionar con los iones bromuros presentes inicialmente en el agua de dos formas diferentes [7]:

- Ataque molecular directo del O<sub>3</sub> (línea azul figura 2)
- Ataque indirecto de los radicales formados en la descomposición del ozono (principalmente HO\*) (línea roja figura 2)

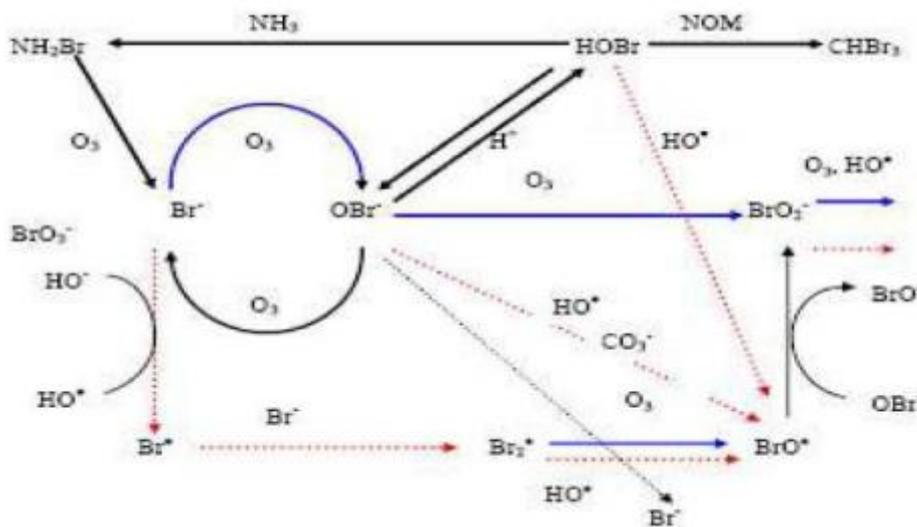


Figura 2. Mecanismo de formación de bromatos

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

- Ozonización directa: en esta ruta sólo el ozono (O<sub>3</sub>) está implicado en la formación de bromatos (BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>) al oxidar directamente a los iones bromuro (Br<sup>-</sup>) a BrO<sup>-</sup> y estos a BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>.
- Ozonización directa/indirecta: en primer lugar, el ozono molecular (O<sub>3</sub>) reacciona con los iones bromuro (Br<sup>-</sup>) para formar iones hipobromito (BrO<sup>-</sup>) que están en equilibrio con el ácido hipobromoso (HOBr), el cual reaccionará posteriormente con los radicales OH\* para formar iones bromato (BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>).
- Ozonización indirecta/directa: los radicales (OH\*) reaccionan con iones bromuro (Br<sup>-</sup>) para formar radicales bromuro (Br\*), que luego reaccionan con el ozono molecular (O<sub>3</sub>) para formar radicales hipobromito (BrO\*). Estos se oxidan a bromito (BrO<sub>2</sub><sup>-</sup>) y finalmente se forman los iones bromato.

Los parámetros que influyen en la formación de bromatos, se pueden dividir en dos grupos [8]:

- 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.

## **1.5 TÉCNICAS DE ELIMINACIÓN DE BROMATOS**

Existen numerosas técnicas que en principio podrían ser usadas para la eliminación de bromatos en agua. Estas técnicas son:

### **1.5.1 ELECTRODIÁLISIS**

La electrodiálisis es una técnica separativa de concentración y descontaminación en la que especies iónicas son transportadas a través de membranas iónicas con permeabilidad selectiva bajo la acción de un campo eléctrico. Esta técnica aprovecha las propiedades especiales de la electrólisis, permitiendo la eliminación de compuestos indeseables por deposición sobre electrodos o la transformación de los mismos en otras especies [9].

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. 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 aquéllas que no lo son. Al mismo tiempo los aniones, como por ejemplo los bromatos, se mueven en sentido contrario hacia el electrodo positivo, pasando a través de las membranas selectivas a aniones y bloqueados por las que no lo son. De esta forma, se produce una separación selectiva entre los compartimentos. La ventaja de este método es que no es necesario el empleo de productos químicos. Además el proceso de operación y mantenimiento es muy simple y completamente automático. Por el contrario, el principal inconveniente del sistema, además de no eliminar los bromatos y sólo concentrarlos, es su elevado coste [10, 11, 12]. En la figura 3 se puede observar un esquema de dicho proceso.

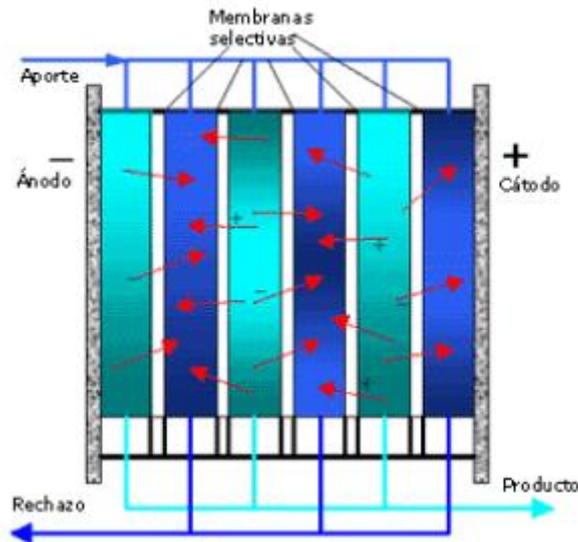


Figura 3. Esquema del proceso de electrodiálisis

### 1.5.2 INTERCAMBIO IÓNICO

Esta técnica 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 iones a eliminar presentes en el agua se intercambien con los aniones de intercambio de la resina, obteniéndose el agua descontaminada de bromatos. El problema de esta técnica es que cuando la resina se agota debe ser regenerada con una disolución concentrada de sales, generándose una salmuera que debe ser tratada, es decir, generando subproductos.

En la figura 4 se muestra un sistema de intercambio iónico en sus dos fases de actividad.

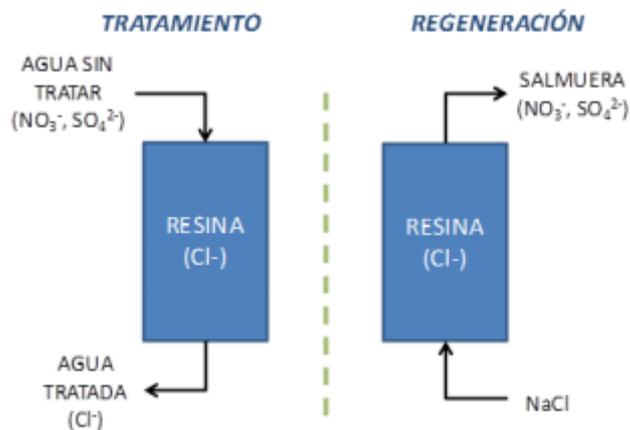


Figura 4. Esquema del proceso de intercambio iónico

### **1.5.3 MEMBRANAS DE NANOFILTRACIÓN**

La técnica de separación por membranas de nanofiltración permite eliminar un gran número de compuestos contaminantes del agua por medio de una membrana semipermeable a una determinada presión de forma que se produce una separación basada en el tamaño de las moléculas que pueden atravesar la membrana.

Experimentos realizados por Marhma y col [13] han evidenciado que la membrana de nanofiltración permite separar bromatos de bromuros en disoluciones acuosas.

A pesar de la efectividad de estas membranas hay que tener en cuenta que deben ser tratadas a menudo y que no eliminan los contaminantes, sino que únicamente los separan.

### **1.5.4 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.

La utilización de membranas de ósmosis inversa con un alto porcentaje de rechazo del ion bromato permite obtener agua con un bajo contenido en dichos iones y, por tanto, apta para el consumo humano.

Estos procesos se utilizan cuando las moléculas a separar son muy pequeñas, de peso molecular menor de 2000 a 3000, la presión osmótica de la disolución es significativa y no puede despreciarse frente a la aplicada. La presión aplicada debe superar a la osmótica, por lo que suelen aplicarse presiones de 20 a 100 bares. La figura 5 muestra un esquema simplificado del proceso.

Este proceso envía la solución a tratar hacia una membrana semipermeable manteniendo permanentemente una elevada presión en uno de sus lados, con que una parte del solvente y una cantidad muy pequeña de soluto atraviesan la membrana. Tanto la solución que atraviesa la membrana como la que es rechazada por ella evacúan en continuo de sus compartimentos.

El rechazo presenta habitualmente una elevada concentración de sustancias disueltas, siendo baja la del producto o permeado.

Una desventaja es el coste energético asociado al uso del equipo.

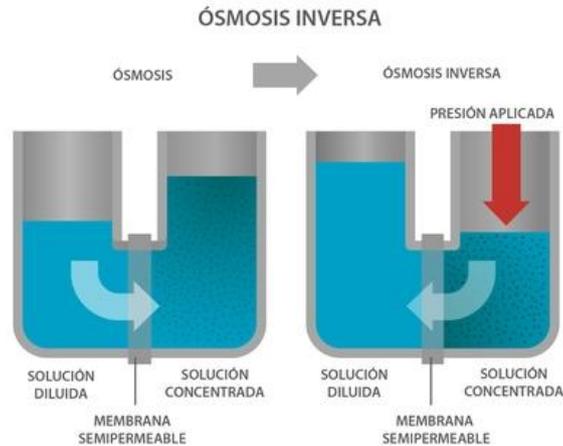
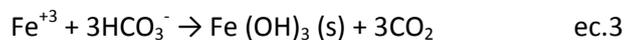
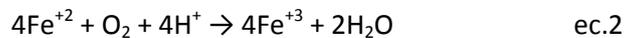
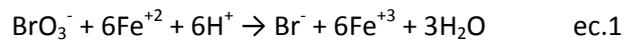


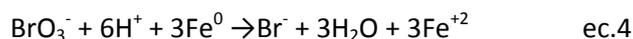
Figura 5. Esquema del proceso de ósmosis inversa

### 1.5.5 REDUCCIÓN QUÍMICA

Los bromatos pueden ser eliminados del agua natural mediante su reducción química a bromuros. Por ello se usan reactivos de Fe (II). El Fe (II) se oxida a Fe (III) y los bromatos se reducen a bromuros. Esta reacción se lleva a cabo fácil y rápidamente pero depende del pH, estando favorecida a pHs ácidos. El oxígeno disuelto es también un parámetro clave que necesita ser controlado en esta reacción. Las reacciones que se producen son:



Otra opción sería la reducción del bromato con Fe(0), técnica que fue investigada por Westerhoff y col. [14] siguiendo una ruta electroquímica. La reacción que tiene lugar es:



Otros contaminantes también pueden ser reducidos mediante esta técnica, como cloratos y nitratos. Durante la reacción, mientras que el bromato se reduce a bromuro, los cloratos y los nitratos se reducen a cloruros, amonios y nitritos, respectivamente. La eficiencia de la eliminación de contaminantes mediante esta técnica es la siguiente: bromato > clorato > nitrato. La reducción de bromatos no se ve afectada por la presencia de nitrato, clorato y carbonato, mientras que se observa una disminución de la constante de velocidad en presencia de fosfato.

No obstante, la presencia de otros iones en el agua afecta a la eficacia de la técnica y no se ha podido utilizar comercialmente.

### 1.5.6 REDUCCIÓN CATALÍTICA

La reducción catalítica se ha reconocido como una técnica eficaz de eliminación de sustancias químicas no deseadas en agua. Por ello, en este TFG se ha empleado esta técnica para la eliminación de bromatos, y se basa en una reducción del bromato por hidrogenación mediante el uso de catalizadores soportados.



Thakur y col. [15] 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. [16] estudiaron la reducción catalítica de bromato, utilizando como catalizadores metales nobles (Pt, Pd) soportados en diferentes soportes ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y carbón activo), observando que la reducción del bromato se producía más rápidamente sobre catalizadores soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , debido a su alto punto isoeléctrico. Estos autores describieron también que el catalizador de Pd/  $\text{Al}_2\text{O}_3$  exhibe mayor actividad catalítica que el catalizador de Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Los resultados indican que la reacción depende del pH, obteniendo mejores resultados a pH bajo. Estos resultados indican que la hidrogenación catalítica es un método eficaz para la eliminación de bromatos y que podría ser potencialmente utilizada como una técnica general de control de estos contaminantes.

## CAPÍTULO 2. OBJETIVOS

En la introducción se ha puesto de manifiesto la importancia de una regulación estricta de los contaminantes del agua, ya que se trata de un producto esencial en la vida de todo ser vivo. Entre estos contaminantes estarían los iones bromatos disueltos en agua que son sustancias potencialmente cancerígenas. Por ello es necesario desarrollar un método eficaz para la eliminación de bromatos y conseguir una calidad del agua apta para su uso y consumo. La reducción catalítica podría ser una técnica adecuada para conseguir dicho objetivo.

El uso de esta técnica para el control de contaminantes del agua es relativamente nula y aunque muchos procesos en la industria química se llevan a cabo con la intervención de catalizadores (que permiten el desarrollo de las reacciones químicas de una manera más eficiente) hasta ahora apenas se ha aplicado para el control de contaminantes del agua.

Por ello, el objetivo de este Trabajo Final de Grado es el desarrollo de un sistema catalítico para la reducción de bromatos en agua empleando hidrógeno como agente reductor.

Para ello se prepararan diferentes catalizadores basados en Pd, los cuales serán caracterizados a través de diferentes técnicas para conocer sus propiedades físicas y químicas. A continuación se estudiará su actividad en la reacción de reducción de bromatos y se determinará cuál es el catalizador óptimo para esta reacción.



## CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 3.1 MATERIALES

Los reactivos utilizados en el presente trabajo son los siguientes:

#### 3.1.1 GASES

Los gases usados son suministrados por Abelló Linde, S.A.

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

#### 3.1.2 LÍQUIDOS

- Agua destilada
- Agua mili-Q. Se trata de agua purificada y ultrapura. Merk Millipore
- Patrón Br<sup>-</sup> 1000 ppm, Fisher Scientific
- Disolución estabilizadora, Isab bromure, Fisher Scientific
- Acetona, Scharlau S.L.

#### 3.1.3 SÓLIDOS

- Alúmina,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 99,5%, Sasol
- Carbón activo, 100%, Norit
- Nitrato de paladio (II), Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, 100%, Sigma-Aldrich
- Bromato de potasio, KBrO<sub>3</sub>, 99,8%, Sigma-Aldrich
- Nitrato de cobre (II), Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, 100%, Fluka

#### 3.1.4 CATALIZADORES

Los catalizadores utilizados en este trabajo son catalizadores soportados sobre carbón activo o sobre alúmina. Concretamente:

- 1%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- 1%Pd/carbón activo
- 1%Pd0,5%Cu/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2 etapas)
- 1%Pd1%Cu/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2 etapas)
- 1%Pd1%Cu/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (simultáneo)

### 3.2 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

En este TFG se prepararon varios catalizadores monometálicos y bimetálicos.

#### 3.2.1 MONOMETÁLICOS

La preparación de los catalizadores monometálicos se hizo por impregnación húmeda y consta de las siguientes etapas:

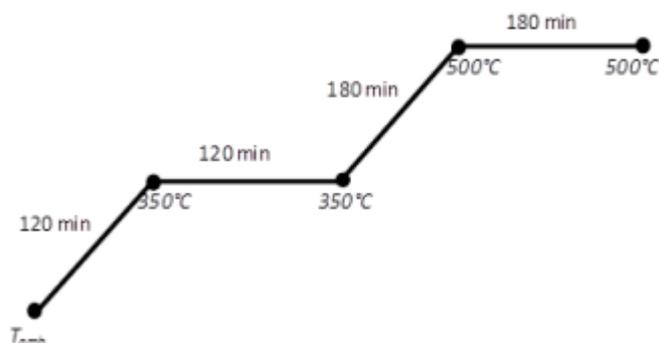
- 1) Se pesa la sal precursora del metal ( $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  o  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) y se disuelve en agua destilada con la ayuda de un equipo de ultrasonidos. A continuación, se vierte en un matraz de fondo redondo junto con la cantidad necesaria de soporte inorgánico ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  o carbón activo). La disolución contiene la concentración necesaria de metal para conseguir la cantidad deseada de metal en el catalizador.
- 2) El soporte y la disolución se introducen en un equipo rotavapor, que permite separar el soluto del disolvente (en nuestro caso agua) mediante una destilación a vacío que permite la evaporación rápida del disolvente y la deposición del soluto sobre el soporte. Se debe saber cuál es el punto de ebullición del disolvente para evitar sobrecalentar el sistema y el del soluto para evitar que éste se evapore junto con el disolvente. El equipo consta de (figura 6):
  - Baño termostático de agua
  - Sistema de rotación
  - Bomba vacío
  - Sistema de refrigeración (con bomba)



Figura 6. Rotavapor R 114. BÜCHI

- 3) Tras llevar el catalizador hasta casi total sequedad se saca del rotavapor y se introduce en una estufa de  $100^\circ\text{C}$  para secar el producto totalmente.

- 4) Posteriormente se elimina el anión de la sal de Pd o Cu mediante su descomposición a alta temperatura. Para ello se emplea un horno de calcinación siguiendo la rampa de calcinación de la figura 7. Una excepción a esto, son los catalizadores de carbón activo en los que las muestras no se calcinan para evitar la combustión del carbón.



**Figura 7. Rampa de calcinación**

- 5) Finalmente el catalizador es reducido en un horno de reducción para obtener Pd metálico depositado en cada soporte. Para ello, se mantiene el catalizador 18 minutos con nitrógeno hasta alcanzar  $200^{\circ}C$  de temperatura (rampa de  $10^{\circ}C/min$ ), y a continuación, se deja 4h reduciéndose con un flujo de  $H_2$  de 100 mL/min.

Además se prepararon blancos, es decir catalizadores que solo contienen los soportes (sin metal).

### 3.2.2 BIMETÁLICOS

Cuando se utilizan catalizadores bimetálicos el proceso se realiza mediante 2 métodos diferentes.

Uno de ellos, que se denominará simultáneo, consiste en añadir simultáneamente ambos precursores de metales en la etapa 1 y posteriormente, se siguen los mismos pasos explicados en la preparación del catalizador monometálico.

En el otro método, que se denominará 2 etapas, se puede diferenciar una primera etapa en la cual se introduce el Pd siguiendo el proceso anterior, pero tras calcinar y en una segunda etapa, se añade el cobre, se calcina y finalmente se reduce. Se puede decir que en este caso el paladio sufre dos veces el proceso de calcinación pero solo es reducido una vez.

### 3.3 ENSAYOS DE CALIBRACIÓN

Para realizar los experimentos de este TFG es necesario hacer varios ensayos de calibración para diferentes equipos.

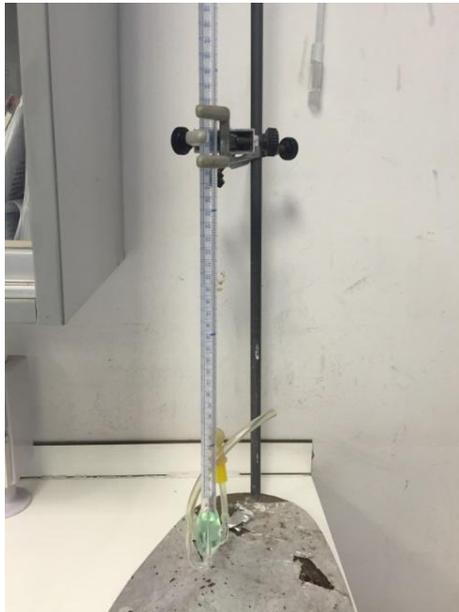
#### 3.3.1 CALIBRACIÓN DEL CAUDALÍMETRO DE GASES

Para la calibración del caudalímetro modelo Demestres DG-35, se ha empleado una bureta con la cual se mide el flujo de un gas al determinar la velocidad de paso de una burbuja de jabón (figura 2).

De esta forma obtenemos el flujo real, y así se puede calibrar el caudalímetro.

Este proceso se ha realizado tanto para el  $H_2$  como para el  $CO_2$ .

En la figura 8 se puede observar el flujómetro utilizado.



**Figura 8. Flujómetro**

En la figura 9 aparece la curva de calibración del caudalímetro de H<sub>2</sub> obteniéndose la siguiente recta de calibrado:

$$y = 0,9081x + 30,376$$

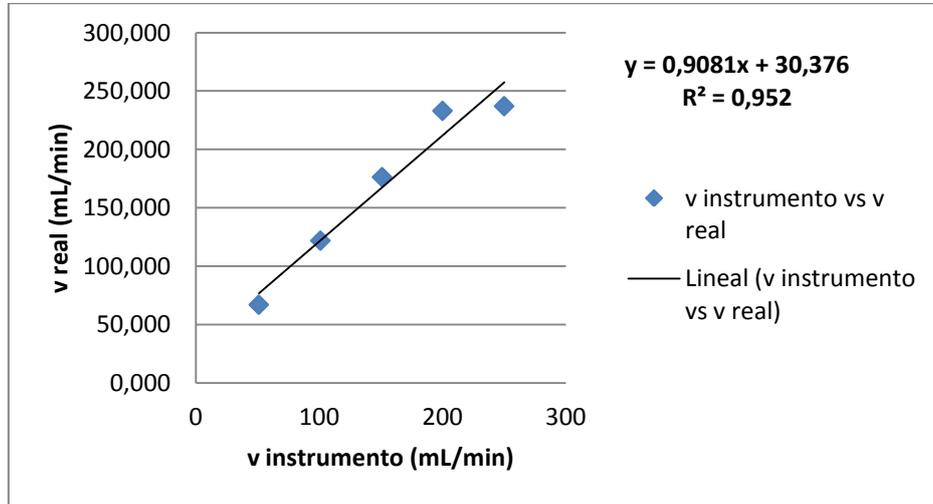


Figura 9. Curva de calibración del caudalímetro de H<sub>2</sub>

En la figura 10 aparece la curva de calibración del caudalímetro de CO<sub>2</sub> obteniéndose la siguiente recta de calibrado:

$$y = 0,9429x + 12,435$$

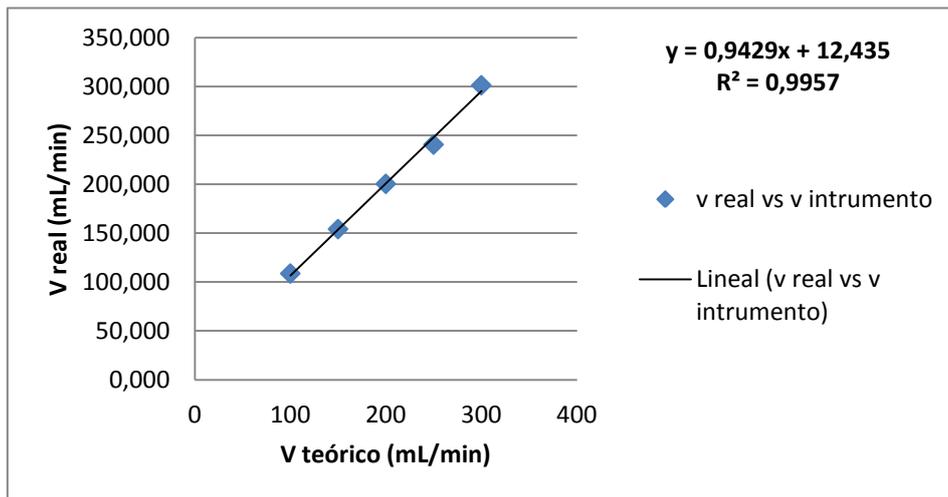


Figura 10. Curva de calibración del caudalímetro de CO<sub>2</sub>

### 3.3.2 CALIBRACIÓN DEL ELECTRODO SELECTIVO DE BROMUROS

La concentración de bromuros presente en las muestras se determinó mediante un ión selectivo de bromuros. Para ello era necesario antes de realizar el análisis añadir 0,5 mL de una disolución estabilizadora, Isab bromure (Fisher Scientific), para evitar posibles interferencias, aumentando la fuerza iónica de la disolución/muestra.

La calibración de los electrodos se realizó mediante la preparación de disoluciones patrón de diferente concentración partiendo de una disolución patrón  $\text{Br}^-$  de 1000 ppm (Etalon ise bromure  $\text{Br}^-$ ).

Se tomaron 10 mL de cada una de las disoluciones patrón preparadas y se construyó una curva de calibrado.

Este calibrado se realizó cada 2 semanas aproximadamente para poder obtener medidas lo más precisas y exactas posibles.

En la figura 11 se observa una de las curvas de calibrado realizadas.

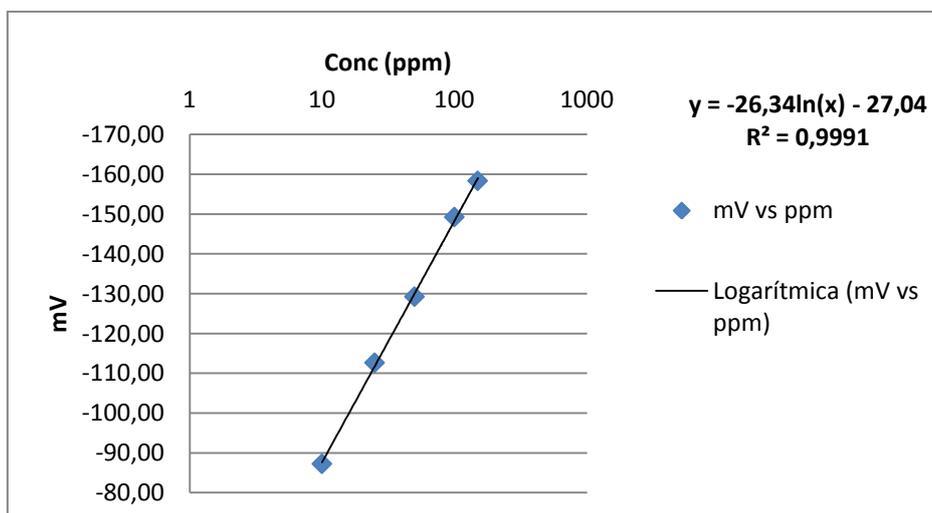


Figura 11. Calibración del electrodo selectivo de bromuros

### 3.4 ENSAYOS CATALÍTICOS

En el presente trabajo el sistema de reacción utilizado es un reactor discontinuo de tanque agitado (RDTA).

El reactor discontinuo de tanque agitado (batch) es un equipo en cuyo interior tiene lugar la reacción química. Consiste en un recipiente de vidrio de volumen de un litro con un agitador de teflón, conectado a 2 difusores de gases para introducir  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$ . El  $\text{H}_2$  se introduce como agente reductor y el  $\text{CO}_2$  se emplea para eliminar el  $\text{H}_2$  que queda en el volumen del reactor sin disolución para evitar que éste interactúe con el catalizador produciéndose reacciones exotérmicas indeseadas.

En la figura 12 se puede observar un esquema del montaje utilizado para la realización de los ensayos catalíticos.

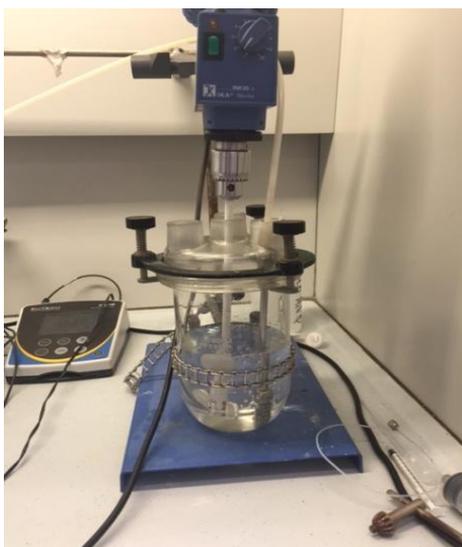


Figura 12. Esquema del reactor discontinuo de tanque agitado

### 3.5 CONDICIONES DE REACCIÓN

Las condiciones de reacción empleadas en el proyecto son:

Tabla 1. Condiciones de reacción

<b>[BrO<sub>3</sub>]</b>	≈ 50	<b>ppm</b>
<b>Volumen de reacción</b>	0,6	<b>L</b>
<b>Flujo H<sub>2</sub></b>	250	<b>mL/min</b>
<b>Tiempo de hidrogenación</b>	≈ 1,5	<b>horas</b>
<b>Masa de catalizador</b>	≈ 0,5	<b>g</b>
<b>Agitación</b>	900	<b>rev/min</b>

El volumen de reacción utilizado es de 600 mL empleándose agua mili-Q como disolvente. En ella se introducen aproximadamente 0,03917g de bromato potásico para conseguir 50 ppm de bromatos en la disolución. A continuación se hidrogena este volumen durante aproximadamente 2 horas con un caudal de 250 mL/min. Finalizada la hidrogenación de la masa de agua se introduce el CO<sub>2</sub> en la superficie del reactor durante varios minutos para desplazar el H<sub>2</sub> que se encuentra en la atmosfera del reactor.

Una vez evacuado se introduce el catalizador y se mantiene durante toda la reacción una agitación constante de 900 rpm para asegurar un buen contacto entre sólido, líquido y gas, y un caudal de H<sub>2</sub> de 250 mL/min, tomándose este instante como tiempo 0.

Cada cierto intervalo de tiempo se extraen muestras con una jeringa intentando evitar el arrastre del catalizador en cada extracción.

Finalmente las muestras se filtran para evitar que existan restos de catalizador y se introduce la muestra estabilizadora (Isab bromure), dejando preparada cada muestra de reacción para su medición con el electrodo selectivo de bromuros de la marca Thermo Scientific.

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

### **3.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN**

Se han utilizado varias técnicas para la caracterización de los catalizadores preparados. Estas son:

#### **3.6.1 ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA DE PLASMA POR ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (ICP-AES)**

El espectro de emisión atómica de plasma por acoplamiento inductivo, es una técnica capaz de determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica. Proporciona una rápida identificación y permite determinar la concentración de los elementos presentes en la muestra.

Es un tipo de espectroscopía atómica óptica basada en la medición de la radiación emitida por los átomos que han sido excitados al aumentar su temperatura. A temperatura ambiente, todos los átomos de una muestra se encuentran esencialmente en el estado fundamental. La excitación de un electrón externo de un átomo en el estado fundamental se puede conseguir por el calor de una llama, un plasma, una chispa eléctrica o un arco eléctrico. En este caso el ICP funciona usando un plasma de argón en el que se inyecta una muestra líquida atomizada. La muestra se ioniza en el plasma y los iones emiten radiación a diferentes longitudes de onda características de cada elemento [18].

La radiación emitida pasa por un selector de onda (monocromador) y llega a un detector fotoeléctrico donde la energía radiante es amplificada y convertida en señal eléctrica que es procesada.

Cada elemento, produce un conjunto de radiaciones a longitudes de onda fijas (líneas) que constituyen su espectro atómico característico. La intensidad de la radiación, es proporcional a la concentración del elemento en la muestra, obteniendo así la concentración para cada elemento a través de curvas de calibración.

En este trabajo, se determinó la composición química de los materiales, empleando esta técnica y usando un equipo Varian 715-ES (figura 13). Para el análisis de las muestras sólidas en polvo (20-30 mg, aproximadamente), éstas se disgregaron en una mezcla de HF/HNO<sub>3</sub>/HCl de proporciones volumétricas 1/1/3. En todos los casos, la recta de calibrado se realizó utilizando disoluciones estándar (Aldrich).



Figura 13. ICP-AES

### 3.6.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVO

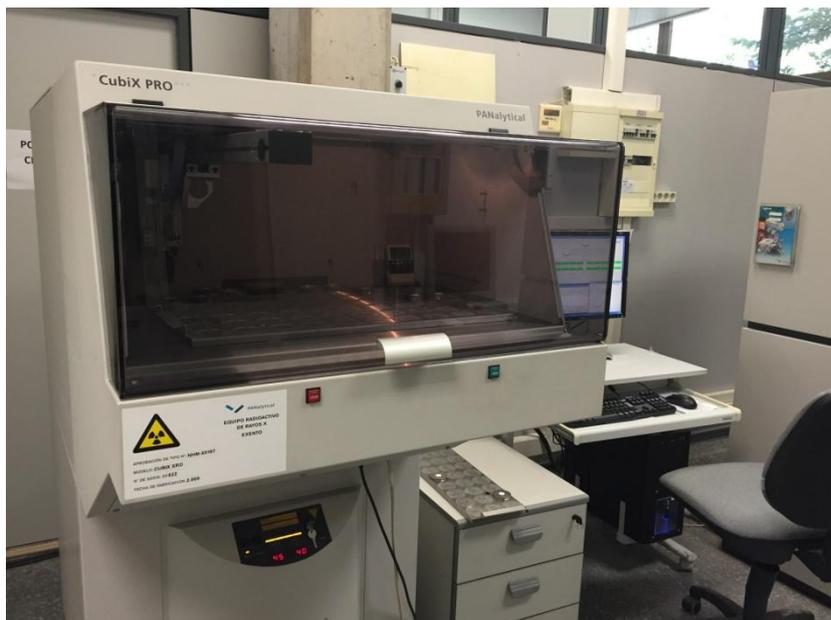
La técnica de difracción de rayos X se basa en el análisis de la radiación difractada por un sólido sobre el cual incide un haz monocromático de rayos X con un ángulo variable. La longitud de onda de los rayos X ( $\sim 1 \text{ \AA}$ ) es del orden de magnitud del espacio interplanar de la mayoría de las estructuras cristalinas, lo que provoca fenómenos de difracción. La difracción se produce como consecuencia de las interferencias constructivas debidas a la periodicidad cristalina de la muestra. Para cada línea de difracción, el ángulo de incidencia de la radiación se relaciona con el espaciado interplanar de acuerdo con la ecuación de Bragg [19]:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \times \text{sen}(\theta)$$

Donde  $n$  es un número entero ( $n=1,2,3,\dots$ ),  $d_{hkl}$  es el espacio interplanar de los planos cristalinos con índices de Miller ( $h k l$ ),  $\lambda$  es la longitud de onda y  $\theta$  el ángulo de incidencia del haz de rayos X.

La muestra puede ser un monocristal o un polvo. Todas las muestras que se han preparado en esta investigación se han medido en forma de polvo y en los difractogramas obtenidos se representa la intensidad de cada una de las difracciones en función del ángulo  $2\theta$  al que se han obtenido [20].

En ese trabajo se ha utilizado esta técnica para identificar las fases cristalinas que forman los materiales. Los difractogramas de rayos X de las muestras en polvo se adquirieron a temperatura ambiente, en un difractómetro Phillips X'Pert (figura 14) empleando radiación monocromática correspondiente a la línea  $K\alpha$ -Cu. El difractograma se obtuvo en el rango de ángulos  $2\theta=2-90^\circ$  con un incremento de  $0,04^\circ$  por paso durante barrido.



**Figura 14. Difractómetro Philips X'pert**

### **3.6.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO**

El modelo utilizado en este trabajo es el instalado en la U.P.V, ULTRA 55 de la marca ZEISS (figura 15).

La técnica de microscopía electrónica de barrido o SEM (Scanning Electron Microscopy) emplea la transducción de los electrones secundarios (o retrodispersados) emitidos por una muestra, al ser sometida a un haz de electrones acelerados en un campo eléctrico, para construir una imagen de la morfología superficial de la muestra analizada.

Cuando el haz de electrones se enfoca sobre la muestra provoca una serie de tránsitos electrónicos entre diferentes niveles de energía. Posteriormente el ión excitado se relaja a su estado inicial por la transferencia de un electrón de un orbital exterior a una capa interior, lo que da lugar a la emisión de rayos X. Cada elemento tiene un espectro de emisión característico lo que permite un análisis elemental del material. Esto se realiza mediante análisis por dispersión de rayos X (XEDS) con un detector semiconductor que caracteriza los fotones de rayos X según sus energías incidentes [21].

En el presente trabajo la técnica SEM se ha utilizado para conocer la textura de algunos materiales así como para determinar, la localización y composición de las nanopartículas de metal presentes en dichas muestras.

La preparación de las muestras para el análisis sigue el siguiente procedimiento: la muestra se fija y deshidrata antes de introducirla en la cámara de vacío del SEM. Para ello, se pega una cinta adhesiva de doble cara sobre un porta-muestra de carbono, y se deposita una punta de espátula de muestra (previamente deshidratada) sobre la cinta adhesiva. Entonces, se distribuye la muestra con un porta de vidrio y se retiran las partículas que no se hayan adherido (aire seco con cuentagotas). Conseguimos de esta forma, una película de sólido lo más fina posible, donde las partículas están fijadas. Por último, antes de introducir la muestra en

el microscopio se recubre con carbono, mediante la técnica de deposición en fase vapor, con el fin de aumentar su conductividad eléctrica.



**Figura 15. Microscopio electrónico de barrido (SEM) con EDX.**



## CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para diseñar el catalizador óptimo para eliminar los bromatos del agua, se prepararon y se estudiaron las propiedades físico-químicas y la actividad de los siguientes catalizadores:

**Tabla 2. Catalizadores**

Catalizador	Soporte	Contenido en Pd (%peso)	Contenido en Cu(%peso)
1%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	0
1%Pd/carbón activo	carbón activo	1	0
1%Pd0,5%Cu/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2 etapas)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	0,5
1%Pd1%Cu/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2 etapas)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1
1%Pd1%Cu/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (simultaneo)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1

Además también se estudió la actividad de los blancos, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y carbón activo (soporte de los catalizadores).

### 4.1 CÁLCULOS PARA LA PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Como ejemplo de los cálculos empleados para la preparación de los catalizadores, se describen los realizados con el catalizador de 1%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Para llevar a cabo la preparación de 3 gramos de catalizador 1%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 1% Pd), se toma el 1% de la masa final como Pd, teniendo en cuenta que no se parte del paladio puro sino de una sal precursora que es nitrato de paladio (II) dihidratado Pd (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O por lo que se realizan los siguientes cálculos mediante la utilización de las correspondientes masas moleculares:

$$Mr (\text{Pd} (\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 266,46 \text{ g/mol}$$

$$Mr (\text{Pd}) = 106,4 \text{ g/mol}$$

$$0,99 \times 3 \text{ g} = 2,97 \text{ g de Al}_2\text{O}_3$$

$$0,01 \times 3 \text{ g} = 0,03 \text{ g de Pd}$$

$$0,03 \text{ g de Pd} \frac{266,46 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{106,4 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{Pd}} = 0,075 \text{ g de Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

Este procedimiento se utiliza también para el cálculo del resto de los catalizadores.

## 4.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Los catalizadores fueron caracterizados por diferentes técnicas, para determinar sus principales características físico-químicas.

### 4.2.1 ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA POR PLASMA INDUCIDO ACOPLADO (ICP-AES)

Esta técnica permite determinar la composición química de los catalizadores preparados.

En la tabla 3 se muestra las proporciones teóricas de cada metal en las muestras preparadas y las concentraciones reales obtenidas para cada uno de los catalizadores soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

**Tabla 3. Composiciones reales y teóricas de los metales (% en peso)**

Muestras	Cantidad real de Pd(%)	Cantidad teórica de Pd(%)	Cantidad real de Cu(%)	Cantidad teórica de Cu(%)
<b>1%Pd1%Cu/<math>\text{Al}_2\text{O}_3</math> simultáneo</b>	0,74	1,00	1,30	1,00
<b>1%Pd1%Cu/<math>\text{Al}_2\text{O}_3</math> 2 etapas</b>	0,75	1,00	0,90	1,00
<b>1%Pd0,5%Cu/<math>\text{Al}_2\text{O}_3</math> 2 etapas</b>	0,94	1,00	0,35	0,50
<b>1%Pd/<math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></b>	0,81	1,00	-	-

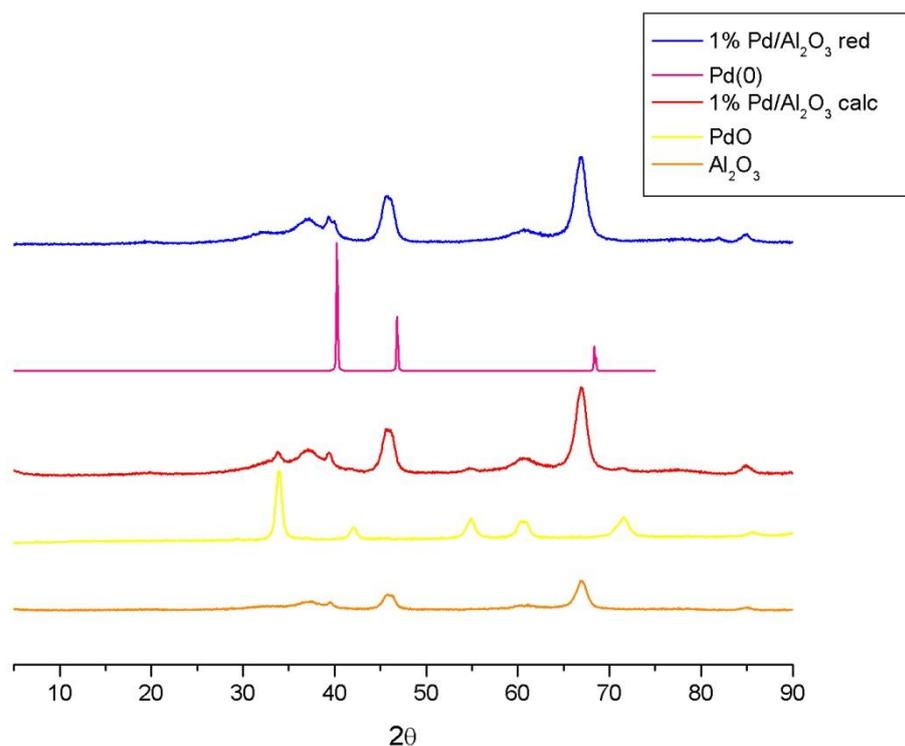
Como se puede apreciar las concentraciones de Pd obtenidas oscilan entre 0,74 y 0,94%, mientras que las de cobre oscilan entre un 1,3 y un 0,9% para los catalizadores que se pretendía que fueran de un 1% y de 0,35% para el catalizador que se pretendía que fuese de 0,5%.

Estos resultados verifican que la incorporación del paladio y/o cobre en los soportes inorgánicos se ha hecho de forma eficaz.

#### 4.2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVO

En ese trabajo se ha utilizado esta técnica para identificar la naturaleza de las especies de Pd en las diferentes etapas del proceso de preparación de los catalizadores y comprobar la estabilidad del soporte durante las mismas.

En la figura 16 se representa el difractograma del catalizador 1%Pd/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tras calcinar y tras reducir. También se muestran los patrones de difracción del Pd metálico, el PdO y la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para su posterior comparación.



**Figura 16. Difractograma del catalizador 1%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (reducido y calcinado) y sus correspondientes patrones**

En la figura 16 se observa como los picos característicos de la alúmina correspondientes a  $2\theta=37^\circ$ ,  $39^\circ$ ,  $46^\circ$ ,  $62^\circ$ ,  $67^\circ$  y  $85^\circ$  se mantienen en las diferentes etapas de activación del catalizador. Esto quiere decir que tal como se desea el soporte es muy estable y no se modifica durante la preparación del catalizador.

Sin embargo, los picos relacionados con el paladio si que sufren importantes cambios en este proceso, así en el catalizador 1%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tras el proceso de calcinación se aprecia como aparecen picos correspondientes a los ángulos  $2\theta=34^\circ$ ,  $54^\circ$ ,  $61^\circ$ , y  $71^\circ$  característicos del patrón de difracción del PdO.

Tras reducir la muestra, estos picos desaparecen siendo lo más representativo la aparición de un pico  $2\theta=40^\circ$  correspondiente al paladio metálico, lo que indicaría que hemos obtenido el metal reducido, tal como se desea.

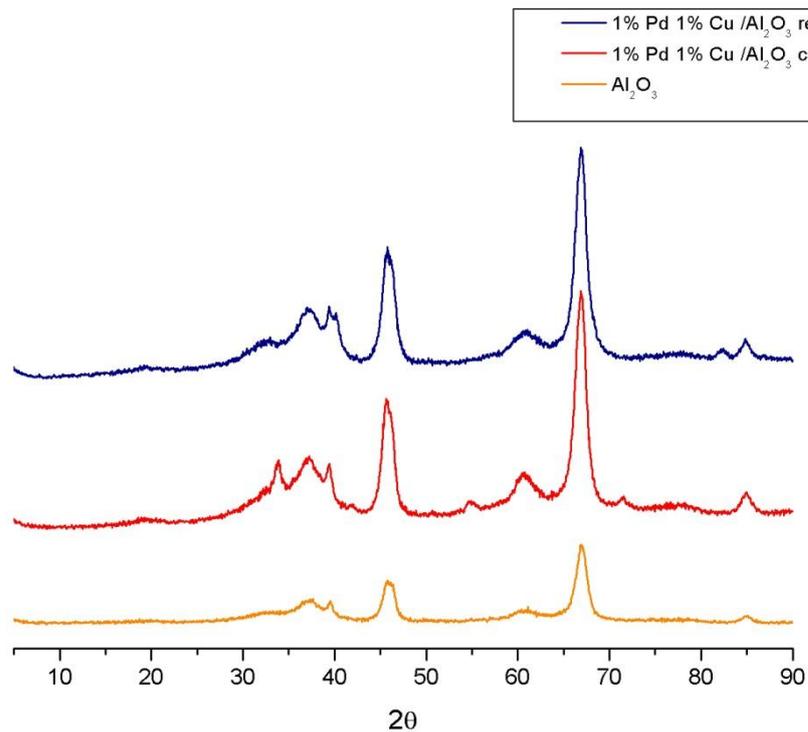


Figura 17. Difractograma del catalizador 1%Pd1%Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por el método de 2 etapas (forma reducida y calcinada) y el patrón de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

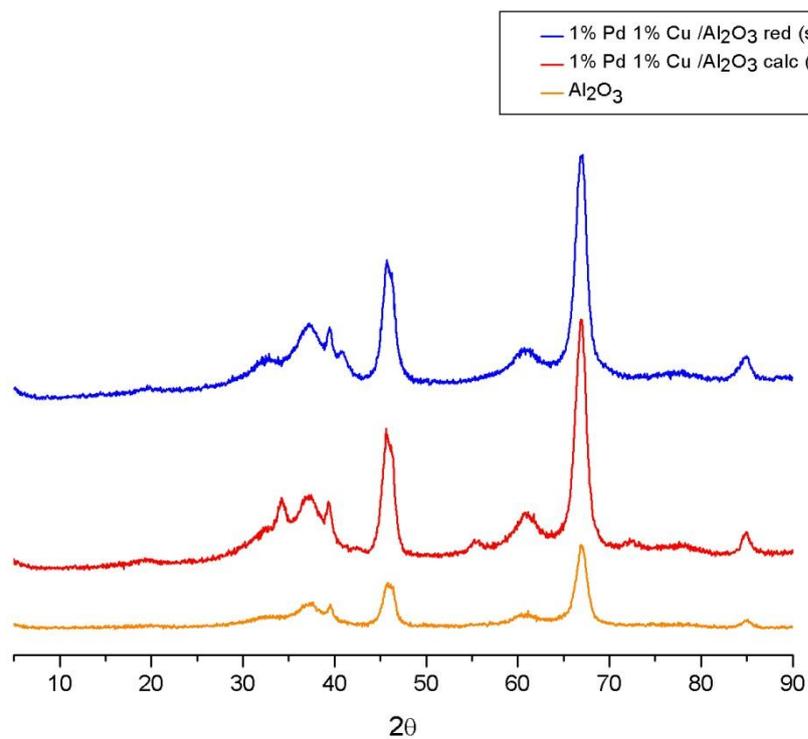


Figura 18. Difractograma del catalizador 1%Pd1%Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por el método simultáneo (forma reducida y calcinada) y el patrón de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

En la figura 17 se representa el difractograma del catalizador 1%Pd1%Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparado por el método de 2 etapas y en la figura 18 el difractograma del mismo catalizador pero preparado con el otro método (simultáneamente).

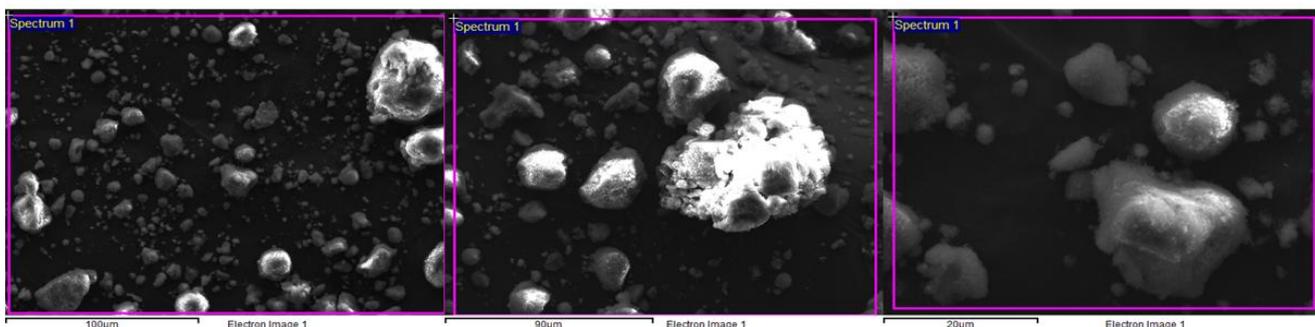
Se puede apreciar comparando ambas figuras como la diferencia del proceso de síntesis no afecta a las características del soporte. Así, se observa como los picos correspondientes a la alúmina 2θ=37°, 39°, 46°, 62°, 67° y 85° se mantienen tanto en la forma calcinada como en la forma reducida, ya que como hemos dicho anteriormente el soporte se mantiene estable durante las diferentes etapas. Los picos que no corresponden a la alúmina, como en el caso anterior, coinciden para la muestra calcinada con los de PdO y en el caso de la muestra reducida con el Pd(0).

En cuanto al cobre no se aprecia la existencia de ningún pico que esté relacionado con él, esto es debido a la poca cantidad introducida y a su elevada dispersión.

#### 4.2.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO

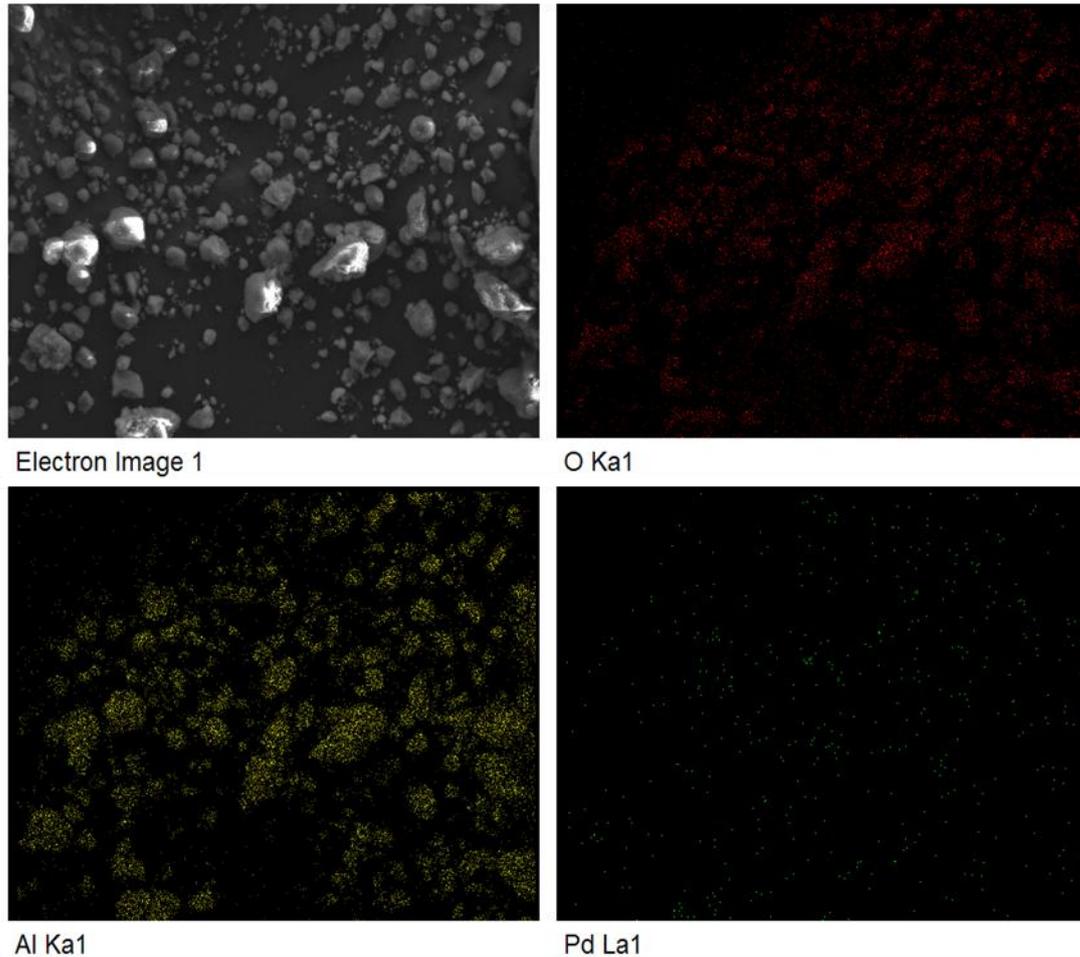
Mediante esta técnica se ha determinado la morfología, composición y dispersión de los elementos de los catalizadores utilizados en reacción.

A continuación se muestran las imágenes obtenidas a distintas magnificaciones (x500, x600 y x2000) del catalizador 1%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que muestran una distribución de tamaño de partícula heterogénea, ya que el principal componente del catalizador (la alúmina) es un óxido amorfo.



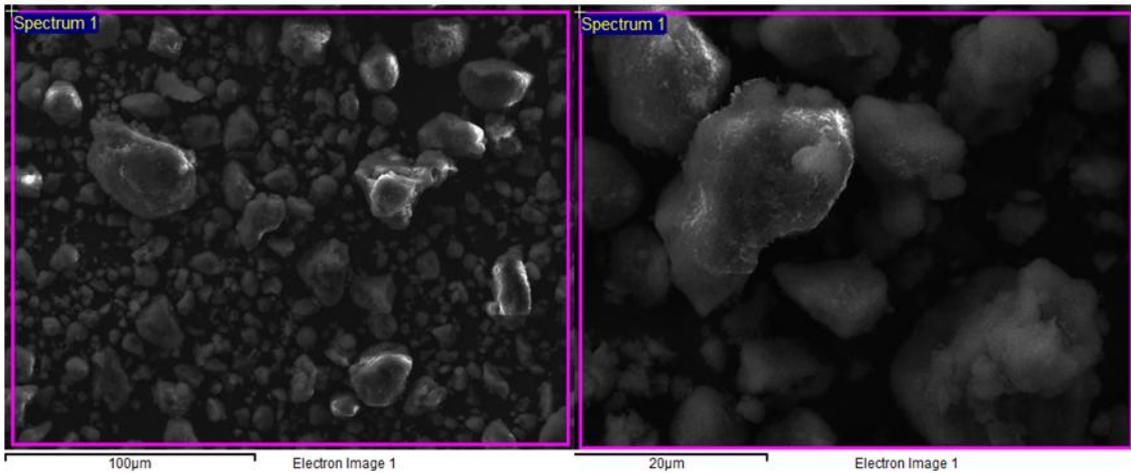
**Figura 19. Microscopía a distintas magnificaciones (x500, x600, x2000 de izquierda a derecha) del catalizador 1%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

En las micrografías se observan también zonas más claras que corresponden a la presencia de elementos más pesados, es decir, al paladio, y otras más oscuras que se atribuyen al aluminio de la alúmina. A diferencia de la alúmina, el paladio tiene una estructura cristalina, aunque tal como se observa en la figura, la distribución de tamaño de cristal es variable y se puede apreciar además la aglomeración de algunos cristales de Pd.



**Figura 20. Mapeo elemental del catalizador 1%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (O en rojo, Al en amarillo, y Pd en verde).**

Sin embargo si se realiza un estudio de la distribución de los átomos de paladio por EDX (figura 20). Se observa que los átomos de Pd están distribuidos más o menos homogéneamente sobre la superficie de la alúmina, lo que indicaría una buena dispersión del paladio en el catalizador.



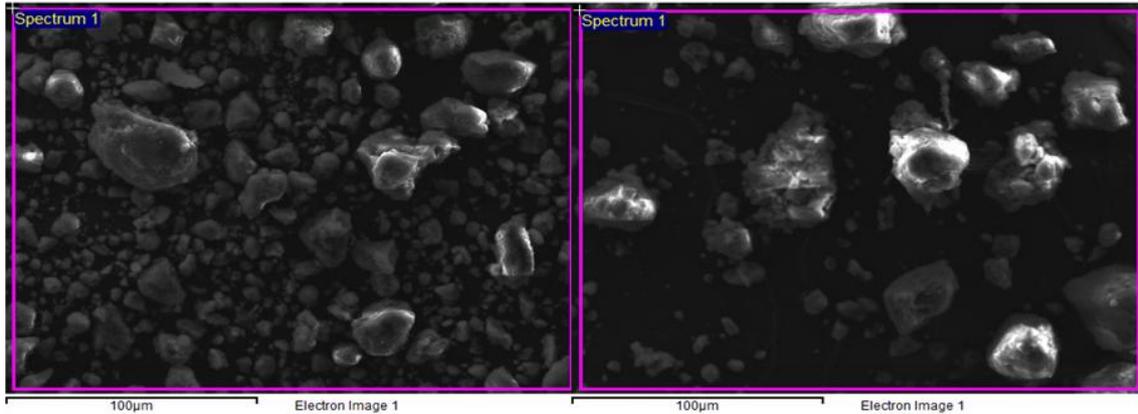
**Figura 21. Microscopía a distintas magnificaciones (x500 y x2000 de izquierda a derecha) del catalizador 1%Pd 1%Cu /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (simultáneo)**

En la figura 21 se observan imágenes a distintos aumentos (x500 y x2000) del catalizador 1%Pd1%Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparado de forma simultánea.

Al igual que pasaba con los catalizadores que no tenían cobre se aprecia como existen partículas de diferentes tamaños y formas, por lo que se mantiene una morfología heterogénea asociada al soporte utilizado (la alúmina), el cual ha sido sometido a los mismos tratamientos térmicos.

Por último en la figura 22 se compara una micrografía del catalizador 1%Pd 1%Cu /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparado por el método simultáneo (imagen izquierda) y del preparado por el método de 2 etapas (imagen derecha).

Si comparamos ambas micrografías, se observa un mayor tamaño de partícula en el proceso de 2 etapas, esto puede ser debido a que en este proceso se llevan a cabo 2 calcinaciones lo que puede provocar la aglomeración de las partículas.



**Figura 22. Microscopía a 100µm del catalizador 1%Pd 1%Cu /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por el método simultáneo y el método de 2 etapas**

#### 4.3 TESTS CATALÍTICOS

Los catalizadores preparados y los dos blancos (soportes), se han estudiado en la reacción de reducción catalítica de bromatos a bromuros en agua, bajo las condiciones de la tabla 1.

En cada una de las reacciones se ha utilizado el rendimiento  $R_t$  (bromatos: bromuros), de la reacción como medida de la actividad catalítica.

Teniendo en cuenta, tal como se observa en la ec.5 que la reacción es:



El rendimiento a bromuros (R) para cada tiempo (t) se calcula mediante la siguiente expresión:

$$R_t(\%) = \frac{n_{\text{Br}^-}_t}{n_{\text{BrO}_3^-}_0} \cdot 100$$

Donde  $n_{\text{BrO}_3^-}_0$  es el número de moles de bromato a tiempo cero y  $n_{\text{Br}^-}_t$  es el número de moles de bromuro a tiempo t.

#### 4.3.1 ENSAYOS EN BLANCO

En primer lugar se ha realizado un estudio de la posible actividad catalítica de los soportes sin el metal, para comprobar si tal y como se espera el metal es el responsable de la actividad catalítica en la reacción y el soporte no es activo en esta reacción.

En la figura 23 se muestra el rendimiento de ambos soportes. En el caso de la alúmina apenas se alcanza un rendimiento del 7%, lo que estaría dentro del error experimental e indicaría una actividad nula del soporte para la reducción de bromatos. Por el contrario, se puede apreciar un mayor rendimiento, pero sin llegar alcanzar el 30%, en el soporte de carbón activo. Esto indicaría una ligera actividad catalítica del carbón, la cual se pierde tras los primeros minutos de reacción.

Estos resultados permiten, verificar que el soporte no presenta actividad catalítica y que sería el metal el agente catalítico de la reacción para reducir los bromatos a bromuros en agua.

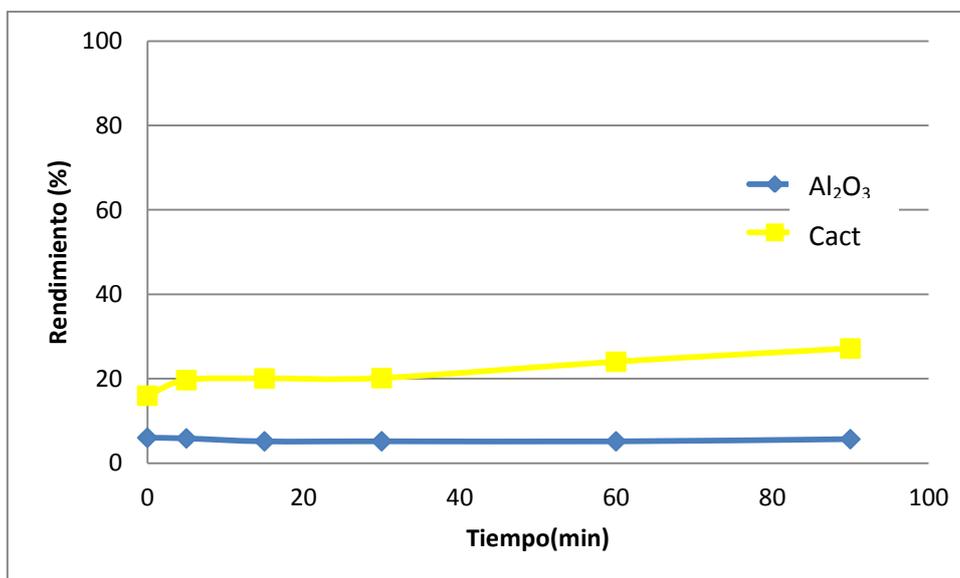


Figura 23. Rendimiento de los soportes sin el metal

#### 4.3.2 REACCIÓN CON EL CATALIZADOR 1%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Para corroborar lo anterior, en la figura 24 se representa el rendimiento del catalizador con 1%Pd sobre alúmina frente al tiempo.

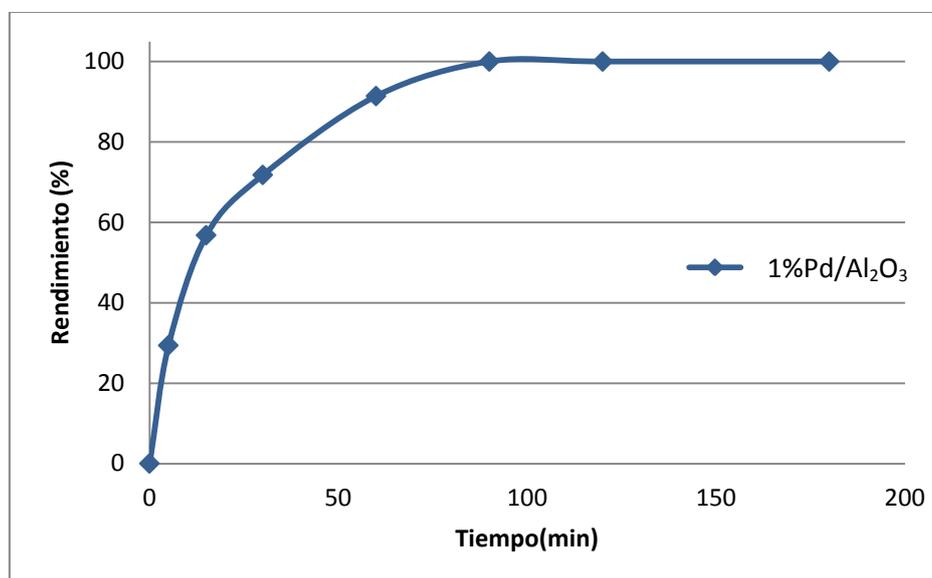


Figura 24. Rendimiento del catalizador 1%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Tal como se puede observar, el catalizador es muy activo y se consigue un rendimiento del 100% a los 90 minutos tras el inicio de la reacción con una velocidad inicial de reacción muy rápida, lo que claramente permite afirmar que el Pd metálico es el agente catalítico, probablemente porque permite una activación del H<sub>2</sub> necesaria para reducir los bromatos a bromuros.

#### 4.3.3 INFLUENCIA DEL TIPO DE SOPORTE

Se sabe que la naturaleza del soporte puede influir en la actividad del agente catalítico (en este caso el Pd), por ello en este apartado se ha estudiado la actividad de los catalizadores con 1% Pd soportados sobre soportes distintos: carbón activo y alúmina.

La actividad de estos catalizadores se observa en la figura 25, donde se representa el rendimiento de cada catalizador frente al tiempo. En la figura se puede apreciar como el catalizador soportado sobre carbón activo tiene una velocidad inicial inferior a la del catalizador soportado sobre alúmina. Así el catalizador soportado sobre alúmina consigue un rendimiento del 100% tras 90 min de reacción, mientras que el soportado sobre carbón activo necesita unos 150 min para conseguir la reducción completa de los bromatos. Así pues, los resultados obtenidos al comparar los catalizadores de Pd en función del tipo de soporte indican que es mejor el uso de alúmina ya que la velocidad inicial de reacción es mayor con éste, indicando que el catalizador es más activo.

Probablemente estos resultados se pueden relacionar con la diferente estructura de los soportes utilizados. Así, la alúmina es un material mesoporoso, mientras que el carbón activo es un material microporoso. Al ser el  $\text{BrO}_3^-$  un anión muy grande, probablemente haya problema de difusión en la superficie del material microporoso, mientras que la difusión será más eficaz con el material mesoporoso, lo que hace que la velocidad de reacción en el catalizador soportado sobre alúmina sea mayor que la del catalizador soportado en carbón activo.

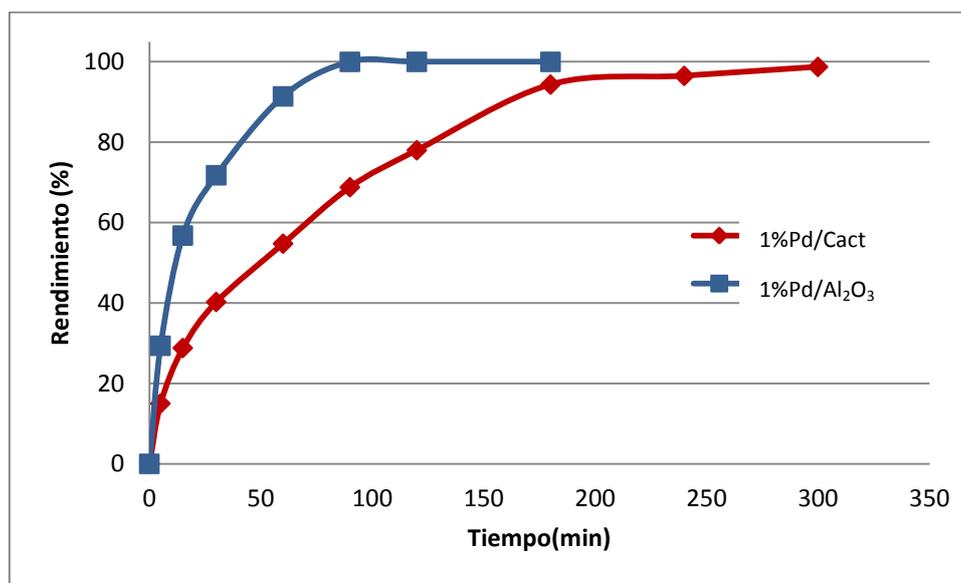


Figura 25. Rendimiento de los catalizadores monometálicos con soporte de alúmina y carbón activo

#### 4.3.4 CATALIZADORES MONOMETÁLICOS Y BIMETÁLICOS

En otras reacciones similares (la de reducción de nitratos) se ha comprobado que la adición de un segundo metal al Pd, tiene un efecto sinérgico y mejora la actividad del catalizador. Por ello en este apartado se ha comparado la actividad del catalizador con paladio con la de otros catalizadores que contenían distinto % de cobre. Para ello se han utilizado catalizadores soportados sobre alúmina, ya que se ha mostrado en el apartado anterior que es más adecuado trabajar con este soporte.

Así pues, se han preparado dos catalizadores soportados sobre alúmina que contenían además del 1% de paladio, un 1% de cobre y un 0,5 % de cobre. El catalizador de 0,5% cobre se ha preparado por el método de 2 etapas, tal y como se describe en el apartado 3.2.2. Sin embargo, el catalizador bimetalico 1%Pd1%Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se ha preparado por dos métodos distintos. Un método al que se le ha llamado simultáneo, en el que se añade el cobre y el paladio a la vez, y el otro que se basa en la adición del mismo en 2 etapas (ver apartado 3.2.2). De esta manera es posible determinar la influencia del método de preparación en la actividad del catalizador.

Como se muestra en la figura 26, donde se compara la actividad del catalizador que contiene 1%Pd con la del catalizador que contiene 1%Pd y 1%Cu, preparado este último de dos formas distintas (simultáneo y 2 etapas), inicialmente la velocidad de reacción del catalizador monometálico y el bimetálico preparado mediante 2 etapas es prácticamente la misma. La única pequeña diferencia parece observarse en el catalizador bimetálico preparado simultáneamente que parece tener una velocidad inicial de reacción levemente superior aunque tras 1 hora de reacción ésta cae alcanzando el 100% del rendimiento a las 3 horas de reacción.

Por último, en la figura 27, se compara la actividad de los catalizadores con distintas cantidades de cobre y se observa que ambos catalizadores (preparados por el método de 2 etapas) tienen un comportamiento muy similar entre ellos y prácticamente igual que el obtenido con el catalizador que solo contenía Pd. Estos resultados indican que a diferencia de lo que ocurría en la reacción de reducción de nitratos no existe un efecto sinérgico Pd-Cu y no es necesario añadir un segundo metal.

En conclusión todos los catalizadores estudiados son capaces de reducir totalmente los bromatos a bromuros en agua, pero la adición de cobre no mejora dicho rendimiento, y esto indicaría que el cobre no posee actividad catalítica por sí mismo, o bien que se forma una aleación Pd-Cu que tiene la misma actividad que el paladio metálico. Así mismo, no parece haber una clara influencia del método de preparación en la actividad catalítica del material tal como se comprueba en la figura 26 al comparar la actividad del catalizador preparado en dos etapas con la del catalizador preparado de forma simultánea. Por todo ello, en este estudio se recomienda el uso de catalizadores monometálicos de Pd soportados sobre alúmina para la reducción de bromatos a bromuros en fase acuosa.

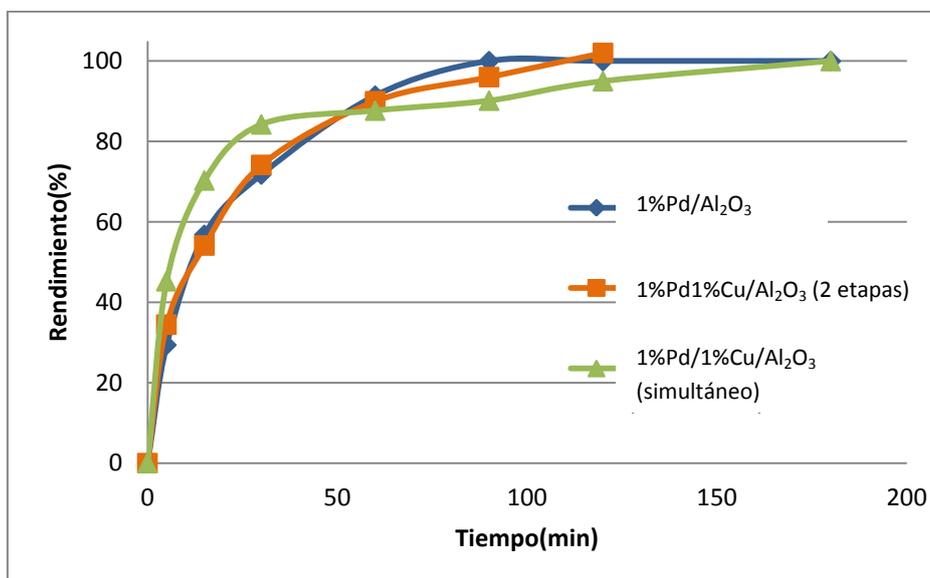


Figura 26. Rendimiento del catalizador con 1%Pd y de bimetálicos con 1% de Cu sobre alúmina

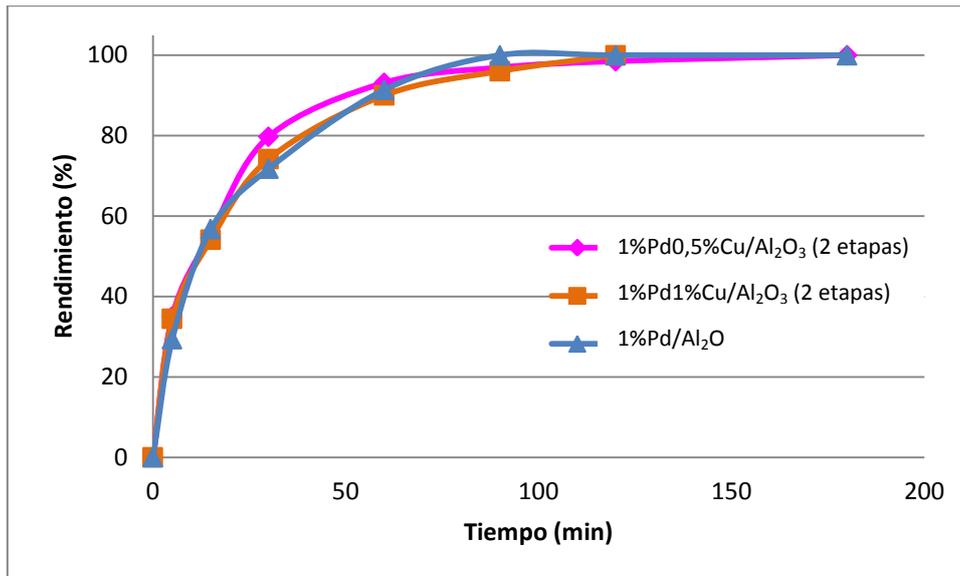


Figura 27. Rendimiento de catalizadores bimetalicos Pd-Cu con 1% y 0,5% de Cu



## CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

El presente Trabajo Final de Grado ha consistido en la fabricación de catalizadores monometálico y bimetálicos de Pd con diferentes soportes para la reducción de bromatos en agua empleando hidrógeno como agente reductor.

Tras la caracterización de los catalizadores diseñados y el estudio de la actividad catalítica de los mismos, se han obtenido las siguientes conclusiones:

- Se puede eliminar los bromatos del agua mediante la técnica de reducción catalítica con hidrógeno en reactores discontinuos de tanque agitado (RDTA), empleando catalizadores basados en Pd soportado.
- Se ha observado como las propiedades estructurales de los soportes catalíticos no se modifican en el transcurso de la reacción, ni durante la preparación del catalizador. Asimismo se ha seguido la evolución de las especies de paladio en el proceso de preparación del catalizador comprobando que antes de reacción, tras activar el catalizador, el paladio aparece como paladio metálico, que es la fase activa del catalizador.
- De los soportes empleados se ha comprobado que es más adecuado trabajar con catalizadores de Pd soportados sobre alúmina, debido a que se consigue una mayor velocidad de reacción. Esto puede relacionarse con la ausencia de microporos en la alúmina lo que favorece la difusión de los productos y reactivos, y por tanto los fenómenos de transferencia de materia.
- Se ha comprobado que el uso de catalizadores bimetálicos Pd-Cu no mejora la actividad catalítica del catalizador que solo contiene Pd, y por tanto, no se recomienda el uso de los catalizadores bimetálicos.
- Se considera que el mejor catalizador es el que contiene 1%Pd y que está soportado sobre alúmina, ya que alcanza el 100% del rendimiento tras 90 minutos de reacción.



## CAPÍTULO 6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. A. González Romero. *Contaminación de aguas ¿Cómo combatir y controlar la contaminación de las aguas?* Departamento de Ingeniería Hidráulica y Medio Ambiente. Valencia: UPV, (2004).
- [2] *Enciclopedia Máster LOGSE*. Barcelona: Olimpo ediciones, S.A, (1995).
- [3] A. Gallardo Izquierdo. *Máster en Medio Ambiente y Empresa. Módulo 6: Agua, Depuración*, Departamento de Ingeniería Mecánica y Construcción. Castellón: Universitat Jaume I (2008).
- [4] Y. Marco, E. García-Bordejé, C. Franch, A. E. Palomares, T. Yuranova, L. Kiwi-Minsker. *Chemical Engineering Journal*, 230 (2013) 605.
- [5] Organización Mundial de la Salud, *Bromate in drinking water* (2003).
- [6] Jacek A. Wis'niewski, Małgorzata Kabsch-Korbutowicz, Sylwia Łakomska. *Separation and Purification Technology*, 145 (2015) 75.
- [7] P.J Loveland, E.G. Means; *IOA/IUVA World Congress*, Mon-PM3-4 (2007)
- [8] M. Siddiqui, G. Amy; *Journal of American Water Works Association*, 85 (1993) 63
- [9] Gobierno de Chile CONAMA. *Tecnologías de membrana electrodiálisis*. <[http://www.sinia.cl/1292/articles-49990\\_24.pdf](http://www.sinia.cl/1292/articles-49990_24.pdf)> [Consulta: 10 de abril de 2016].
- [10] J. G. Prato Moreno, *PhD thesis*, Universidad Politécnica de Valencia (Valencia), (2004).
- [11] Bogárdi, Istvan Kuzelka, Robert D., *Nitrate contamination. Exposure, consequence and control*, NATO ASI Series, Vol.30 (1990).
- [12] A. El Midaoui, F. Elhannouni, M. Taky, L. Chay, M. A. Menkouchi Sahli, L. Echihabi, M. Hafsi; *Separation and Purification Technology*, 29 (2002) 235.
- [13] T.F. Marhaba, M. Asce, P.E. Medlar; *Proceedings AWWA Water Quality technology Conference*, (1993).
- [14] P.Chao, P.Westerhoff; *Water Quality Technology Conference: Stewardship of Drinking Water Quality* (2003).
- [15] D.B. Thakur, R.M. Tiggelaar, Y. Weber, J.G.E.Gardeniers, L.Lefferts, K.Seshan; *Applied Catalysis B: Environmental* 102 (2011) 243.
- [16] H.Chen, Z. Xu, H.Wan, J.Zheng, D.Yin, S.Zheng; *Applied Catalysis B: Environmental*, 96 (2010) 307.
- [17] Universidad Politécnica de Valencia. *Microscopia electrónica de barrido*. <<http://www.upv.es/entidades/SME/info/753120normalc.html>> [Consulta 8 mayo de 2016]

[18] Universidad Complutense de Madrid. *Espectrometría de emisión con fuente de ionización (ICP-OES)*. <<https://www.ucm.es/tecnicasgeologicas/espectrometria-de-emision-con-fuente-de-ionizacion-icp-oes>> [Consulta: 5 mayo de 2016].

[19] E.Lifshin, *X-ray characterization of materials*, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, (1999).

[20] *Técnicas de caracterización. Conceptos generales*.

<[http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2681/IV\\_\\_T%C3%A9cnicas\\_de\\_caracterizaci%C3%B3n.\\_Conceptos\\_generales.pdf?sequence=8](http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2681/IV__T%C3%A9cnicas_de_caracterizaci%C3%B3n._Conceptos_generales.pdf?sequence=8)> [Consulta: 3 de mayo de 2016].

[21] M. Faraldós, C.Goberna, *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, (2002).

## ANEXO

A continuación se muestra un resumen de las fichas de seguridad relativas a los reactivos con los que se ha trabajado en el presente TFG.

### 1. Hidrógeno

- Pictogramas de peligrosidad:



- Indicaciones de peligro:

H220: Gas extremadamente inflamable.

H280: Contiene gas a presión; peligro de explosión en caso de calentamiento.

- Consejos de prudencia:

P210: Mantener alejado del calor, de superficies calientes, de chispas, de llamas abiertas y de cualquier otra fuente de ignición. No fumar.

P377: Fuga de gas en llamas: No apagar, salvo si la fuga puede detenerse sin peligro.

P381: Eliminar todas las fuentes de ignición si no hay peligro en hacerlo.

P403: Almacenar en un lugar bien ventilado.

### 2. Dióxido de carbono

- Pictogramas de peligrosidad:



- Indicaciones de peligro:

H280: Contiene gas a presión; peligro de explosión en caso de calentamiento.

- Consejos de prudencia:

P403: Almacenar en un lugar bien ventilado.

### 3. Nitrato de paladio (II), $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

- Pictogramas de peligrosidad:



- Indicaciones de peligro:

H272: Puede agravar un incendio; comburente.

H301: Tóxico en caso de ingestión.

H314: Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves.

H410: Muy tóxico para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos.

- Consejos de prudencia:

P273: Evitar su liberación al medio ambiente.

P280: Llevar guantes/ prendas/ gafas/ máscara de protección.

P301 + P330 + P331: EN CASO DE INGESTIÓN: Enjuagarse la boca. NO provocar el vómito.

P305 + P351 + P338: EN CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS: Aclarar cuidadosamente con agua durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto, si lleva y resulta fácil. Seguir aclarando.

P308 + P310: EN CASO DE exposición manifiesta o presunta: Llamar inmediatamente a un CENTRO DE TOXICOLOGÍA o a un médico.

### 4. Bromato de potasio, $\text{KBrO}_3$

- Pictogramas de peligrosidad:



- Indicaciones de peligro:

H350: Puede provocar cáncer <indíquese la vía de exposición si se ha demostrado concluyentemente que el peligro no se produce por ninguna otra vía>.

H271: Puede provocar un incendio o una explosión; muy comburente.

H301: Tóxico en caso de ingestión.

- Consejos de prudencia:

P201: Pedir instrucciones especiales antes del uso.

P202: No manipular la sustancia antes de haber leído y comprendido todas las instrucciones de seguridad.

P210: Mantener alejado de fuentes de calor, chispas, llama abierta o superficies calientes. No fumar.

P220: Mantener o almacenar alejado de la ropa/materiales combustibles.

P221: Tomar todas las precauciones necesarias para no mezclar con materias combustibles.

P501: Eliminar el contenido/el recipiente según Directive 94/62/CE o 2008/98/CE.

## 5. Nitrato de cobre (III), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

- Pictogramas de peligrosidad:



- Indicaciones de peligro:

H302: Nocivo en caso de ingestión.

H319: Provoca irritación ocular grave.

H315: Provoca irritación cutánea.

- Consejos de prudencia:

P264: Lavarse...concienzudamente tras la manipulación.

P270: No comer, beber ni fumar durante su utilización.

P280: Llevar guantes/prendas/gafas/máscara de protección.

P301+P312: EN CASO DE INGESTIÓN: Llamar a un CENTRO DE INFORMACIÓN TOXICOLÓGICA o a un médico si se encuentra mal.

P302+P352: EN CASO DE CONTACTO CON LA PIEL: Lavar con agua y jabón abundantes.

P501: Eliminar el contenido/el recipiente según Directive 94/62/CE o 2008/98/CE.







UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA  
SUPERIOR INGENIEROS  
INDUSTRIALES VALENCIA

# Documento 2:

# PRESUPUESTO



## ÍNDICE DEL PRESUPUESTO

1. CUADRO DE PRECIOS UNITARIOS.....	1
1.1 CUADRO DE MANO DE OBRA.....	1
1.2 CUADRO DE MATERIALES.....	2
1.3 CUADRO DE MAQUINARIA.....	4
2. CUADRO DE PRECIOS DESCOMPUESTOS .....	5
3. CUADRO DE PRECIOS Nº1 .....	8
4. PRESUPUESTO CON MEDICIÓN DETALLADA. POR CAPÍTULO .....	9
5. RESUMEN DE PRESUPUESTO.....	10



## 1. CUADRO DE PRECIOS UNITARIOS

### 1.1 CUADRO DE MANO DE OBRA

Se consideran únicamente las horas dedicadas por el ingeniero químico para la realización completa de este TFG. En ellas se incluye el tiempo empleado para la realización de la búsqueda de información, diseño y caracterización de cada uno de los catalizadores, comprobación de las reacciones catalíticas para la reducción de bromatos a bromuros en agua, redacción de la memoria y reuniones periódicas con el tutor y el cotutor del TFG.

Nº	Designación	Importe		
		Precio (euros)	Cantidad (horas)	Total (euros)
1	Ingeniero químico	15,00	300	4500,00
			<b>Importe total:</b>	<b>9000,00</b>

## 1.2 CUADRO DE MATERIALES

En este apartado se han tenido en cuenta los materiales que han sido necesarios para llevar a cabo el proyecto. Para ello, se han consultado los catálogos de Fluka Sigma-Aldrich, Abelló Linde, Fisher Scientific, Scharlau, Sasol y Norit para consultar los precios de los reactivos utilizados y se ha obtenido el precio por litro o gramo.

Los materiales auxiliares se han incluido en cada una de las unidades de obra explicadas a continuación como costes directos complementarios (incluye aquellos materiales fungibles que se pueden reutilizar por otros compañeros como espátulas, vaso de precipitados de vidrio, recipiente de vidrio de volumen 1L, pipeta graduada etc.)

Nº	Designación	Importe		
		Precio (euros)	Cantidad empleada	Total (euros)
1	Hidrógeno suministrado por Abelló Linde utilizado durante las reacciones catalíticas de reducción, botella de acero de 50L a 200 atm (1000L a 1 atm)	0,021€/L	472,500 L	9,922
2	Dióxido de carbono suministrado por Abelló Linde utilizado tras el hidrógeno para evacuar el que queda en la atmósfera del reactor, botella de acero de 50L a 200 atm (10000L a 1 atm)	0,015€/L	12,285 L	0,184
3	Agua destilada para preparar los catalizadores y limpieza de los materiales	0,500€/L	10,500 L	5,250
4	Agua mili-Q purificada y ultrapura utilizada en las reacciones	2,600€/L	4,200 L	10,920
5	Patrón Br <sup>-</sup> 1000 ppm para la calibración del electrodo selectivo de bromuros, botella de 500mL (Fisher Scientific)	0,221€/L	0,083 L	0,018
6	Disolución estabilizadora, para evitar posibles interferencias, botella de 500 mL, Ionic strength adjusting buffer (Reagecon)	0,140 €/L	0,028 L	0,003
7	Acetona de 25 L utilizada para limpiar materiales, proporcionada por la casa comercial SCHARLAU	0,700€/L	5,000 L	3,500
8	Alúmina, YAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 99,5%, Sasol como soporte de catalizadores, 500 g	0,070€/g	15,000 g	1,050
9	Carbón activo, 100%, Norit, como soporte de catalizadores, 500 g	0,216€/g	6,000 g	1,296

Diseño de nuevos catalizadores con paladio para la eliminación de bromatos en agua

10	Nitrato de paladio (II) dihidratado, 100%, Sigma-Aldrich, para el diseño de catalizadores, bote de 5 g	63,500€/g	0,375 g	23,810
11	Bromato de potasio, 99,8%, Sigma-Aldrich para la reducción a bromuros, bote de 100 g	0,408€/g	0,274 g	0,112
12	Nitrato de cobre (II) trihidratado, 100%, Fluka, para el diseño de catalizadores, bote de 100g	0,296€/g	0,134 g	0,040
13	Viales de vidrio de 7 mL de capacidad y tapón de plástico	0,130€/ud	56,000 ud	7,280
14	Botes de plástico de 30 mL	0,140€/ud	93,000 ud	13,020
15	Puntas para micropipeta de 0,5mL	0,040€/ud	56,000 ud	2,240
16	Papel de filtro para filtrar cada disolución que se extrae de las reacciones	0,230€/ud	56,000 ud	12,880
17	Cinta adhesiva de doble cara para fijar la muestra para la técnica de rayos-X	11,950€/ud	1,000 ud	11,950
18	Microtubo/Eppendorf para la caracterización mediante la técnica de ICP	0,010€/ud	5,000 ud	0,050
19	Máscara de gases tipo V de protección de las vías respiratorias con filtros de 0.2 micras de paso y válvula de escape microperforada	29,500€/ud	1,000 ud	29,500
20	Máscara de sólidos 3M, sin válvula	13,850€/ud	1,000 ud	13,850
21	Gafas de seguridad de plástico que asegura el recubrimiento total de la zona ocular	2,800€/ud	1,000 ud	2,800
22	Bata blanca de seguridad para asegurar la protección al investigador de entrar en contacto con cualquier especie química	18,760€/ud	1,000 ud	18,760
23	Caja de 100 guantes de látex talla P para asegurar la protección de las manos del investigador al contacto con especies químicas	5,280€/ud	1,000 ud	5,280
24	Rotulador indeleble	3,200€/ud	1,000 ud	3,200
			<b>Importe total:</b>	<b>176,92</b>

### 1.3 CUADRO DE MAQUINARIA

El precio relativo a los equipos utilizados en la realización de los análisis en el laboratorio para el presente TFG es el de amortización. Siendo tales bienes considerados como maquinaria, su plazo de amortización es de 10 años. Se considera que cada equipo está disponible para su utilización por un tiempo de 16 horas cada día. Por tanto, se considera en cada caso el tiempo que los mismos han sido utilizados.

Los equipos de microscopía SEM-EDX, ICP y rayos X han sido alquilados por horas en los departamentos pertinentes.

Nº	Designación	Importe		
		Precio de amortización (euros/h)	Cantidad empleada	Total (euros)
1	Balanza analítica suministrada por Ohaus Pioneer de Precisión	0,027	10,000 h	0,270
2	Agitador de hélice digital suministrado por IKA, modelo RW 20	0,017	35,000 h	0,595
3	Electrodo selectivo de bromuros de la casa Thermo Scientific	0,010	27,000 h	0,270
4	Equipo rotavapor de la casa büchi B-480	0,033	7,000 h	0,231
5	Estufa de laboratorio de la casa Selecta de 100°C	0,019	144,000 h	2,736
6	Horno de calcinación, mufla de laboratorio, suministrado por Thermolab	0,046	60,000 h	2,76
7	Horno de reducción suministrado por Bronkhorst	0,017	21,500 h	0,365
8	Baño ultrasonidos 2,8L	0,007	1,500 h	0,011
9	Microscopía electrónica de barrido SEM, ULTRA 55 de la marca ZEISS.	13,000	2,000 h	26,000
10	Espectroscopia de emisión atómica por plasma inducido acoplado (ICP-AES), Varian 715-ES	10,000	5,000 h	25,000
11	Rayos X en polvo mediante difractómetro Phillips X'Pert	4,000	3,000 h	12,000
12	Agitador magnético de la casa Ovan	0,005	27,000 h	0,135
13	Equipo de filtración	0,006	2,500 h	0,015
14	Controlador de flujos	0,005	35,000 h	0,175
			<b>Importe total:</b>	<b>70,56</b>

## 2. CUADRO DE PRECIOS DESCOMPUESTOS

Nº	Código	Ud	Descripción	Total
1 Síntesis de catalizadores				
1.1		ud	Esta unidad de obra agrupa los costes asociados a la actividad de preparación de los diferentes catalizadores, incluyendo los llamados blancos (catalizadores que solo contienen los soportes). Incluye los reactivos empleados, materiales, equipos y mano de obra implicada. La unidad se expresa como unidades.	
	M.3	6,500 L	Agua destilada	0,500 3,250
	M.7	3,000 L	Acetona	0,700 2,100
	M.8	15,000 g	Alúmina	0,070 1,050
	M.9	6,000 g	Carbono activo	0,216 1,296
	M.10	0,375 g	Nitrato de paladio (II) dihidratado	63,500 23,813
	M.12	0,134 g	Nitrato de cobre (II) dihidratado	0,296 0,040
	M.13	29,000 ud	Viales de vidrio de 7 mL	0,130 3,770
	M.14	12,000 ud	Botes de plástico de 30 mL	0,140 1,680
	M.20	0,333 ud	Máscara de sólidos	13,850 4,612
	M.21	0,333 ud	Gafas de seguridad	2,800 0,932
	M.22	0,333 ud	Bata blanca	18,760 6,247
	M.23	0,333 ud	Caja guantes de látex	5,280 1,758
	MQ.1	5,500 h	Balanza analítica	0,027 0,149
	MQ.8	1,500 h	Ultrasonidos	0,007 0,011
	MQ.4	7,000 h	Equipo rotavapor	0,033 0,231
	MQ.5	144,000 h	Estufa de laboratorio	0,019 2,736
	MQ.6	60,000 h	Horno de calcinación	0,046 2,760
	MQ.7	21,500 h	Horno de reducción	0,017 0,366
	M.24	0,333 ud	Rotulador indeleble	3,200 1,066
	MA.1	55,000 h	Ingeniero químico	15,000 825,000
	%	3,000 %	Costes directos complementarios	882,865 26,486
		3,000 %	Costes indirectos	909,351 27,281
<b>Precio total por ud</b>				<b>936,632</b>

Diseño de nuevos catalizadores con paladio para la eliminación de bromatos en agua

Nº	Código	Ud	Descripción	Total
2 Reacciones para la reducción de bromatos a bromuros en agua				
2.1		ud	Expone los gastos asociados a los ensayos en reacción de los distintos catalizadores, incluyendo los blancos (catalizadores que solo contienen el soporte). Incluye los materiales, equipos y mano de obra requeridos. También se incluye la calibración de electrodo selectivo de bromuros.	
	M.1	472,500 L	Hidrógeno	0,021 9,923
	M.2	12,285 L	Dióxido de carbono	0,015 0,184
	M.4	4,200 L	Agua mili-Q	2,600 10,920
	M.5	0,083 L	Patrón Br- 1000 ppm	0,221 0,018
	M.6	0,028 L	Disolución estabilizadora, Isab bromure	0,140 0,004
	M.3	2,000 L	Agua destilada	0,500 1,000
	M.7	1,000 L	Acetona	0,700 0,700
	M.11	0,274 g	Bromato de potasio	0,408 0,112
	M.13	7,000 ud	Viales de vidrio de 7 mL	0,130 0,910
	M.14	81,000 ud	Botes de plástico de 1L	0,140 11,340
	M.15	56,000 ud	Puntas para micropipeta de 0,5mL	0,040 2,240
	M.16	56,000 ud	Papel de filtro	0,230 12,880
	M.19	1,000 ud	Máscara de gases	29,500 29,500
	M.20	0,333 ud	Máscara de sólidos	13,850 4,612
	M.21	0,333 ud	Gafas de seguridad	2,800 0,932
	M.22	0,333 ud	Bata blanca	18,760 6,247
	M.23	0,333 ud	Caja guantes de látex	5,280 1,758
	MQ.1	2,500 ud	Balanza analítica	0,027 0,0675
	MQ.2	35,000 h	Agitador de hélice	0,017 0,595
	MQ.3	27,000 h	Electrodo selectivo de bromuros	0,010 0,270
	MQ.12	27,000 h	Agitador magnético	0,005 0,135
	MQ.13	2,500 h	Equipo de filtración	0,006 0,015
	MQ.14	35,000 h	Controlador de flujos	0,005 0,175
	M.24	0,333 ud	Rotulador indeleble	3,200 1,066
	MA.1	160,000 h	Ingeniero químico	15,000 2400,000
	%	3,000 %	Costes directos complementarios	2495,604 74,868
		3,000 %	Costes indirectos	2570,472 77,114
<b>Precio total por ud</b>				<b>2647,586</b>

Nº	Código	Ud	Descripción	Total
<b>3 Caracterización de los catalizadores</b>				
3.1		ud	Esta unidad de obra abarca todos los costes asociados a los ensayos de caracterización que se realizan sobre las muestras, la mano de obra involucrada, los materiales usados y costes de los equipos.	
	M.3	2,000 L	Agua destilada	0,500 1,000
	M.7	1,000 L	Acetona	0,700 0,700
	M.13	20,000 ud	Viales de vidrio de 15mL	0,130 2,600
	M.20	0,333 ud	Máscara de sólidos	13,850 4,612
	M.21	0,333 ud	Gafas de seguridad	2,800 0,932
	M.22	0,333 ud	Bata blanca	18,760 6,247
	M.23	0,333 ud	Caja guantes de látex	5,280 1,758
	MQ.1	2,000 h	Balanza analítica	0,027 0,054
	MQ.9	2,000 h	Microscopía electrónica de barrido SEM	13,000 26,000
	MQ.10	5,000 h	ICP	10,000 50,000
	MQ.11	3,000 h	Rayos X en polvo	4,000 12,000
	M.17	1,000 ud	Cinta adhesiva de doble cara	11,950 11,950
	M.18	5,000 ud	Eppendorf	0,010 0,050
	M.24	0,333 ud	Rotulador indeleble	3,200 1,066
	MA.1	85,000 h	Ingeniero químico	15,000 1275,000
	%	3,000 %	Costes directos complementarios	1393,969 41,819
		3,000 %	Costes indirectos	1435,788 43,074
<b>Precio total por ud</b>				<b>1478,862</b>

### 3. CUADRO DE PRECIOS Nº1

Nº	Designación	Importe	
		En cifra (euros)	En letra (euros)
1. Síntesis de catalizadores			
1.1	ud Esta unidad de obra agrupa los costes asociados a la actividad de preparación de los diferentes catalizadores, incluyendo los llamados blancos (catalizadores que solo contienen los soportes). Incluye los reactivos empleados, materiales, equipos y mano de obra implicada. La unidad se expresa como unidades.	936,63	Novecientos treinta y seis euros y sesenta y tres céntimos
2. Reacciones para la reducción de bromatos a bromuros en agua			
2.1	ud Expone los gastos asociados a los ensayos en reacción de los distintos catalizadores, incluyendo los blancos (catalizadores que solo contienen el soporte). Incluye los materiales, equipos y mano de obra requeridos. También se incluye la calibración de electrodo selectivo de bromuros.	2647,59	Dos mil seiscientos cuarenta y siete euros con cincuenta y nueve céntimos
3. Caracterización de los catalizadores			
3.1	ud Esta unidad de obra abarca todos los costes asociados a los ensayos de caracterización que se realizan sobre las muestras, la mano de obra involucrada, los materiales usados y costes de los equipos.	1478,86	mil cuatrocientos setenta y ocho euros con ochenta y seis céntimos

## 4. PRESUPUESTO CON MEDICIÓN DETALLADA. POR CAPÍTULOS

Nº	Descripción	Uds.	Largo	Ancho	Alto	Cantidad	Precio	Importe
1.1	ud. Esta unidad de obra agrupa los costes asociados a la actividad de preparación de los diferentes catalizadores, incluyendo los llamados blancos (catalizadores que solo contienen los soportes). Incluye los reactivos empleados, materiales, equipos y mano de obra implicada. La unidad se expresa como unidades.							
						1,000	936,63	936,63
Nº	Descripción	Uds.	Largo	Ancho	Alto	Cantidad	Precio	Importe
2.1	ud. Expone los gastos asociados a los ensayos en reacción de los distintos catalizadores, incluyendo los blancos (catalizadores que solo contienen el soporte). Incluye los materiales, equipos y mano de obra requeridos. También se incluye la calibración de electrodo selectivo de bromuros.							
						1,000	2647,59	2647,59
Nº	Descripción	Uds.	Largo	Ancho	Alto	Cantidad	Precio	Importe
3.1	ud. ud Esta unidad de obra abarca todos los costes asociados a los ensayos de caracterización que se realizan sobre las muestras, la mano de obra involucrada, los materiales usados y costes de los equipos.							
						1,000	1478,86	1478,86

## 5. RESUMEN DE PRESUPUESTO.

En el concepto de “Gastos Generales” utilizado para la resolución del “Presupuesto Total” se incluyen gastos tales como luz, agua, reparaciones, etc.

El IVA (21%) se encuentra incluido en todos los precios.

	<b>IMPORTE</b>
CAPITULO SÍNTESIS DE CATALIZADORES	936,63
CAPITULO REACCIONES PARA LA REDUCCIÓN DE BROMATOS A BROMUROS EN AGUA	2647,586
CAPITULO CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	1478,86
PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN MATERIAL (PEM)	<b>5063,08</b>
15% DE GASTOS GENERALES (GG)	759,46
PRESUPUESTO TOTAL (PEM +GG)	<b>5822,54</b>

Asciende el Presupuesto de Ejecución Material a la expresada cantidad de

**CINCO MIL SESENTA Y TRES EUROS CON OCHO CÉNTIMOS.**

Asciende el Presupuesto Total a la expresada cantidad de **CINCO MIL**

**OCHOCIENTOS VEINTIDÓS EUROS CON CINCUENTA Y CUATRO CÉNTIMOS.**





