



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



**ESCUELA TÉCNICA  
SUPERIOR INGENIEROS  
INDUSTRIALES VALENCIA**

**Curso Académico:**

Diseño de un equipo para determinar la actividad en la eliminación de bromatos de catalizadores de Pd

---

## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar, quiero expresar mi agradecimiento a Antonio Eduardo Palomares, el tutor de este Trabajo Fin de Grado, por la implicación, la dedicación y los conocimientos necesarios que me ha prestado. Por supuesto, también tengo que agradecer a José Luis Cerrillo, cotutor del proyecto, su gran ayuda y apoyo durante éste trabajo, enseñándome todo lo necesario para poder realizarlo con éxito y por su manera siempre cercana y alegre de explicar las cosas. Agradecer también al Instituto de Tecnología Química la posibilidad que me ha brindado, permitiéndome conocer y participar en el mundo de la investigación.

A mi madre, agradecer todo su apoyo, ayuda y cariño. A mi padre, por su respaldo y su afecto. Gracias a los dos, por ponerme el camino siempre tan fácil. A Alba, mi hermana, todo lo que ha hecho por mí durante estos años y estar siempre ahí, en los momentos tanto buenos como malos. Y en general a mi familia, por estar cuando la necesito.

Como no, a Nerea, que me demuestra cada día lo que es la valentía y el esfuerzo. Gracias por compartir conmigo la vida, por aguantarme, apoyarme, alegrarme la vida y por estar ahí todo este tiempo. Sin ti, estos años hubieran sido mucho más difíciles.

No puedo olvidarme de mis compañeros de clase, especialmente a las tres personas que han convertido estos cuatro años de carrera en cuatro años de felicidad. Gracias por acompañarme en las clases, laboratorios, descansos, exámenes, y en definitiva, en estos cuatro años de mi vida.

A Christian, por ser parte ya de mi familia y disfrutar del paso de los años conmigo.

Mis más sinceros agradecimientos a todos.

Diseño de un equipo para determinar la actividad en la eliminación de bromatos de catalizadores de Pd

---

## **RESUMEN**

El agua es esencial para la vida y es un recurso limitado que hay que respetar y cuidar. Debido a la mala utilización y gestión del ser humano, cada vez hay más problemas de contaminación y de suministro. La situación puede agravarse si no se toman las medidas convenientes y se llevan a cabo tratamientos de descontaminación adecuados para poder reutilizar las aguas contaminadas.

Los bromatos son contaminantes del agua y están considerados como posibles cancerígenos para el ser humano. La contaminación del agua por bromatos puede producirse cuando se trata agua que contiene bromuros por los actuales tratamientos de desinfección y potabilización del agua por ozonización y cloración, que provocan la oxidación de los bromuros que están presentes naturalmente en el agua.

La reacción de reducción catalítica de bromatos a bromuros es un método de descontaminación de bromatos que ha sido demostrada como una técnica eficaz y sencilla, en la que se utiliza hidrógeno como agente reductor y un catalizador de paladio para reducir los bromatos.

El presente Trabajo de Fin de Grado se centra en diseñar un equipo básico con el que poder determinar la actividad de la reacción de reducción catalítica para la eliminación de bromatos con diferentes catalizadores y diversos parámetros físicos. Para el diseño y la optimización de éste equipo, se han llevado a cabo previamente reacciones de reducción con diferentes catalizadores en el ITQ con un equipo validado en varios estudios y donde la reacción funciona correctamente. Tras esto se ha puesto a punto el equipo y se han realizado varias reacciones de reducción para comprobar el funcionamiento del equipo que se ha diseñado. Además, se han llevado a cabo algunas modificaciones en el equipo para demostrar las diversas aplicaciones que puede tener el equipo.

El equipo se ha diseñado con la idea de poder ser aplicado principalmente a la industria química, para empresas que necesiten una eliminación de bromatos o una caracterización rápida y sencilla de la eliminación de bromatos en agua mediante una reacción de reducción catalítica. Por último, también se ha diseñado pensando en la posibilidad de aplicar dicho equipo en prácticas experimentales para alumnos universitarios en cuyo plan de estudios figuren asignaturas relacionadas con la catálisis medioambiental. Para ello, se ha realizado un guion de prácticas que podría ser utilizado para llevar a cabo la experiencia.

Finalmente, se ha desarrollado un estudio económico de éste proyecto de investigación.

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

## RESUM

L'aigua és essencial per a la vida i és un recurs il·limitat que cal respectar i cuidar. Degut a la mala utilització i gestió del ser humà, cada vegada hi ha més problemes de contaminació i subministrament. La situació pot agreujar-se si no es prenen les mesures convenientes i es duen a terme tractaments de descontaminació adequats per a poder reutilitzar les aigües contaminades.

Els bromats són contaminants de l'aigua i estan considerats com possibles cancerígens per al ser humà. La contaminació de l'aigua per bromats pot produir-se quan es tracta aigua que conté bromurs pels actuals tractaments de desinfecció i potabilització de l'aigua per ozonització i cloració, que provoquen l'oxidació dels bromurs que estan presents naturalment en l'aigua.

La reacció de reducció catalítica de bromats a bromurs és un mètode de descontaminació de bromats que ha sigut demostrada com una tècnica eficaç i senzilla, en la que s'utilitza hidrogen com a agent reductor i un catalitzador de pal·ladi per a reduir els bromats.

El present Treball de Fi de Grau té com a objectiu dissenyar un equip bàsic amb què poder determinar l'activitat de la reacció de reducció catalítica per a l'eliminació de bromats amb diferents catalitzadors i diversos paràmetres físics. Per al disseny i l'optimització d'aquest equip, s'han dut a terme prèviament reaccions de reducció amb diferents catalitzadors en l'ITQ amb un equip validat en diversos estudis i on la reacció funciona correctament. Després d'açò s'ha posat a punt l'equip i s'han realitzat diverses reaccions de reducció per a comprovar el funcionament de l'equip que s'ha dissenyat. A més, s'han dut a terme algunes modificacions en l'equip per a demostrar les diverses aplicacions que pot tindre l'equip.

L'equip s'ha dissenyat amb la idea de poder ser aplicat principalment a la indústria química, per a empreses que necessiten una eliminació de bromats o una caracterització ràpida i senzilla de l'eliminació de bromats en aigua per mitjà d'una reacció de reducció catalítica. Finalment, també s'ha dissenyat pensant en la possibilitat d'aplicar el dit equip en pràctiques experimentals per a alumnes universitaris en el pla d'estudis del qual figuren assignatures relacionades amb la catàlisi mediambiental. Per a això, s'ha realitzat un guió de pràctiques que podria ser utilitzat per a dur a terme l'experiència.

Finalment, s'ha desenrotllat un estudi econòmic d'este projecte d'investigació.

**Paraules Clau:** Contaminació d'aigües, bromats, catàlisi, disseny equip

## **ABSTRACT**

Water is essential for life and is a limited resource to be respected and cared for. Due to the misuse and management of the human being, there are more and more pollution and supply problems. The situation may be aggravated if appropriate measures are not taken and suitable decontamination treatments are carried out to be able to reuse contaminated water.

Broths are water pollutants and are considered to be carcinogenic to humans. Water contamination by bromates can be produced when bromides are treated by the current disinfection and water purification processes by ozonation and chlorination, which cause oxidation of the bromides that are naturally present in the water.

The catalytic reduction reaction of bromates to bromides is a method of decontamination of bromates which has been demonstrated as an efficient and simple technique in which hydrogen is used as a reducing agent and a palladium catalyst to reduce bromates.

The aim of this work is to design a basic equipment with which to determine the activity of the catalytic reduction reaction for the removal of bromates with different catalysts and various physical parameters. For the design and optimization of this equipment, reduction reactions with different catalysts have been carried out previously in the ITQ with a validated equipment in several studies and where the reaction works correctly. After this the equipment has been set up and several reduction reactions have been carried out to check the operation of the equipment that has been designed. In addition, some modifications have been made to the equipment to demonstrate the various applications that the equipment can have.

The equipment has been designed with the idea of being able to be applied mainly to the chemical industry, for companies that need a removal of bromates or a quick and simple characterization of the elimination of bromates in water by a catalytic reduction reaction. Finally, it has also been designed with the possibility of applying this equipment in experimental practices for university students whose curriculum includes subjects related to environmental catalysis. For this, a practice script has been made that could be used to carry out the experience.

Finally, an economic study of this research project has been developed.

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

Diseño de un equipo para determinar la actividad en la eliminación de bromatos de catalizadores de Pd

---

## ÍNDICE GENERAL

### DOCUMENTOS CONTENIDOS EN EL TFG

- Documento 1. Memoria
- Documento 2. Presupuesto

### ÍNDICE DE LA MEMORIA

Capítulo 1. Introducción.....	6
1.1 El agua .....	6
1.2 Aguas residuales.....	7
1.3 Bromatos en agua .....	8
1.4 Normativa legal .....	8
1.5 Métodos de eliminación de bromatos .....	8
1.5 Reducción catalítica.....	9
Capítulo 2. Objetivos.....	11
Capítulo 3. Procedimiento experimental .....	13
3.1 Reactivos.....	13
3.1.1 Sólidos.....	13
3.1.2 Líquidos.....	13
3.1.3 Gases.....	13
3.2 Preparación de los catalizadores.....	13
3.2.1 Impregnación húmeda.....	14
3.2.2 Impregnación a volumen de poro .....	16
3.3 Caracterización de los catalizadores .....	16
3.3.1 Difracción de rayos X .....	17
3.3.2 Análisis de área/microporo por adsorción-desorción de nitrógeno .....	18
3.3.3 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo .....	18
3.4 Reacción de reducción catalítica.....	20

Diseño de un equipo para determinar la actividad en la eliminación de bromatos de catalizadores de Pd

---

3.4.1 Análisis de las muestras .....	21
3.5 Gestión de los residuos generados .....	23
Capítulo 4. Resultados y discusión.....	26
4.1 Preparación de los catalizadores.....	26
4.2 Caracterización de los catalizadores .....	26
4.2.1 Difracción de rayos X .....	26
4.2.2 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo .....	29
4.3 Diseño y optimización del equipo .....	33
4.3.1 Puesta a punto del método de análisis.....	33
4.3.2 Comparación de los métodos de análisis.....	36
4.3.3 Ensayos de validación y reproducibilidad .....	37
4.3.4 Diseño y desarrollo del equipo.....	41
4.4 Aplicaciones complementarias del equipo .....	45
4.4.1 Demostración de leyes físicas .....	45
4.4.2 Experiencias simultáneas.....	47
4.4.3 Parámetros cinéticos .....	49
Capítulo 5. Conclusiones .....	54
Capítulo 6. Bibliografía.....	57
Anexo I .....	60
1. preparación de los catalizadores .....	60
2. Concentración de bromatos en agua .....	61
3. Valoración por el método mohr.....	61
4. Cálculo del rendimiento .....	62
5. Ecuación integrada de velocidad .....	63
5.1 Reacción de primer orden .....	63
Anexo II .....	66
1. Reacciones de reducción catalítica .....	66
2. Catalizadores preparados .....	67
Anexo III.....	68

## ÍNDICE DEL PRESUPUESTO

1. Cuadro de precios unitarios.....	5
1.1 Cuadro de mano de obra .....	5
1.2 Cuadro de materiales .....	6
1.3 Cuadro de maquinaria .....	9
2. Cuadro de precios descompuestos .....	10
3. Cuadro de precios Nº1 .....	14
4. Presupuesto total .....	15
ANEXO .....	16
Anexo.1 Presupuesto montaje equipo.....	16
Anexo.2 Presupuesto por experiencia .....	17

## ÍNDICE DE LAS FIGURAS

Figura 1. Distribución de los recursos hídricos de la Tierra.....	6
Figura 2. Montaje del Rotavapor r 114 BÜCHI.....	13
Figura 3. Rampa de calcinación.....	14
Figura 4. Horno de reducción.....	16
Figura 5. Difractómetro Cubix.....	17
Figura 6. Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM).....	19
Figura 7. Reactor RDTA.....	20
Figura 8. Esquema cromatógrafo de líquidos.....	22
Figura 9. Bidón de residuos peligrosos.....	24
Figura 10. Comparativa de los difractogramas en cada fase de preparación del catalizador 7%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	27
Figura 11. Comparativa de los difractogramas del catalizador 7%Pd/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y los patrones de las especies químicas .....	27
Figura 12. Identificación de los picos característicos de cada especie existentes en los difractogramas del catalizador 7%Pd/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	28
Figura 13. Comparativa con el difractograma del catalizador utilizado en reacción.....	29
Figura 14. Micografía a 5000x aumentos con detector SE2 y retrodispersión.....	30
Figura 15. Micografía a 10000x aumentos con detector SE2 y retrodispersión.....	30
Figura 16. Microanálisis por EDS en una parcela de muestra de catalizador.....	31
Figura 17. Microanálisis por EDS de los elementos y su porcentaje en peso.....	31
Figura 18. Muestreo elemental por microanálisis EDS.....	32
Figura 19. Muestreo de distribución de los elementos por microanálisis.....	32
Figura 20. Calibración valorante de concentración 0,1M.....	34
Figura 21. Calibración valorante de concentración 0,01M.....	34
Figura 22. Calibración valorante de concentración 0,005 y 0,01M.....	35
Figura 23. Concentración de bromuro de las disoluciones preparadas frente a la concentración de bromuros valorada con AgNO <sub>3</sub> con una concentración 0,008M.....	35
Figura 24. Comparativa del rendimiento de una reacción de reducción catalítica cuyas muestras han sido analizadas por cromatografía y por valoración.....	36
Figura 25. Rendimiento frente al tiempo de tres reacciones de reducción catalítica utilizando un catalizador del 7%Pd/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	38

Figura 26. Comparativa del rendimiento de la reacción de reducción catalítica entre un catalizador preparado por el método de impregnación húmeda (Reacciones 1,2 y 3) y un catalizador preparado por el método de impregnación a volumen de poro (Reacción 4).....	39
Figura 27. Comparativa del rendimiento de la reacción de reducción catalítica entre un catalizador del 7% en paladio (Reacciones 1,2 y 3) y un catalizador bimetálico con 7% en paladio y 0,5% en plata (Reacción 5).....	40
Figura 28. Línea de hidrógeno instalada para la reacción de reducción catalítica.....	41
Figura 29. Esquema del equipo para determinar la actividad catalítica.....	42
Figura 30. Reactor de tanque agitado del equipo para la reacción reducción catalítica.....	43
Figura 31. Ensayos de comprobación del equipo diseñado.....	44
Figura 32. Comparativa ensayos de validación frente a ensayos de comprobación.....	44
Figura 33. Esquema del equipo modificado que se ha utilizado para la demostración de la Ley de Henry.....	46
Figura 34. Rendimiento de la reacción de reducción catalítica hidrogenando el agua previamente a la reacción para demostrar la Ley de Henry.....	47
Figura 35. Esquema del equipo modificado para llevar a cabo tres reacciones simultáneas.....	48
Figura 36. Montaje real del equipo utilizado para realizar tres reacciones simultáneas.....	48
Figura 37. Ensayo con las 3 reacciones de reducción catalítica simultáneas.....	49
Figura 38. Rendimiento de las reacciones de reducción a diferentes concentraciones de bromatos.....	50
Figura 39. Concentración de bromuros frente al tiempo en reacciones con diferentes concentraciones de bromatos.....	50
Figura 40. Representación del logaritmo de la concentración de bromatos frente al tiempo con diferente concentración inicial de bromatos y su respectivo ajuste lineal.....	51

## ÍNDICE DE LAS TABLAS

Tabla 1. Resumen de los catalizadores preparados.....	14
Tabla 2. Residuos generados y gestión realizada.....	23
Tabla 3. Condiciones de las reacciones de validación.....	37
Tabla 4. Pendiente de la velocidad inicial de las reacciones 1 y 5.....	40
Tabla 5. Condiciones de reacción para la comprobación del equipo desarrollado.....	43
Tabla 6. Constantes de velocidad de la reacción de reducción.....	52
Tabla 7. Reacciones de reducción catalítica realizadas.....	66
Tabla 8. Catalizadores preparados.....	67

Diseño de un equipo para determinar la actividad en la eliminación de bromatos de catalizadores de Pd

---



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA  
SUPERIOR INGENIEROS  
INDUSTRIALES VALENCIA

# Documento 1:

## MEMORIA

Diseño de un equipo para determinar la actividad en la eliminación de bromatos de catalizadores de Pd

---

## ÍNDICE DE LA MEMORIA

Capítulo 1. Introducción.....	6
1.1 El agua .....	6
1.2 Aguas residuales.....	7
1.3 Bromatos en agua .....	8
1.4 Normativa legal.....	8
1.5 Métodos de eliminación de bromatos .....	8
1.5 Reducción catalítica.....	9
Capítulo 2. Objetivos.....	11
Capítulo 3. Procedimiento experimental .....	13
3.1 Reactivos.....	13
3.1.1 Sólidos.....	13
3.1.2 Líquidos.....	13
3.1.3 Gases.....	13
3.2 Preparación de los catalizadores.....	13
3.2.1 Impregnación húmeda.....	14
3.2.2 Impregnación a volumen de poro .....	16
3.3 Caracterización de los catalizadores .....	16
3.3.1 Difracción de rayos X .....	17
3.3.2 Análisis de área/microporo por adsorción-desorción de nitrógeno .....	18
3.3.3 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo .....	18
3.4 Reacción de reducción catalítica.....	20
3.4.1 Análisis de las muestras .....	21
3.5 Gestión de los residuos generados .....	23
Capítulo 4. Resultados y discusión.....	26
4.1 Preparación de los catalizadores.....	26
4.2 Caracterización de los catalizadores .....	26
4.2.1 Difracción de rayos X .....	26
4.2.2 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo .....	29
4.3 Diseño y optimización del equipo .....	33
4.3.1 Puesta a punto del método de análisis.....	33
4.3.2 Comparación de los métodos de análisis.....	36
4.3.3 Ensayos de validación y reproducibilidad .....	37

Diseño de un equipo para determinar la actividad en la eliminación de bromatos de catalizadores de Pd

---

4.3.4 Diseño y desarrollo del equipo.....	41
4.4 Aplicaciones complementarias del equipo .....	45
4.4.1 Demostración de leyes físicas .....	45
4.4.2 Experiencias simultáneas .....	47
4.4.3 Parámetros cinéticos .....	49
Capítulo 5. Conclusiones .....	54
Capítulo 6. Bibliografía .....	57
Anexo I .....	60
1. preparación de los catalizadores .....	60
2. Concentración de bromatos en agua .....	61
3. Valoración por el método mohr.....	61
4. Cálculo del rendimiento .....	62
5. Ecuación integrada de velocidad .....	63
5.1 Reacción de primer orden .....	63
Anexo II .....	66
1. Reacciones de reducción catalítica .....	66
2. Catalizadores preparados .....	67
Anexo III.....	68

Diseño de un equipo para determinar la actividad en la eliminación de bromatos de catalizadores de Pd

---

## **CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN**

### **1.1 EL AGUA**

El agua es un elemento esencial para la vida, y como bien se sabe, está formado por la combinación de un átomo de oxígeno y dos de hidrógeno. El agua pura es inodora, incolora e insípida, y se puede encontrar en la naturaleza en los tres estados físicos de agregación: gas, líquido o sólido, produciéndose un cambio continuo entre cada fase (ciclo hidrológico). Esto le confiere un conjunto de propiedades físicas y químicas que la hacen única frente a la mayoría de líquidos.

La subsistencia y la estabilidad del planeta dependen del agua, así como la continuidad de las especies que en él habitan. Es un componente básico de los seres vivos y en los seres humanos representa el 70% de su peso corporal.

Existen 1.400 millones de km<sup>3</sup> de agua, y es por tanto el componente más abundante de la superficie terrestre. Forma los océanos, los ríos, los mares, los lagos y los glaciares, cubriendo el 70% del planeta. Alrededor del 97% del agua se encuentra en los mares y los océanos, es salada y no potable, por lo que no se puede emplear en agricultura ni en usos industriales. Algo menos del 3% (unos 42 millones de km<sup>3</sup>) es agua dulce, y la cantidad que es accesible para las necesidades humanas se sitúa en torno a los 10.000 km<sup>3</sup> anuales (Figura 1). De media, cada habitante de la Tierra dispondría en la actualidad de cerca de 1.700 m<sup>3</sup> anuales. Éste es un volumen más que suficiente, por tanto, los principales problemas relacionados con el agua no se derivan de su cantidad, sino más bien del acceso y de su calidad.

El factor principal que limita el acceso a este recurso es la desigualdad de distribución que existe, hecho que propicia que más de 1.000 millones de personas en el mundo no tengan acceso a suministros de agua de calidad.

Otro factor de vital importancia es el uso poco cuidadoso de los recursos hídricos, lo que puede dañar gravemente al medio natural. La utilización excesiva o errónea de los recursos de agua dulce tiene serias consecuencias para las especies animales y para la población humana. Para evitar y solucionar estos problemas, es necesario tomar medidas apropiadas, como una mejora del aprovechamiento de los recursos, una mejor conservación de los ecosistemas acuáticos o la necesidad de eliminación o reducción hasta límites tolerables de la contaminación en ella [1].

En éste último punto se basa el presente trabajo: la necesidad de la depuración del agua para poder aprovechar al máximo los recursos de agua potable de los que disfrutamos.

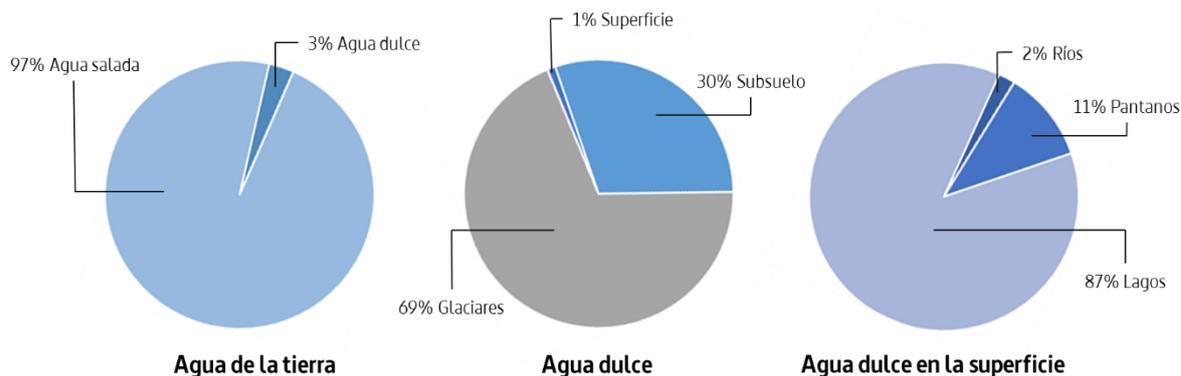


Figura 1. Distribución de los recursos hídricos de la Tierra

## 1.2 AGUAS RESIDUALES

Las aguas residuales pueden definirse como aquellas aguas que se desechan porque contienen sustancias y/o microorganismos nocivos para el ser humano. En los últimos años se han intentado tratar, pero la cantidad que se sigue desaprovechando actualmente es muy elevada.

En un mundo donde la demanda de agua dulce está en constante aumento y los escasos recursos hídricos se ven afectados por la captación excesiva, la contaminación y el cambio climático, las aguas residuales no se pueden ver como un residuo, si no que se deben ver como un recurso. Esto es de lo que se intenta poner de manifiesto en el Informe Mundial sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2017 elaborado por la UNESCO.

El informe defiende que una mejor gestión de las aguas residuales implica no solo la reducción de la contaminación en las fuentes, sino también la eliminación de contaminantes de los flujos de aguas residuales, la reutilización de las aguas regeneradas y la recuperación de los subproductos útiles. Conjuntamente, estas cuatro acciones generan beneficios sociales, ambientales y económicos para toda la sociedad, contribuyendo así al bienestar y a la salud, a la seguridad del agua y la alimentaria y al desarrollo sostenible. La importancia transversal de las aguas residuales se ve reflejada en la Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible.

Además, un correcto tratamiento del agua no afecta sólo al aspecto medio ambiental sino que también puede afectar a la economía actual, ya que los flujos de aguas residuales contienen elementos aprovechables, como nutrientes, metales y materia orgánica, además del agua en sí misma, que pueden ser extraídos y utilizados para otros fines productivos. Las aguas residuales son, por lo tanto, un recurso valioso y si se hace una gestión sostenible de los mismos, se convertirán en un pilar fundamental de la economía circular. [2]

La importancia de la reutilización de las aguas residuales queda visible y se hace prioritaria para afrontar los problemas de los recursos hídricos actuales. Pero esto, sería imposible sin técnicas y métodos adecuados de tratamiento de las aguas residuales. Por tanto, la responsabilidad reside en buscar soluciones para mejorar al máximo los tratamientos que existen hoy en día y poder llegar a conseguir una reutilización óptima de las aguas residuales que generamos.

### **1.3 BROMATOS EN AGUA**

Los bromatos ( $\text{BrO}_3^-$ ) son un subproducto de la desinfección. Éstos se forman por el tratamiento de aguas con ozono o compuestos de cloro en las estaciones depuradoras de aguas residuales y plantas potabilizadoras, donde el agua contiene bromuros ( $\text{Br}^-$ ) [3].

El uso de ozono o de hipoclorito es necesario para la potabilización de las aguas, ya que debido a su alto poder oxidante, desinfectan y reducen el carbono orgánico del agua. Un efecto secundario de este tratamiento, es la oxidación de bromuros a bromatos y su formación depende de la concentración de bromuros, del pH del agua, de la dosis utilizada para la desinfección, de la temperatura y de la alcalinidad del agua.

Los bromatos han sido clasificados como contaminantes por la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA), entre otros organismos internacionales, por su riesgo de ser cancerígenos [4].

### **1.4 NORMATIVA LEGAL**

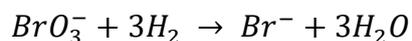
Debido a que los iones bromatos se encuentran clasificados en el Grupo 2B (sustancias posiblemente cancerígenas para el ser humano) ya que existen evidencias de sus efectos cancerígenos en animales [5, 6], la Organización Mundial de la Salud (OMS/WHO) y la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA) empezaron a regular estrictamente los niveles de bromatos en agua. Se ha demostrado que existe un riesgo de desarrollar cáncer de  $10^{-4}$  para una concentración de bromatos en agua potable de  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  [7]. Por ello y por sus propiedades mutagénicas, la concentración máxima admisible de bromatos que permite la OMS en aguas potables es de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  [4]. Este mismo valor aparece en el R.D.140/2003 que establece los criterios de calidad del agua de consumo humano en España [8].

### **1.5 MÉTODOS DE ELIMINACIÓN DE BROMATOS**

En los últimos años, se han desarrollado numerosas técnicas de descontaminación de bromatos en agua. Existen, métodos biológicos de eliminación, como por ejemplo la reducción de bromato por bacterias desnitrificantes [9] o como la reducción de bromato a bromuro acoplado a la oxidación de acetato realizada por cultivos microbianos mixtos anaerobios [10]. También hay métodos físicos como la fotocatalisis [11], la sonocatálisis [12], o la electrocatálisis [13]. Y por supuesto, métodos químicos, entre los que destacan la reducción del bromato utilizando hierro cero-valente [14-17] o la eliminación de bromatos con reacciones de reducción con hidrógeno y catalizadores metálicos, técnica en la que se basa este trabajo.

### **1.5 REDUCCIÓN CATALÍTICA**

La reducción catalítica es una técnica de eliminación de bromatos en agua que consiste en utilizar hidrógeno como agente reductor, para reducir los bromatos a bromuros utilizando para ello, un catalizador metálico que promueva la reacción. La reacción general que tiene lugar es:



La eficacia de este método se ha comprobado en diversas investigaciones y se han desarrollado diversos estudios para determinar los catalizadores más activos en esta reacción [18-25]. Se ha demostrado que uno de los mejores catalizadores, proporcionando una actividad catalítica muy alta y un elevado rendimiento de eliminación de bromatos, es el catalizador de paladio soportado sobre alúmina.

Esta técnica se diferencia de las otras utilizadas para eliminar los bromatos del agua, en que es un método sencillo, eficaz y sostenible con el Medio Ambiente, ya que no se utilizan reactivos peligrosos ni se generan subproductos nocivos. En principio, esta técnica tendría un coste reducido por volumen de agua tratado, puesto que no se necesitan equipos costosos ni procedimientos especializados, y porque el catalizador utilizado puede ser recuperado y reutilizado varias veces.



## **CAPÍTULO 2. OBJETIVOS**

Partiendo de lo expuesto en la introducción, en la que se pone de manifiesto que los iones bromatos son contaminantes del agua por ser potencialmente cancerígenos, es necesario estudiar y aplicar alguna técnica eficaz para eliminar dicho contaminante. Una de las más interesantes, y por la que se ha optado en este Trabajo Fin de Grado, es la reducción catalítica con hidrógeno. Varios estudios previos han demostrado que ésta es una técnica sencilla y eficaz, siendo además un buen ejemplo de reacción catalítica aplicada a la solución de un problema medioambiental. Además, esta reacción se podría utilizar para eliminar otros contaminantes del agua como nitratos, percloratos, etc.

Por ello, el principal objetivo de este Trabajo Fin de Grado es diseñar y optimizar un equipo sencillo con el que poder estudiar y caracterizar diferentes parámetros fundamentales de la reacción de reducción catalítica de bromatos. Con el sistema diseñado, se va a poder estudiar el uso de diferentes catalizadores y su actividad catalítica, y se determinará la influencia de diversas condiciones de operación en la eficacia para la eliminación de contaminantes. Además, éste equipo podrá ser utilizado para otras reacciones de reducción que permitan eliminar contaminantes de aguas como son los percloratos o los nitratos. El equipo se diseñará con la idea de poder ser utilizado en cualquier laboratorio con material sencillo para poder ser empleado en prácticas experimentales para alumnos universitarios en cuyo plan de estudios figuren asignaturas relacionadas con la catálisis medioambiental. Además, el mismo sistema podría ser utilizado en la industria, en empresas relacionadas con aguas que tengan la necesidad de cuantificar y/o eliminar este tipo de contaminantes, ofreciendo una doble visión, la académica y la industrial.

Además de diseñar y poner a punto el equipo en el presente Trabajo Fin de Grado, se validará el mismo comprobando la eficacia de diversos catalizadores en la reacción de reducción catalítica de iones bromatos. Para ello, se sintetizarán y caracterizarán varios catalizadores de paladio, que son activos en esta reacción y se analizará su actividad en dos sistemas de reacción, uno el diseñado en éste proyecto y otro que permitirá validar los resultados obtenidos y que se encuentra en el Instituto de Tecnología Química.



## **CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

### **3.1 REACTIVOS**

Los reactivos que se han utilizado para la realización de este trabajo son:

#### **3.1.1 SÓLIDOS**

- ❖ Alúmina,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  99,5%, Sasol
- ❖ Nitrato de paladio (II) dihidratado,  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  100%, Sigma-Aldrich
- ❖ Bromato de potasio,  $\text{KBrO}_3$  99,8%, Sigma-Aldrich
- ❖ Bromuro de sodio,  $\text{NaBr}$  99,9%, Sigma-Aldrich
- ❖ Nitrato de plata,  $\text{AgNO}_3$  99,9%, Scharlau
- ❖ Dicromato de potasio,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  99,9% Sigma-Aldrich

#### **3.1.2 LÍQUIDOS**

- ❖ Agua destilada
- ❖ Agua Mili-Q, agua purificada y ultrapura, Merk Millipore
- ❖ Acetona, Scharlau S.L

#### **3.1.3 GASES**

- ❖ Hidrógeno 5.0 99,999%, Abelló Linde S.A y Praxair.
- ❖ Nitrógeno 5.0 99,999%, Abelló Linde S.A

### **3.2 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES**

Para llevar a cabo las reacciones se han usado varios tipos de catalizadores. En primer lugar, un catalizador con un 7% de paladio soportado sobre alúmina, preparado por el método de impregnación húmeda, catalizador que se ha utilizado en el mayor número de reacciones. También se ha preparado un catalizador bimetálico de paladio-plata soportado sobre alúmina sintetizado por el método de impregnación húmeda, el cual se ha utilizado para comparar el efecto del porcentaje de paladio y el efecto que tiene la adición de un segundo metal noble sobre la eficacia y la velocidad de reacción. Por último, se ha sintetizado un catalizador con un 7% de Pd sobre alúmina pero preparado por el método de impregnación a volumen de poro, permitiendo comparar si el método de preparación del catalizador tiene algún efecto sobre la eficacia del mismo.

Tabla 1. Resumen de los catalizadores preparados.

Catalizadores preparados			
Tipo catalizador:	Método de preparación:	Composición de la fase activa:	Soporte:
Monometálico	Impregnación húmeda	7% en paladio	Alúmina
Bimetálico	Impregnación húmeda	1% en paladio y 0,5% en plata	Alúmina
Monometálico	Impregnación a volumen de poro	7% en paladio	Alúmina

### 3.2.1 IMPREGNACIÓN HÚMEDA

Los pasos a seguir para la preparación del catalizador mediante el método de impregnación húmeda son:

1. Se pesa la cantidad de alúmina (soporte) que se quiere utilizar y posteriormente se calcula la masa de nitrato de paladio (II) (precursor) que se necesita para tener la composición de paladio (fase activa) deseada.
2. Se toma un matraz de fondo redondo y se añade un volumen de agua destilada aproximadamente 100 veces superior a los gramos de soporte que se van a utilizar. En este volumen se disuelve el nitrato de paladio (II) y a continuación se añade la alúmina.
3. El rotavapor (Figura 2) permitirá separar el soluto (nitrato de paladio (II) y alúmina) del disolvente (agua destilada) mediante una destilación a vacío, la cual provoca una evaporación rápida del disolvente y la deposición de la fase activa sobre el soporte. Es importante colocar una trampa para evitar que una posible ebullición descontrolada pueda hacer salir el líquido del matraz, con la consecuente pérdida de fase activa.



Figura 2. Montaje del Rotavapor r 114 BÜCHI

4. Se debe controlar la temperatura del baño termostático. Conociendo el punto de ebullición del disolvente y de los solutos, la temperatura de trabajo será aquella en la que el disolvente se evapore de forma suave y constante para evitar pérdidas por descomposición de los solutos. También es necesario configurar la velocidad de rotación

para conseguir una mezcla lo más homogénea posible. Por último, mediante una pinza Mohr que hay conectada a una salida del rotavapor se debe ir modificando la presión de vacío, para controlar la temperatura de ebullición y facilitar la evaporación del disolvente.

5. Este proceso finaliza cuando prácticamente toda el agua se ha sido evaporada quedando en el matraz una pasta semiseca. Dicha pasta se lleva a una estufa de laboratorio que se encuentra a 100 °C para acabar de eliminar todo el disolvente.
6. Una vez completamente seco, se debe recoger el catalizador rascando las paredes y el fondo del matraz, para ello es necesario el uso de mascarilla para protegerse del polvo en suspensión que se puede formar.
7. La siguiente etapa es la calcinación, donde se consigue la descomposición del anión de la sal precursora de Pd y la formación del óxido de paladio. En el horno de calcinación se aplican dos rampas de temperatura. En la primera rampa se lleva al catalizador a una temperatura de 350 °C desde temperatura ambiente, tardando para ello 2 horas. Tras ello se mantiene una temperatura constante de 2 horas. Posteriormente en una segunda rampa, se aumentará la temperatura a 550 °C empleando para ello 3 horas. Finalmente se deja a una temperatura constante de 550 °C durante 3 horas. Todas estas etapas están representadas en la figura 3.

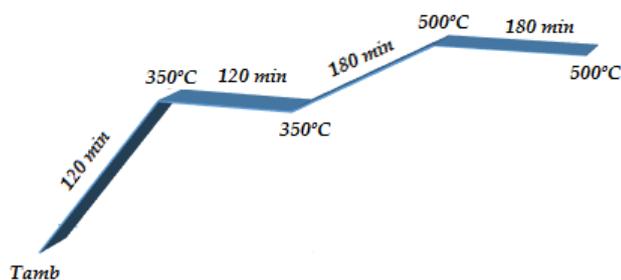


Figura 3. Esquema rampa de calcinación.

8. La última etapa de la preparación del catalizador es la reducción, para obtener Pd metálico, fase activa del catalizador. Para ello, se introduce el catalizador calcinado en un horno de reducción (figura 4) donde se pone en contacto con un flujo de hidrógeno de 100 ml/min a 200 °C durante un tiempo de 5 horas. Una vez transcurrido ese tiempo el catalizador está listo para su uso.



*Figura 4. Horno de reducción*

Para el catalizador bimetálico (1%Pd/0,5%Ag) los pasos a seguir son los mismos, pero las dos sales metálicas se disuelven simultáneamente en el volumen del agua que se introducirá en el matraz para que sean depositadas sobre el soporte.

NOTA: Todos los cálculos necesarios para la correcta preparación de los catalizadores se encuentran reflejados en el ANEXO I de este documento.

### **3.2.2 IMPREGNACIÓN A VOLUMEN DE PORO**

El método de impregnación a volumen de poro es similar al método de impregnación húmeda, la única diferencia en su preparación son las etapas iniciales.

En este caso, una vez pesadas las masas de soporte (alúmina) y de precursor (dinitrato de paladio) requeridas, se disuelve este último en un pequeño volumen de agua. Este volumen se establece considerando que la relación disolvente/soporte debe ser de 1:1, es decir, por 1 gramo de soporte se tiene que añadir 1 ml de disolvente. Se va añadiendo el precursor disuelto sobre el soporte hasta que se consigue una pasta homogénea. La pasta se lleva a una estufa de laboratorio a 100 °C para que seque completamente. Después se continúa con las etapas 6,7 y 8 descritas anteriormente, al explicar el método de impregnación húmeda (calcincación y reducción).

La técnica de impregnación a volumen de poro es más sencilla que el método de impregnación húmeda, ya que no requiere el uso del rotavapor, pero puede ser un método menos reproducible, por lo que interesa optimizar ambos métodos.

### **3.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES**

Una vez preparados los catalizadores, se deben caracterizar para conocer si se han conseguido las propiedades físico-químicas deseadas. Las técnicas empleadas fueron las siguientes:

### 3.3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos X (DRX) es un fenómeno físico que se produce por la interacción de un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio. El fenómeno de la difracción puede describirse con la Ley de Bragg, que predice la dirección en la que se da una interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados:

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

Donde:

- $n$  es el orden de difracción siendo éste un número entero mayor o igual que uno ( $n=1, 2, 3\dots$ ).
- $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X que proporciona el difractómetro.
- $d_{hkl}$  es la distancia entre los planos de la red cristalina con índices de Miller ( $h k l$ ).
- $\theta$  es el ángulo de incidencia del haz de rayos X sobre la muestra.

La difracción de rayos X permite identificar las fases cristalinas del material preparado, puesto que todos los sólidos cristalinos poseen un difractograma característico y propio [26].

Esta técnica ha sido utilizada en el presente trabajo para caracterizar los catalizadores en cada fase de la preparación y activación de los mismos, consiguiendo un seguimiento del soporte y de las especies de paladio. Las muestras se han medido en forma de polvo y se han obtenido los difractogramas representando la intensidad de las difracciones en función del ángulo  $2\theta$ . Las muestras se realizaron a temperatura ambiente en un difractómetro Cubix PRO de la marca PANalytical con un detector PANalytical X'Celerator (Figura 5). Este equipo emplea radiación monocromática basada en la línea  $K\alpha$ -Cu aplicando un voltaje de 45kV y una intensidad de 40mA. Se obtiene un difractograma con un rango de ángulos  $2\theta = 2^\circ$  hasta  $2\theta = 90^\circ$  con un incremento de paso (barrido) de  $0,04^\circ$  ( $2\theta$ ).



Figura 5. Difractómetro Cubix PRO de PANalytical

### 3.3.2 ANÁLISIS DE ÁREA/MICROPORO POR ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE NITRÓGENO

La alúmina es un material utilizado como soporte de catalizadores por su elevada superficie específica que lo hace ideal para contener la fase activa del catalizador. La actividad catalítica suele estar relacionada con la superficie específica, ya que a mayor superficie específica mayor contacto existirá entre la fase activa y los reactivos facilitando que se produzca la reacción deseada.

Mediante el estudio de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a muy baja temperatura (-196 °C), se puede determinar el volumen de poro así como el tamaño del poro y la superficie específica de un material. Además si en este estudio se comparan los resultados obtenidos con el soporte con los obtenidos con el catalizador preparado, se puede observar si la fase activa está modificando las características del soporte.

Para determinar la superficie específica se aplica el modelo de isoterma BET (modelo descrito por Brunauer, Emmet y Teller), también conocido como el modelo multicapa de BET. Con los datos de presión y volumen de gas adsorbido se determina la superficie específica.

Por último, el tamaño y el volumen de poro se obtienen aplicando el método de la curva t-plot descrito por Boer. A partir de los datos de adsorción de nitrógeno se representa el volumen de nitrógeno frente al parámetro t (espesor estadístico de la capa adsorbida en una superficie no porosa y a una determinada presión relativa).

Las isotermas de adsorción-desorción se obtienen con un equipo Micromeritics ASAP-2000 siendo necesario deshidratar las muestras previamente a 400 °C y a vacío.

### 3.3.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica de caracterización muy versátil que utiliza una fuente de electrones focalizados que se hacen incidir sobre la superficie de una muestra. Los electrones que bombardean la superficie pueden experimentar tres posibles interacciones: reflexión elástica sin pérdida de energía; absorción de los electrones por la muestra, produciendo electrones secundarios de baja energía; o la absorción de los electrones por parte de la muestra con la producción de luz visible.

La imagen que se construye de la superficie se forma a partir de los electrones secundarios que surgen de la muestra y son atraídos hacia el portamuestras mediante un potencial positivo. La luz que se genera se convierte en una señal de voltaje que se convertirá en la imagen.

El microscopio utilizado es un equipo FESEM modelo ULTRA 55 de la marca ZEISS (Figura 6). Un microscopio FESEM es un microscopio SEM que trabaja utilizando como fuente de electrones un cañón de emisión de campo, el cual proporciona haces de electrones de alta y baja energía más focalizados. Esto es una ventaja que permite mejorar la resolución espacial y causar menos daños a las muestras porque se minimiza la carga aplicada a la superficie a observar [27].

Para la caracterización de los catalizadores del presente trabajo se han utilizado diferentes detectores que otorgan diversa información sobre una misma muestra:

- Detector de electrones secundarios SE2: Típica imagen SEM de la topografía de la superficie con gran profundidad de campo. Se obtienen resoluciones medias y bajas.
- Detector de electrones retrodispersados EsB: Sensible a la variación de número atómico de los elementos. Se utiliza para observar cambios en la composición química del espécimen. Este detector en concreto ofrece una señal de electrones retrodispersados pura sin ninguna contaminación de electrones secundarios y a muy bajo potencial de aceleración.
- Detector de energía dispersa de rayos X, EDS: Recibe los rayos X procedentes de cada uno de los puntos de la superficie sobre los que pasa el haz de electrones. La energía dispersada de los rayos X es característica de cada elemento químico, por tanto, proporciona información analítica cualitativa y cuantitativa de la superficie de la muestra. La técnica se conoce como microanálisis por EDS (EDX).

La preparación de las muestras se realizó siguiendo los siguientes pasos:

- Fijación de la muestra al portamuestras de carbono con cinta de doble cara. Se deposita una mínima cantidad de muestra sobre la cinta adhesiva y se sopla para eliminar las partículas no adheridas.
- Deshidratación previa de la muestra antes de introducirla en la cámara de vacío SEM.

Tras ello, se efectúan las medidas correspondientes.



*Figura 6. Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) utilizado para la caracterización de las muestras de catalizador.*

### **3.4 REACCIÓN DE REDUCCIÓN CATALÍTICA**

Los ensayos se realizan un reactor discontinuo de tanque agitado (RDTA) en el que se introduce un volumen de agua con bromatos, un catalizador y un flujo de hidrogeno para llevar a cabo la reacción de reducción catalítica de bromatos para obtener bromuros.

El reactor discontinuo de tanque agitado es un recipiente de vidrio con los cantos redondeados para evitar volúmenes muertos. Se debe aplicar agitación continua para que no existan problemas de transferencia de materia, y ésta sea la máxima posible. En el reactor coexisten un difusor de gases mediante el que se introduzca el hidrógeno, y una apertura en la que se introduce una cánula conectada a una jeringa para la extracción de muestras.

Un ejemplo de reactor RDTA que puede ser utilizado para llevar a cabo la reacción es el de la Figura 7, reactor dispuesto en el Instituto Mixto Universitario de Tecnología Química.



*Figura 7. Reactor RDTA utilizado en los ensayos de reducción catalítica*

Los pasos que se han de llevar a cabo para realizar correctamente la reacción son:

- 1) Hidrogenar el agua del reactor. Esto se debe hacer durante el tiempo necesario para desplazar los otros gases disueltos en el agua y saturarla de hidrógeno. Para un volumen de 1 litro y empleando un difusor de gases, unos 60 minutos son más que suficientes para conseguirlo.
- 2) Apagar el flujo de hidrógeno antes de introducir los bromatos y el catalizador.
- 3) Purgar la atmosfera sobre la superficie del agua con nitrógeno para eliminar el posible hidrógeno residual que quede en la atmosfera, ya que si al añadir el catalizador al sistema existe hidrógeno en el aire, el paladio puede catalizar la reacción de  $H_2$  y  $O_2$ , para dar agua, que es una reacción exotérmica, con el riesgo de provocar una pequeña explosión.

- 4) Disolver la cantidad de sal de bromato necesaria para tener la concentración requerida de bromatos en el reactor (cálculos en Anexo I).
- 5) Conectar la agitación para disolver los bromatos homogéneamente.
- 6) Introducir el catalizador en el reactor.
- 7) Poner en marcha la agitación, a unos 900 rpm, para conseguir una buena transferencia de materia.
- 8) Conectar la corriente de hidrógeno. El caudal de hidrógeno se regula para asegurar que en todo momento puede llegar el reactivo gaseoso al medio de reacción. Para un volumen de reacción de 1 litro un valor de 250 ml/min es un flujo adecuado.
- 9) Finalmente, poner en marcha el cronómetro.

Una vez realizados los pasos anteriores, la reacción está en marcha y se debe sacar muestra a diferentes tiempos para poder seguir la misma y así estudiar la eficacia y la actividad del catalizador.

Al finalizar la reacción, el catalizador se recupera filtrando a vacío el contenido del reactor y se deja secar a 100 °C en la estufa.

En el anexo II se muestra una tabla resumen de las reacciones de reducción catalíticas realizadas durante todo el proyecto de investigación.

#### **3.4.1 ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS**

Un correcto análisis de las muestras extraídas del reactor es esencial para poder seguir el avance de la reacción, y por tanto, conocer la eficacia de la misma. El primer paso es extraer adecuadamente las muestras, para ello, las etapas a seguir son:

- Apagar la agitación 10 segundos antes de extraer la muestra. Esto se hace para permitir que el catalizador decante hacia el fondo del reactor y no sea extraído con el agua de la muestra.
- Coger muestra con la jeringa de extracción y acto seguido, encender la agitación de nuevo. Para un volumen de 1 litro se deben extraer aproximadamente 5 ml de muestra, de forma que no se reduce significativamente el volumen de reacción.
- Verter la muestra en un vial. Para ello se debe pasar previamente por un filtro de jeringa de nylon de 0.2  $\mu\text{m}$ , que permite recoger la pequeña cantidad de catalizador que se haya podido extraer. El líquido sobrante recogido se volverá a introducir en el reactor.
- Por último, limpiar la jeringuilla y el filtro con agua destilada para evitar que queden restos de muestra en las siguientes extracciones.

Una vez recogidas las muestras, se deben analizar. Para ello, se utilizaron dos métodos diferentes: la cromatografía iónica y la valoración por precipitación (método Mohr).

La cromatografía líquida (HPLC), se encuadra dentro de la cromatografía de elución, en la que un líquido (fase móvil) se pone en contacto con un sólido u otro líquido inmisible (fase estacionaria). Al introducir una muestra con diferentes sustancias (analitos) en la corriente de la fase móvil, cada analito avanzará a lo largo del sistema con una velocidad diferente que dependerá de su afinidad por cada una de las fases. Después de terminar el recorrido de la

muestra por la columna donde se encuentra la fase estacionaria, cada analito del sistema eluirá con un tiempo diferente (tiempo de retención). En este caso, la cromatografía es de intercambio iónico, en este tipo de cromatografía la fase estacionaria presenta en su superficie grupos ionizados capaces de retener selectivamente a iones de signo contrario que circulan en la fase móvil. Específicamente, la columna utilizada que contiene la fase estacionaria es una columna catiónica, es decir, tendrá diferente afinidad dependiendo de la carga y el tamaño de los aniones. Así, se obtienen tiempos de retención diferentes y por tanto se consigue la separación en la elución de cada anión de la muestra.

Los componentes básicos de un cromatógrafo se muestran en la figura 8 y el cromatógrafo utilizado es un cromatógrafo de líquidos iónico modelo 883 Basic IC plus de la marca Metrohm, que permite conocer la concentración de bromatos y bromuros de las muestras.

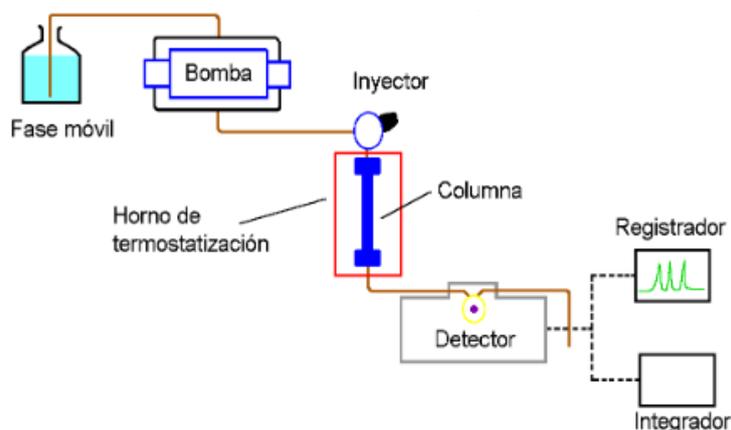


Figura 8. Esquema genérico de un cromatógrafo de líquidos.

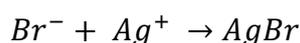
La muestra se inyecta con una jeringa que entra a presión atmosférica en una válvula de seis vías, dos de las cuales están conectadas entre sí por medio de un “loop” o espira. Esta espira es un tubo de volumen conocido, cuya misión es contener la muestra antes de efectuarse la inyección y que todas las inyecciones se hagan con exactamente el mismo volumen. Al realizarse el giro de la válvula, el eluyente pasa a través del loop arrastrando la muestra hacia la columna con una presión dada. Durante el paso de la muestra por la columna, los diferentes analitos (en este caso aniones) se van separando, eluyendo a tiempos distintos. El detector mide la conductividad de la muestra que va saliendo de la columna [28]. El límite de detección del cromatógrafo es de aproximadamente 50 ppm, así pues, si las muestras tienen una concentración mayor, se deben diluir para estar en el rango de detección del cromatógrafo. La cromatografía iónica es una técnica muy precisa para cuantificar diferentes iones, por lo que es idónea para el análisis de bromatos y bromuros.

Otra técnica que posibilita el análisis de bromuros es una valoración de precipitación, conocida como el método Mohr, que permite determinar la concentración de bromuros y de otros haluros.

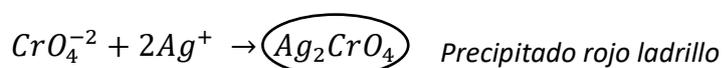
El método Mohr es un procedimiento directo que se usa para determinar la concentración de iones cloruro y bromuro. Estos iones precipitan en forma de haluros de plata por la reacción con nitrato de plata.

Como indicador se utiliza el dicromato potásico, ya que el ion cromato en forma de dicromato potásico adquiere un color amarillo pero al precipitar como cromato de plata, genera como resultado un color rojo ladrillo. Cuando aparece este color se alcanza el punto de equivalencia e esto indica que se han consumido los iones cloruro o bromuro [29].

La reacción que tiene lugar es:



Y en el punto final o punto de equivalencia se evidencia por:



La valoración es una técnica sencilla, rápida y barata para la cuantificación de bromuros, lo que la hace muy interesante para su aplicación en el equipo que se quiere diseñar, si no se quiere o no se puede adquirir un equipo más caro, como es el cromatógrafo iónico. No obstante, hay que tener en cuenta sus inconvenientes, ya que también es una técnica muy sensible que depende de la concentración a valorar y de la concentración de valorante que se utilice y por ello se debe optimizar previamente. Además, determinar el color del punto de equivalencia es de vital importancia para una correcta valoración, por lo que se debe tomar siempre una referencia.

### **3.5 GESTIÓN DE LOS RESIDUOS GENERADOS**

Para una correcta gestión de los residuos se ha consultado la ficha técnica de cada sustancia utilizada y/o generada y se ha actuado en consecuencia, depositándolos en el bidón correcto según el grupo de clasificación en el que se encuentren.

Tabla 2. Residuos generados y gestión realizada

<b><i>Sustancia química</i></b>	<b><i>Gestión</i></b>
<b>Bromato (BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>)</b>	Bidón de residuos grupo 6
<b>Bromuro (Br<sup>-</sup>)</b>	No peligroso
<b>Nitrato de plata (AgNO<sub>3</sub>)</b>	Bidón de residuos grupo 6
<b>Dicromato potásico (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)</b>	Bidón de residuos grupo 6
<b>Bromuro de plata (AgBr)</b>	Bidón de residuos grupo 6
<b>Cromato de plata (Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>)</b>	Bidón de residuos grupo 6

El grupo 6 de residuos peligrosos es el grupo catalogado para álcalis y sales inorgánicas, sustancias corrosivas y nocivas que deben ser gestionadas correctamente para su eliminación.

Diseño de un equipo para determinar la actividad en la eliminación de bromatos de catalizadores de Pd

---



*Figura 9. Bidón correspondiente al grupo 6 de residuos peligrosos con su correspondiente etiquetado.*



## **CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **4.1 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES**

Tal como se ha descrito en el punto 3.2 del capítulo anterior, se ha preparado un catalizador del 7% de paladio sobre alúmina por el método de impregnación húmeda. Éste catalizador se ha sintetizado en tres cargas, preparándose un total de 7,7 gramos. El catalizador de 7% de paladio preparado por el método de impregnación a volumen de poro se ha sintetizado en una única carga, obteniendo una cantidad de 1,2 gramos de catalizador. El tercer catalizador preparado ha sido el compuesto por plata y paladio, sintetizando en una carga 2,1 gramos de catalizador por el método de impregnación húmeda.

En el anexo II se presenta una tabla a modo resumen de los catalizadores preparados.

### **4.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES**

Como se ha indicado en el capítulo 3, los catalizadores preparados fueron caracterizados mediante diferentes técnicas para estudiar sus propiedades. Los resultados de esta caracterización son discutidos en este punto.

#### **4.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X**

Esta técnica de caracterización permite identificar las fases cristalinas del catalizador y ver cómo evolucionan las mismas en el proceso de síntesis y activación.

En la figura 10 se comparan los difractogramas del catalizador 7%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en las distintas fases del proceso de síntesis, esto es, tras mezclar el precursor metálico disuelto y la alúmina y evaporar el agua en el rotavapor (7%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a.p), el catalizador después de someterlo a calcinación (7%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calc) y por último después de la reducción del mismo (7%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> red):

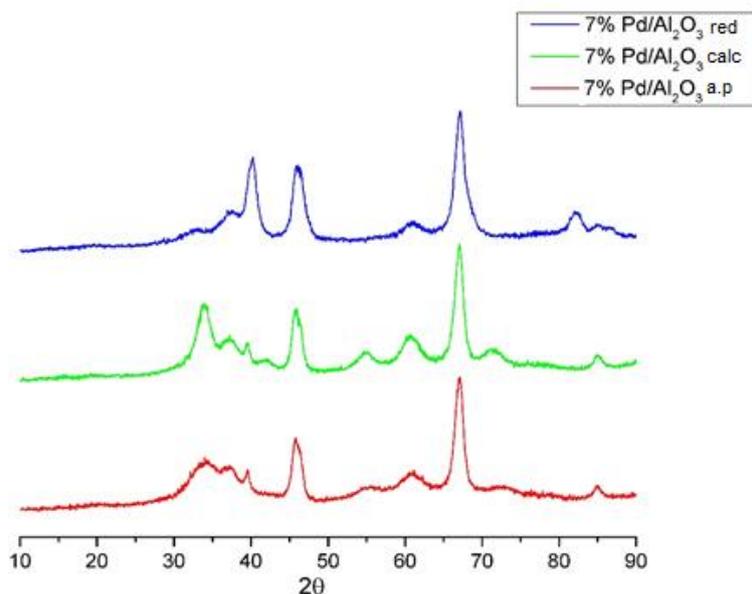


Figura 10. Comparativa de los difractogramas en cada fase de preparación del catalizador 7%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Como se puede observar en la figura 10, a simple vista hay picos que permanecen en todos los difractogramas y picos que varían, indicando que determinadas especies en el catalizador se están modificando. Para identificar los picos característicos que corresponden a cada compuesto, se han añadido los patrones de difracción de la alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), el óxido de paladio (PdO) y del paladio metálico (Pd), que son las fases que se espera obtener y todo ello se puede ver en la figura 11, de forma que la identificación de cada reflexión sea más sencilla:

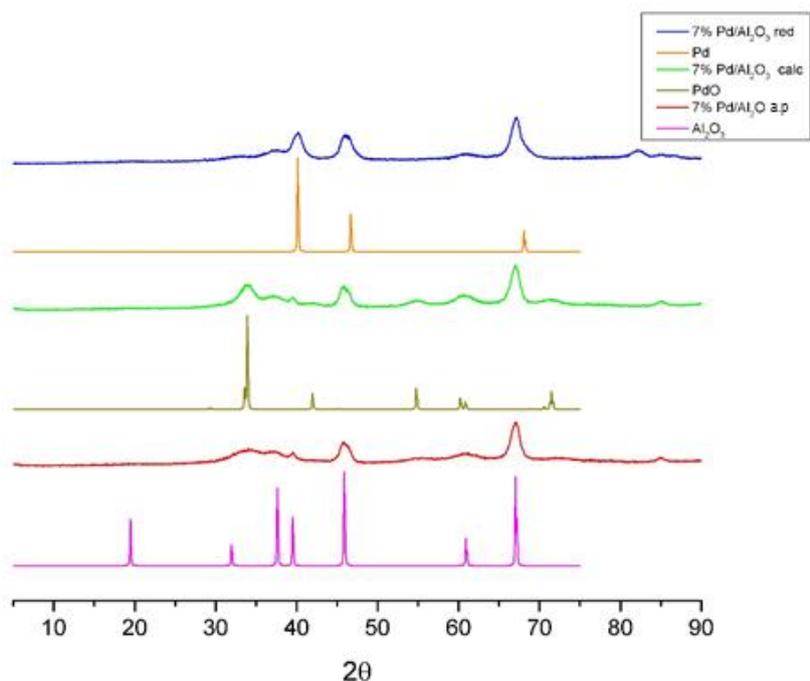


Figura 11. Comparativa de los difractogramas del catalizador 7%Pd/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y de los patrones de las especies químicas esperadas.

Comparando con los patrones, se puede ver como los picos característicos de la alúmina aparecen a  $2\theta = 37^\circ, 39^\circ, 46^\circ, 62^\circ, 67^\circ$  y  $85^\circ$ , están presentes en los tres difractogramas del catalizador en sus diferentes etapas. Esto significa que el soporte (alúmina) es muy estable y que no se producen cambios en él durante el proceso de preparación y activación del catalizador.

Respecto a la especie de paladio, sí que se observa que se van modificando los picos característicos de cada especie a medida que se van sucediendo las diferentes etapas de síntesis. En la muestra antes de calcinar no aparece ningún pico asociado al paladio, pero tras calcinar aparecen unos picos a  $2\theta = 34^\circ, 44^\circ, 54^\circ, 61^\circ$  y  $71^\circ$  que se asocian al óxido de paladio. Posteriormente en la muestra reducida estos picos desaparecen y aparecen nuevos picos  $2\theta = 40^\circ, 46.5^\circ$  y  $82^\circ$ , que son propios del paladio metálico, lo que está indicando que el metal se ha reducido, y que ésta será la fase activa del catalizador.

Para verlo más claramente, se ha identificado cada pico de los tres difractogramas y se ha aplicado un símbolo según la especie de la que proviene (figura 12).

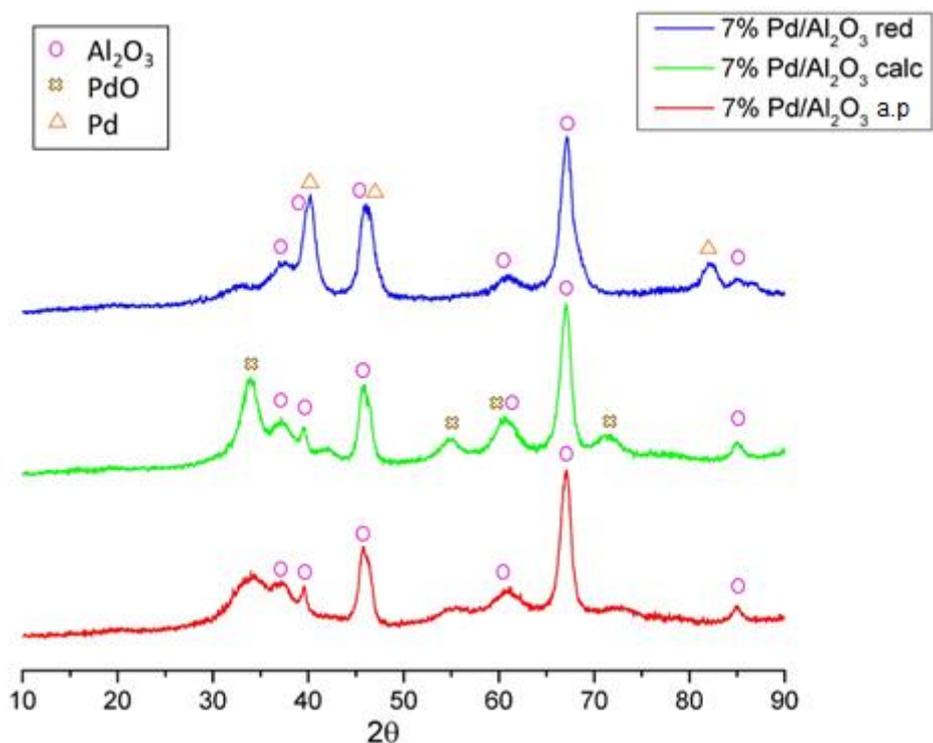


Figura 12. Identificación de los picos característicos de cada especie existentes en los difractogramas del catalizador 7%Pd/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En la figura anterior se puede observar claramente lo expuesto, viendo cómo en el difractograma del catalizador sin reducir ni calcinar (7%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a.p) solo se identifican los picos relativos a la alúmina (○), posteriormente en el difractograma de la muestra de catalizador calcinado (7%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calc) se observan los picos de la alúmina y además, aparecen nuevos picos que se relacionan con el óxido de paladio (⊗), por último, en la muestra ya reducida

(7%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> red), los picos del óxido de paladio han desaparecido, apareciendo los picos del paladio metálico (△).

Por último, se ha querido constatar si el catalizador se modificaba después de participar en la reacción, o si permanecía estable permitiendo una posible reutilización, por ello se hizo el difractograma de una muestra tras reacción (7%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reac). Los resultados aparecen en la figura 13.

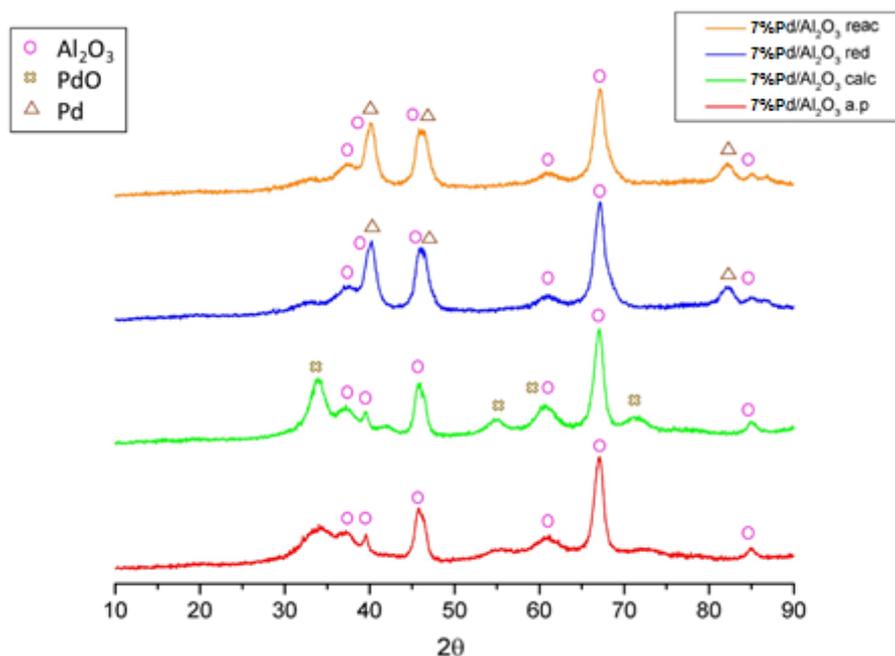


Figura 13. Comparativa con el difractograma del catalizador utilizado en reacción

El difractograma del de catalizador tras reacción (7%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reac) es idéntico al difractograma del catalizador reducido previo a su utilización en reacción (7%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> red). Por tanto se puede afirmar que el catalizador no sufre ninguna modificación durante la reacción de reducción catalítica y en principio podría volver a ser utilizado si fuera necesario.

#### 4.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO

Por medio de esta técnica se puede conocer la morfología del soporte así como la dispersión de la fase activa del catalizador. Además, esta técnica se ha utilizado para determinar el porcentaje de paladio que realmente se ha incorporado al catalizador utilizado.

Se han tomado imágenes a diferentes aumentos para observar cómo es la morfología de las partículas de catalizador y se ha podido constatar que es un sólido totalmente amorfo. Por otro lado, por cada imagen se ha tomado también otra aplicando lo que se denomina retrodispersión. El uso de detectores de electrones retrodispersados produce que el contraste de la imagen en cada punto dependa del peso del elemento en ese punto, dando una mayor iluminación (zonas claras) a los elementos más pesados. Gracias a esta técnica se puede diferenciar el paladio (elemento más pesado, resaltarán) de la alúmina (elemento menos pesado, zonas más oscuras).

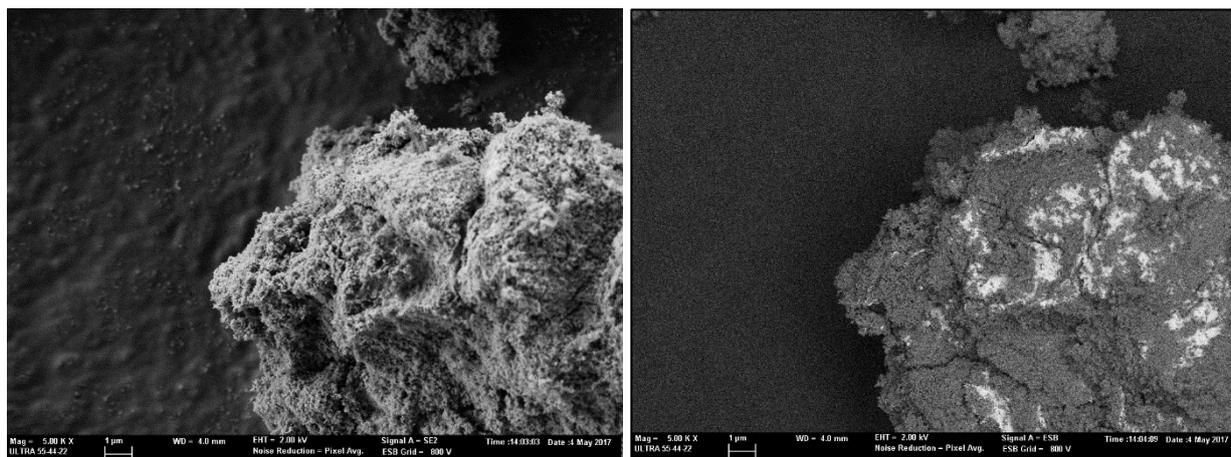


Figura 14. A la derecha micrografía a 5000x aumentos con detector SE2 y a la izquierda misma imagen con detector de retrodispersión (EsB) del catalizador 7%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

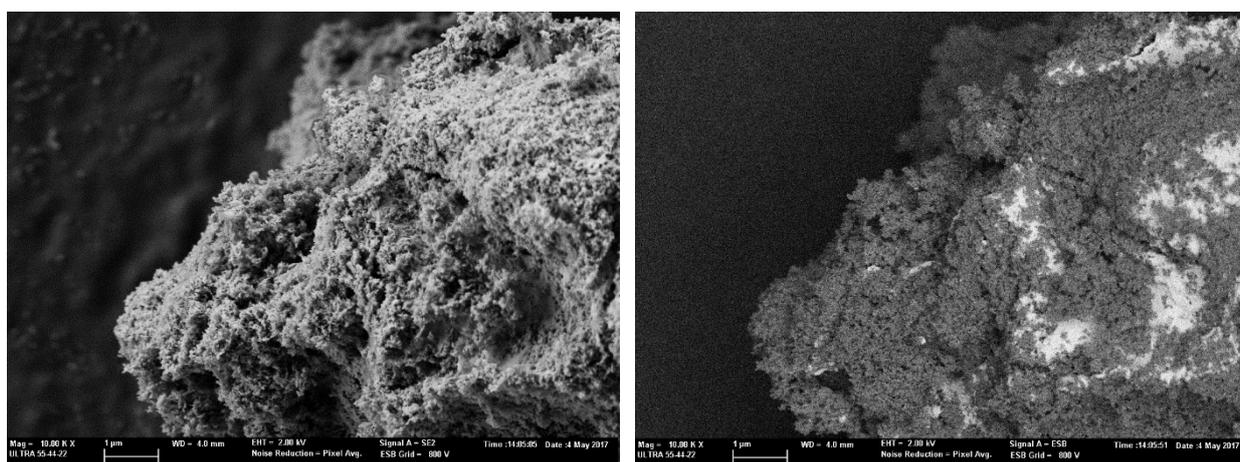


Figura 15. A la derecha micrografía a 10000x aumentos con detector SE2 y a la izquierda misma imagen con detector de retrodispersión (EsB) del catalizador 7%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Como se puede observar en las figuras 14 y 15, la alúmina es completamente amorfa y no tiene ninguna estructura definida. También se contempla como el paladio está bien disperso en el soporte, gracias a las imágenes por retrodispersión, en la que el paladio resalta por su iluminación más clara que la alúmina y se puede ver cómo aparece sobre de toda la superficie de la alúmina. Esto es muy importante, ya que una mayor dispersión resultará en una mejor interacción entre los reactivos y la fase activa del catalizador, aumentando la eficacia de la reacción.

Para conocer la composición del catalizador se aplicó la técnica de microanálisis EDX con la que se obtuvieron los siguientes resultados:

## Diseño de un equipo para determinar la actividad en la eliminación de bromatos de catalizadores de Pd

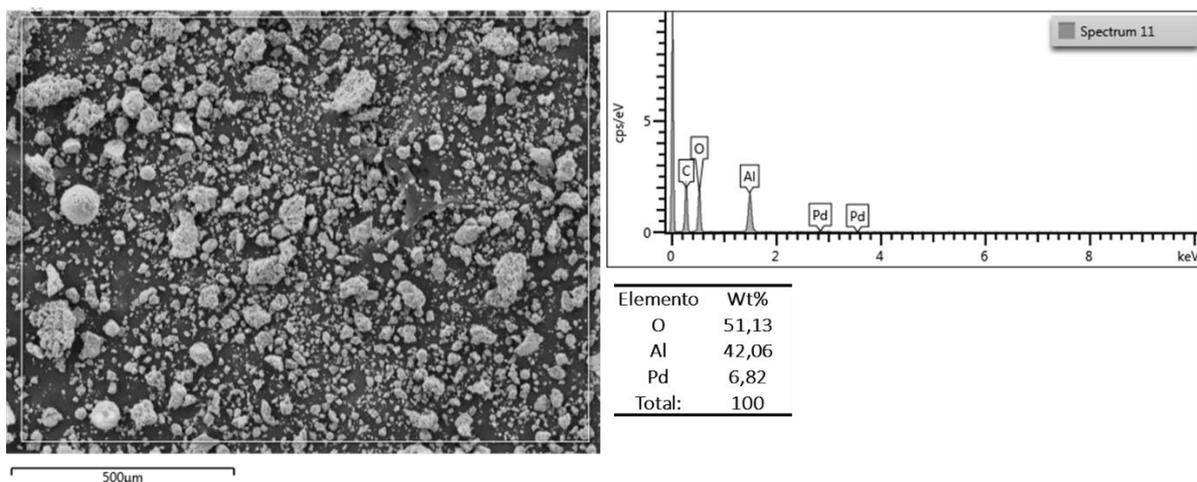


Figura 16. Microanálisis por EDX de los elementos y su porcentaje en peso de una zona del catalizador 7%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

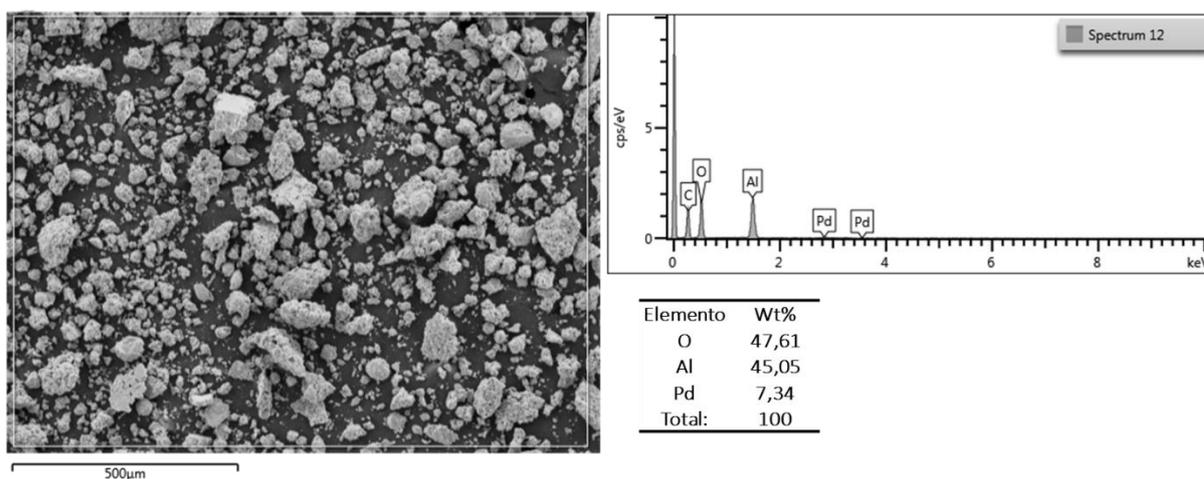


Figura 17. Microanálisis por EDX de los elementos y su porcentaje en peso de otra zona del catalizador 7%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Las figuras 16 y 17 son dos zonas diferentes de la muestra del catalizador a las que se les ha realizado un análisis EDX. Los resultados, muestran unos porcentajes en paladio de 6,82% y de 7,34%, que son valores muy próximos al 7% teórico, lo que indica que el método de síntesis seguido es correcto.

Por último, también se realizó un mapeo elemental de alguna región aleatoria del catalizador para tener más evidencias de la dispersión de la fase activa sobre el soporte:

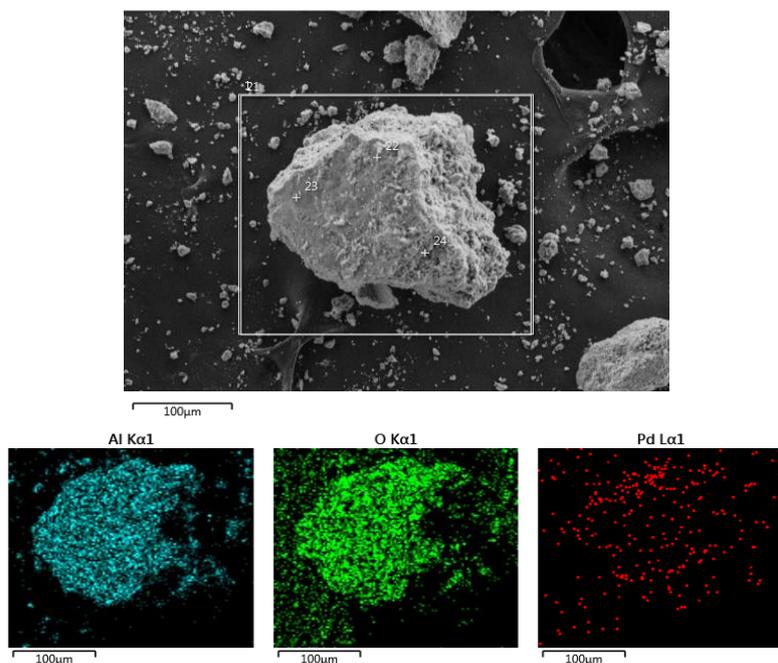


Figura 18. Muestreo elemental por microanálisis EDX de los elementos y su dispersión de una región del catalizador 7%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (En azul el aluminio, en verde el oxígeno y en rojo el paladio).

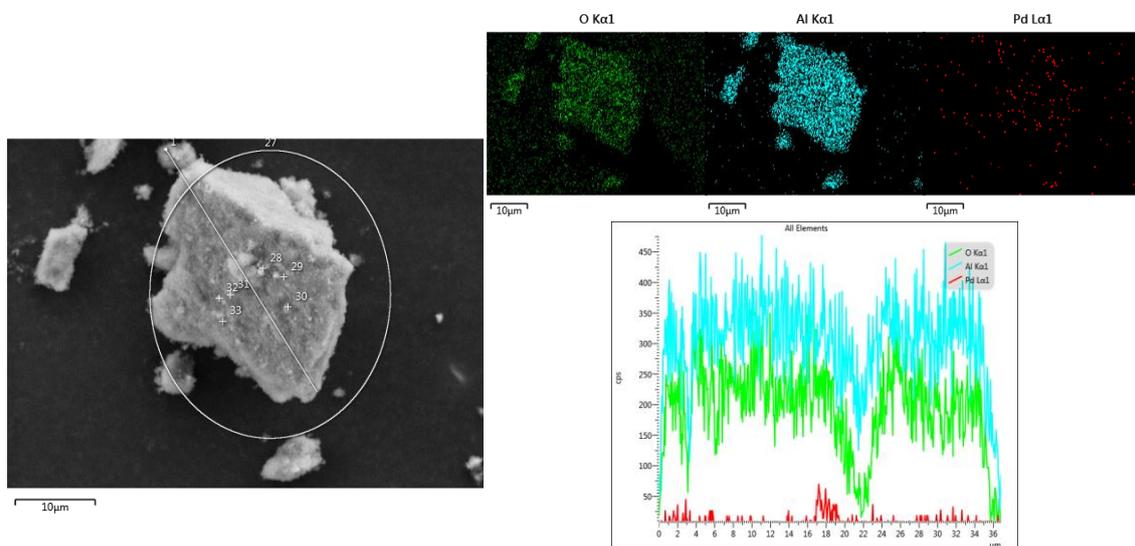


Figura 19. Muestreo elemental y gráfico de distribución por microanálisis EDX de los elementos y su dispersión de otra región del catalizador 7%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (En azul el aluminio, en verde el oxígeno y en rojo el paladio).

Gracias al mapeo elemental de la muestra se puede visualizar la dispersión de sus elementos, como se observa en las figuras 18 y 19, el paladio (elemento en rojo) se encuentra bien disperso

por toda la región analizada, con lo que se corrobora lo enunciado anteriormente y se puede afirmar que el proceso de síntesis del catalizador se ha realizado correctamente.

#### **4.3 DISEÑO Y OPTIMIZACIÓN DEL EQUIPO**

En este apartado se va a exponer el proceso seguido hasta alcanzar el objetivo principal del trabajo, que es diseñar un equipo para determinar la actividad de eliminación de contaminantes de una reacción de reducción catalítica.

NOTA: Los cálculos que se han realizado para obtener los parámetros que van a ser discutidos en los siguientes apartados (concentración de bromuros, punto de equivalencia, rendimiento, etc.) se encuentran descritos en el anexo I de este documento.

##### **4.3.1 PUESTA A PUNTO DEL MÉTODO DE ANÁLISIS**

El equipo que se pretende desarrollar en este trabajo debe tener dos requisitos indispensables: la sencillez y la garantía de poder ser aplicado en cualquier entorno con material básico de laboratorio.

En el capítulo 3 se han descrito los dos métodos posibles de análisis de muestras, la cromatografía iónica de líquidos y la valoración por el método Mohr. La cromatografía iónica de líquidos es el método más preciso y fiable, pero a la vez es un método difícil de utilizar, que necesita de personal con experiencia para poder configurarlo, así como del equipo que se utiliza, cuyo mantenimiento es muy costoso. Por tanto, teniendo en cuenta los requisitos expuestos anteriormente, el método cromatográfico será utilizado para validar los resultados obtenidos con el método de Mohr que es una valoración por precipitación. La valoración es un método de análisis muy sencillo que no requiere de material muy específico para llevarlo a cabo y que puede ser una técnica muy precisa si se utiliza correctamente. El éxito de éste método reside en utilizar una concentración de valorante acorde al volumen y a la concentración a valorar.

En este caso, se va a utilizar este método para valorar muestras de 5 mililitros aproximadamente y en un rango amplio de concentraciones de bromuro (de 200 ppm a 1000 ppm) y hay que establecer en estas condiciones cual es la concentración del valorante adecuada para que el análisis de las muestras sea fiable y preciso.

Para ello, se han preparado varias disoluciones con una concentración de bromuro conocida empleando como sal precursora el bromuro de sodio (NaBr) y se han valorado con diferentes concentraciones de una disolución de nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ). Los resultados obtenidos en la valoración se han representado frente al valor teórico y los puntos se han ajustado a una recta analizando la regresión lineal ( $R^2$ ) de éstos. Los resultados ideales serían aquellos que se ajustarán a una recta de pendiente 1 que pasase por el origen de coordenadas y cuyo coeficiente de regresión lineal fuese lo más próximo posible a 1.

Las concentraciones de  $\text{AgNO}_3$  empleadas fueron 0,1 M, 0,01M, 0,005M y 0,008M.

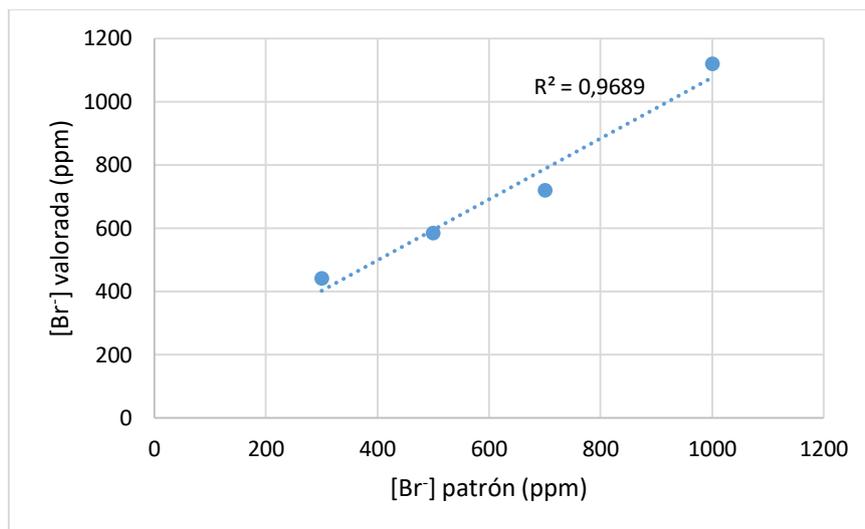


Figura 20. Concentración de bromuro de las disoluciones preparadas frente a la concentración de bromuros valorada con  $\text{AgNO}_3$  con una concentración de 0,1M.

En la figura 20 se representan los resultados obtenidos cuando la muestra problema se analiza con una disolución con  $\text{AgNO}_3$  0,1M, tal como se observa, los resultados obtenidos no son muy buenos, especialmente para bajas concentraciones de bromuro. Esto se puede deber a que para bajas concentraciones de bromuro, se llega al punto de equivalencia con muy poco volumen de valorante con lo que la sensibilidad de la valoración es baja por el posible error cometido.

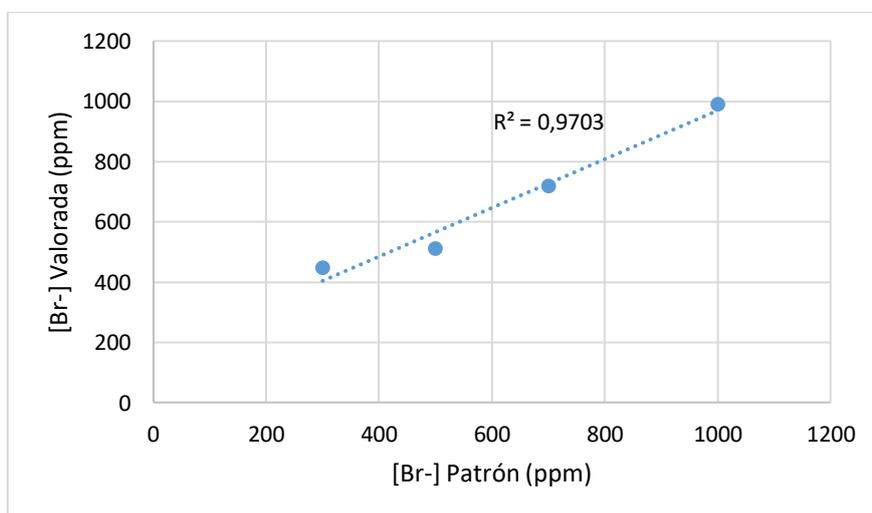


Figura 21. Concentración de bromuro de las disoluciones preparadas frente a la concentración de bromuros valorada con  $\text{AgNO}_3$  con una concentración de 0,01M.

En la figura 21 se observa que cuando la concentración de  $\text{AgNO}_3$  de es 0,01M, el coeficiente de regresión mejora ligeramente, pero a concentraciones bajas de nuevo la recta se aleja de los valores deseados, por lo que sería necesario utilizar una concentración aún más ajustada.

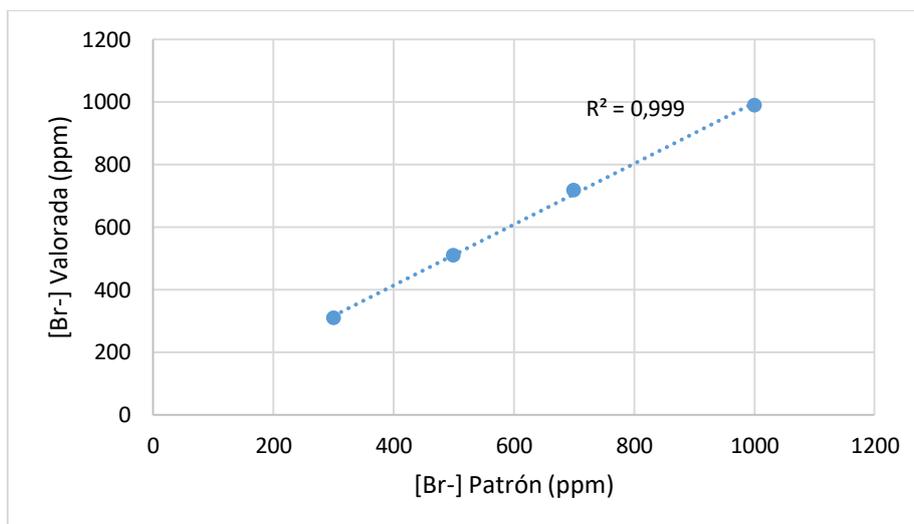


Figura 22. Concentración de bromuro de las disoluciones preparadas frente a la concentración de bromuros valorada con  $\text{AgNO}_3$  0,01M para concentraciones altas (700-1000 ppm) y con  $\text{AgNO}_3$  0,005M para concentraciones bajas (300-500 ppm).

Los mejores resultados se obtuvieron en las condiciones de la figura 22. Estos resultados se consiguen utilizando una concentración de valorante de 0,01M para una concentración de bromuros de 700 a 1000 ppm y una concentración de 0,005 M para una concentración de bromuros de 300 a 500 ppm. El problema que conlleva esto, es el uso de dos concentraciones de valorante diferentes, que hace más compleja la valoración y especialmente si se tiene en cuenta, que la concentración de bromuros variará a lo largo de la reacción y por tanto, no se podrá saber a priori cuál de las dos concentraciones de valorante se deberá elegir, por ello se optó por escoger una concentración intermedia.

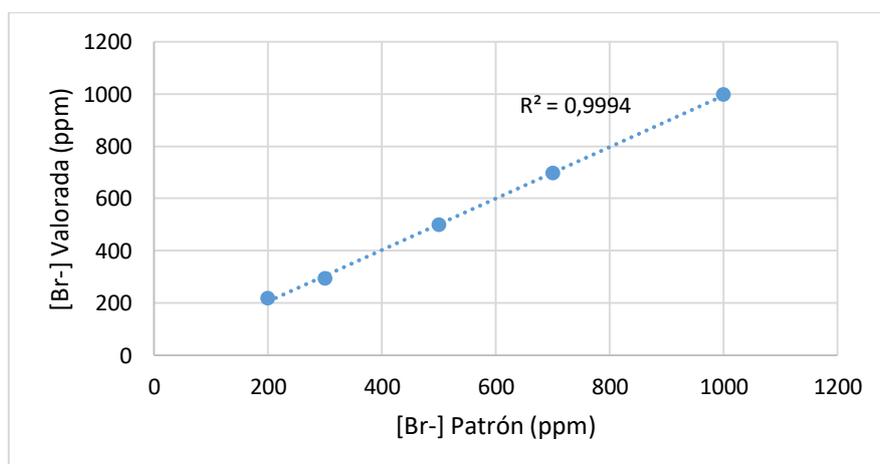


Figura 23. Concentración de bromuro de las disoluciones preparadas frente a la concentración de bromuros valorada con  $\text{AgNO}_3$  con una concentración de 0,008M.

En la figura 23 aparecen los resultados obtenidos cuando la concentración de valorante utilizada es de 0,008M. A la vista de estos resultados, se puede afirmar que los valores se ajustan muy bien en todo el rango de concentraciones de bromuro (200-1000 ppm) estudiado. Al ser una valoración muy precisa y ajustada, se va a utilizar esta concentración de valorante ( $\text{AgNO}_3$  0,008M) para analizar las muestras de las reacciones de reducción catalíticas que se lleven a cabo durante todo el desarrollo de este proyecto. Si se decidiese trabajar en otro rango de concentraciones, el proceso a seguir sería similar a éste.

#### 4.3.2 COMPARACIÓN DE LOS MÉTODOS DE ANÁLISIS

Como se ha expuesto en el capítulo 3, los dos posibles métodos de análisis de las muestras son la cromatografía iónica de líquidos y la valoración por precipitación mediante el método Mohr, tal como se ha discutido en el punto anterior. Para poder validar el uso de las valoraciones como método de análisis en el transcurso de una reacción, estos dos métodos se han utilizado para analizar las muestras que se obtienen a lo largo de una reacción de reducción y se han comparado los resultados en ambos casos para comprobar que coinciden.

El cromatógrafo analiza la cantidad de bromatos y bromuros que existe en la muestra y da como resultado la concentración de éstos. Por tanto, con los resultados del cromatógrafo se conocen directamente los moles de bromato y bromuro, así como sus concentraciones y se calcula de una manera sencilla el rendimiento de la reacción. En cambio, con la valoración por precipitación se cuantifica la concentración de bromuro en la muestra y se debe considerar que los moles de bromuro que se producen son los moles de bromato que se eliminan, es decir, la selectividad a bromuros es del 100%. Por ello, para el cálculo del rendimiento de la reacción se utilizan los moles de bromuro que se generan, como se puede ver en los cálculos del Anexo I.

Para comparar los métodos de análisis, se realizó una reacción de reducción con una concentración de bromatos de 1000 ppm. Las muestras que se extrajeron fueron analizadas por ambos métodos de análisis.

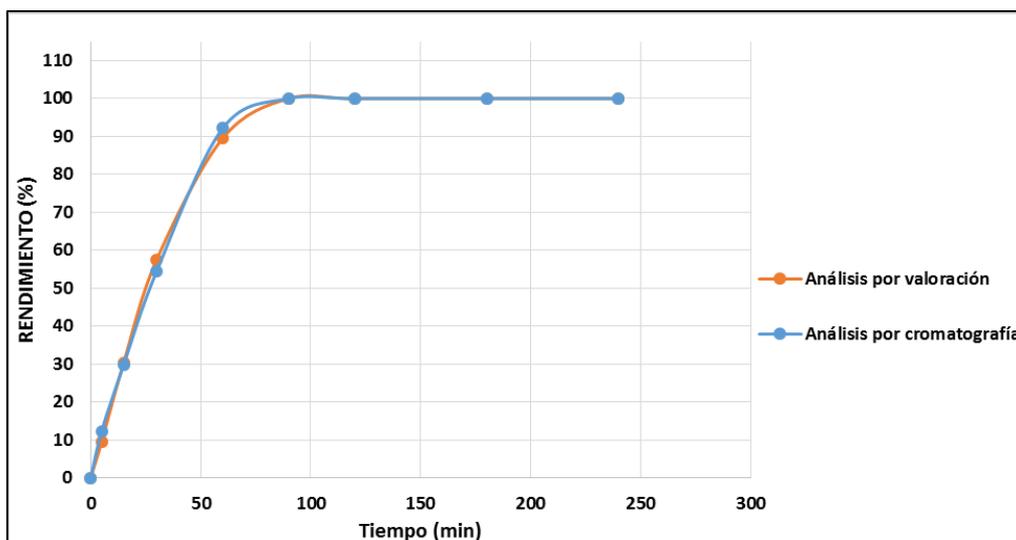


Figura 24. Comparativa del rendimiento de una reacción de reducción catalítica cuyas muestras han sido analizadas por cromatografía y por valoración.

Se observa claramente (figura 24) que los dos métodos de análisis utilizados dan resultados muy similares. Esto demuestra que el método de valoración por precipitación es una técnica de análisis de bromuros muy precisa y justifica su utilización en el diseño del equipo propuesto y en la elaboración de todo este proyecto.

A partir de este punto, los resultados que van a ser expuestos en esta memoria son los obtenidos mediante el análisis de las muestras por el método de valoración, ya que es el método escogido para el equipo que se quiere desarrollar.

#### 4.3.3 ENSAYOS DE VALIDACIÓN Y REPRODUCIBILIDAD

El Instituto Universitario de Tecnología Química (ITQ) es un centro de investigación mixto creado por la Universitat Politècnica de València (UPV) y el Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), conocido por sus avances en áreas de catálisis, nuevos materiales y fotoquímica. La reacción de reducción catalítica para la eliminación de contaminantes en agua, se lleva estudiando varios años en este instituto con unos resultados muy satisfactorios. Además, se han realizado varias tesis acerca de esta reacción y se han elaborado estudios sobre los catalizadores que se utilizan [19, 21, 23]. Por eso se considera que los resultados obtenidos en este centro son los correctos y se utilizarán para validar los obtenidos con el diseño realizado en este Trabajo Fin de Grado.

Por este motivo, los primeros ensayos de este proyecto se realizaron en dicho instituto con dos objetivos claros, comprobar el funcionamiento efectivo de la técnica de reducción catalítica de bromatos en agua cuando se trabaja a concentraciones altas de contaminante y utilizar los datos obtenidos en el ITQ para validar el equipo que se diseña en este proyecto. El primer objetivo es necesario, pues hasta ahora la mayor parte de las experiencias para la eliminación de bromatos se habían realizado utilizando concentraciones bajas de contaminantes (en torno a 50 ppm), y para este proyecto se quiere diseñar un equipo que trabaje en un rango mayor de concentraciones (0-1000 ppm). Por ello, las primeras experiencias servirán para comprobar el funcionamiento del método catalítico con altas concentraciones de bromatos (hasta 1000 ppm) en un sistema validado (sistema del ITQ).

Las condiciones utilizadas en estos ensayos fueron:

*Tabla 3. Condiciones de las reacciones de validación*

<b>[BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>]</b>	≈ 1000 ppm
<b>Volumen reacción</b>	0,6 L
<b>Masa catalizador</b>	0,5 g
<b>Velocidad agitación</b>	900 rpm
<b>Flujo H<sub>2</sub></b>	250 ml/min
<b>Tiempo de hidrogenación previa</b>	1 h

Hay que tener presente que los equipos utilizados para estos ensayos son utilizados para investigación y por tanto son equipos precisos, por lo que se considerarán estos resultados como

los correctos y los que posteriormente se obtengan en el sistema diseñado deberán coincidir con estos.

La reacción se lleva a cabo en un reactor de tanque agitado con un agitador de palas mecánico a 900 rpm que garantiza la máxima transferencia de materia, el flujo se controla con un flujómetro que permite mantener un flujo constante de hidrógeno y el agua que se utiliza es agua Mili-Q, agua purificada y ultrapura.

Se han llevado a cabo varias reacciones para estudiar el rendimiento del catalizador 7%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la reacción de reducción de bromatos cuando el agua contiene una elevada concentración de bromatos (1000 ppm). Además, se ha estudiado su reproducibilidad.

Los resultados obtenidos aparecen en la siguiente figura.

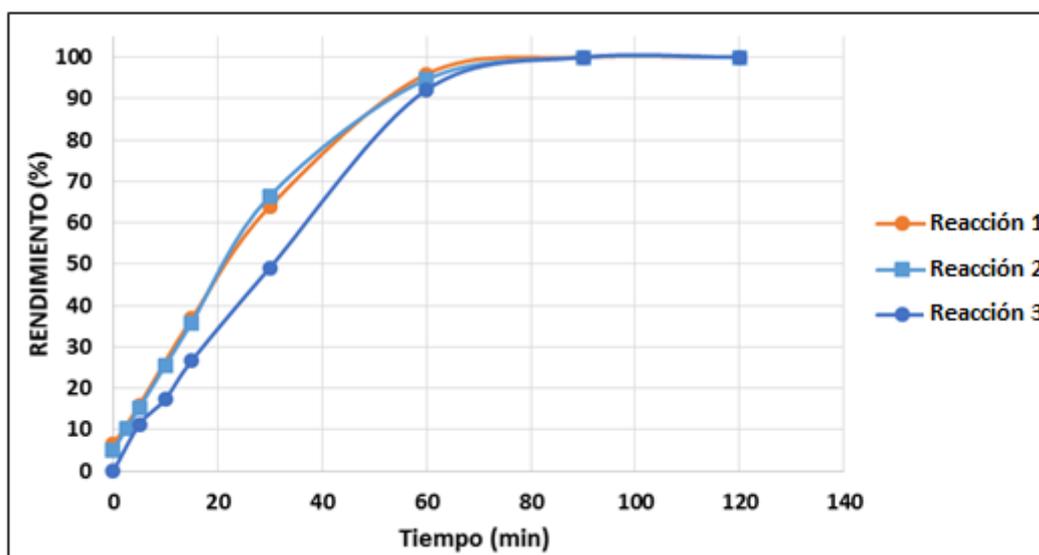


Figura 25. Rendimiento frente al tiempo de tres reacciones de reducción catalítica utilizando un catalizador del 7%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Se han realizado tres reacciones idénticas para comprobar si la reacción es reproducible y a la vista de los resultados mostrados en la figura 25, se puede confirmar este hecho. La Reacción 1 y la Reacción 2 son prácticamente iguales, solo hay una ligera diferencia en algún punto intermedio de la reacción 3, pero esta variación no se considera significativa y puede ser debida a pequeñas variaciones en la temperatura del agua, en el hidrógeno disuelto, en la agitación, o en otros pequeños errores experimentales.

Por otro lado, analizando los resultados se puede afirmar que la actividad del catalizador en estas condiciones es muy elevada y se alcanza un rendimiento del 100% a unos 80 minutos aproximadamente, con una velocidad inicial muy alta. Esto indica que ésta técnica es también muy efectiva cuando se trabaja en concentraciones altas de bromato, como ya se había visto en el ITQ que lo era para concentraciones bajas, y que las condiciones en las que se está llevando a cabo la reacción son adecuadas, pudiéndose afirmar que el catalizador preparado es muy activo.

Una vez establecido que el catalizador preparado funciona correctamente, se estudió también en este sistema, como afectaba el método de síntesis del catalizador a su actividad, para ello se evaluó otra reacción (Reacción 4) con condiciones idénticas pero utilizando un catalizador 7%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparado por el método de impregnación a volumen de poro.

Los resultados obtenidos aparecen en la figura 26.

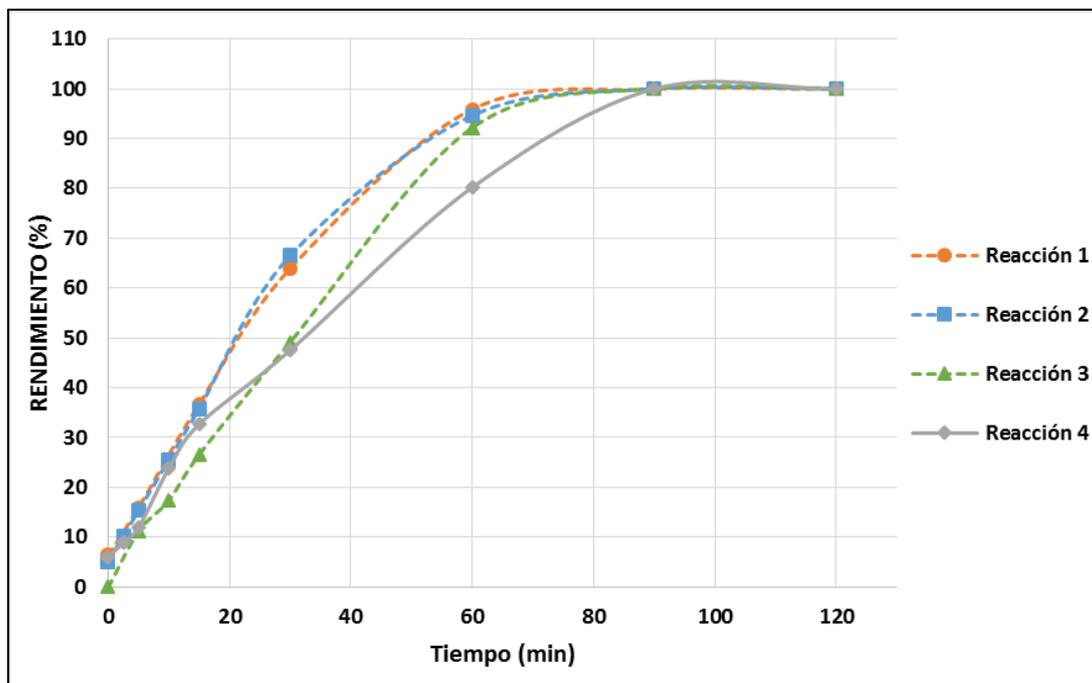


Figura 26. Comparativa del rendimiento de la reacción de reducción catalítica entre un catalizador preparado por el método de impregnación húmeda (Reacciones 1,2 y 3) y un catalizador preparado por el método de impregnación a volumen de poro (Reacción 4)

Como se puede ver en la figura 26, el método de preparación del catalizador parece afectar ligeramente a la actividad del catalizador ya que el tiempo con que se alcanza el rendimiento del 100% en la reacción 4 es un algo mayor. Esto no es una variación muy significativa, pues la velocidad inicial es muy similar en todas las reacciones, y por tanto, esto hace indicar que esa diferencia puede ser debido a varios motivos y no únicamente al método de síntesis del catalizador empleado. Sin embargo, para evitar estas diferencias, se opta por trabajar con catalizadores preparados por el método de impregnación húmeda.

Por último, se decidió comprobar en este sistema si un catalizador con una cantidad de paladio menor e incorporando un segundo metal noble, podría ser suficientemente activo en una reacción de reducción catalítica como las que se quiere llevar a cabo. Para ello, se realizó otro ensayo (Reacción 5) con un catalizador bimetalico con un 1% de paladio y 0,5% de plata, soportado sobre alúmina.

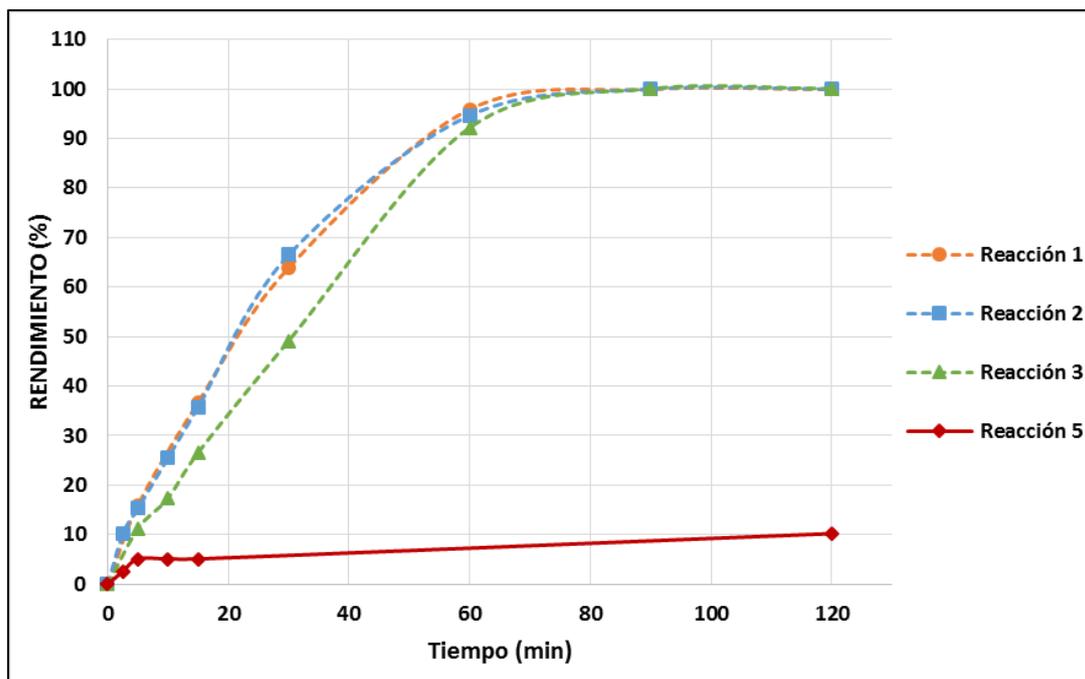


Figura 27. Comparativa del rendimiento de la reacción de reducción catalítica entre un catalizador del 7% en paladio (Reacciones 1,2 y 3) y un catalizador bimetálico con 7% en paladio y 0,5% en plata (Reacción 5)

Tal como se observa en la figura 27, con el catalizador bimetálico de paladio-plata (Reacción 5), los resultados son aparentemente muy diferentes y da la impresión que el catalizador 1% en paladio es mucho menos activo. Sin embargo, hay que tener en cuenta que al disminuir 7 veces la cantidad de paladio la actividad catalítica debe disminuir aproximadamente 7 veces también. Por ello, para poder comparar la actividad de ambos catalizadores hay que calcular la velocidad inicial de reacción y ver si la diferencia de velocidades se corresponde con la variación en la cantidad de paladio. Si los datos iniciales se ajustan a una línea recta y se presenta su ecuación, se puede extraer de la pendiente la velocidad inicial de la reacción.

Tabla 4. Velocidad inicial de reacción de las reacciones 1 y 5.

	Velocidad de reacción ((moles Br <sup>-</sup> producidos/moles iniciales de BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )/min)
Reacción 1	2,0463
Reacción 5	0,316

$$\text{Relación velocidad de reacción} = \frac{\text{Vel. reacción } 7\% \text{ Pd}}{\text{Vel. reacción } 1\% \text{ Pd} - 0,5\% \text{ Ag}} = \frac{2.0463}{0.316} = 6.53$$

En teoría este valor debería ser de 7 y al ser menor indica que en proporción, la actividad del catalizador con 1%Pd-0,5%Ag es mayor que la del 7%Pd, lo que puede atribuirse a una mayor dispersión del paladio en el catalizador con menor cantidad de paladio o al efecto sinérgico de

la plata. Sin embargo, si se quiere realizar ensayos rápidos, es mejor utilizar un catalizador con un 7% en paladio en el que la velocidad de reacción absoluta es mayor. Así pues, estos son los catalizadores que se utilizarán en los ensayos realizados en el equipo diseñado.

#### 4.3.4 DISEÑO Y DESARROLLO DEL EQUIPO

El equipo debe componerse de dos montajes, por un lado uno donde se realice la reacción de reducción con hidrógeno y en segundo lugar, un montaje con el que se puedan analizar las muestras mediante la valoración. Todo ello se quiere desarrollar con material básico de laboratorio.

El primer paso es montar una línea de gases por la que circule el hidrógeno, ya que este es necesario para llevar a cabo la reacción de reducción. La instalación (Figura 28) consta de:

- Una bala de hidrógeno, que tiene que estar bien sujeta para evitar caídas.
- Un manorreductor, mediante el que se controla la presión de salida.
- Válvula todo-nada de bola que abre o cierra el paso de hidrógeno.
- Válvula anti-retorno que evite que el flujo cambie de sentido y solo permite el paso en una dirección.
- Válvula de aguja para regular la cantidad de flujo.
- Tubo de acero para la conducción del flujo de hidrógeno.
- Adaptador para conectar a la salida un manguito de goma.

Su ensamblaje se debe manipular con precaución por la presión a la que se encuentra el hidrógeno. Se deben asegurar bien todas las uniones del montaje y una vez instalado se debe comprobar si existen fugas con un detector en cada sección. Por último, el flujo de hidrógeno se debe calibrar y esto se puede hacer de manera muy sencilla con un caudalímetro de gases electrónico, al que tan solo hay que conectar la salida de hidrógeno a la entrada del caudalímetro para obtener el caudal (ml/min) que está pasando.

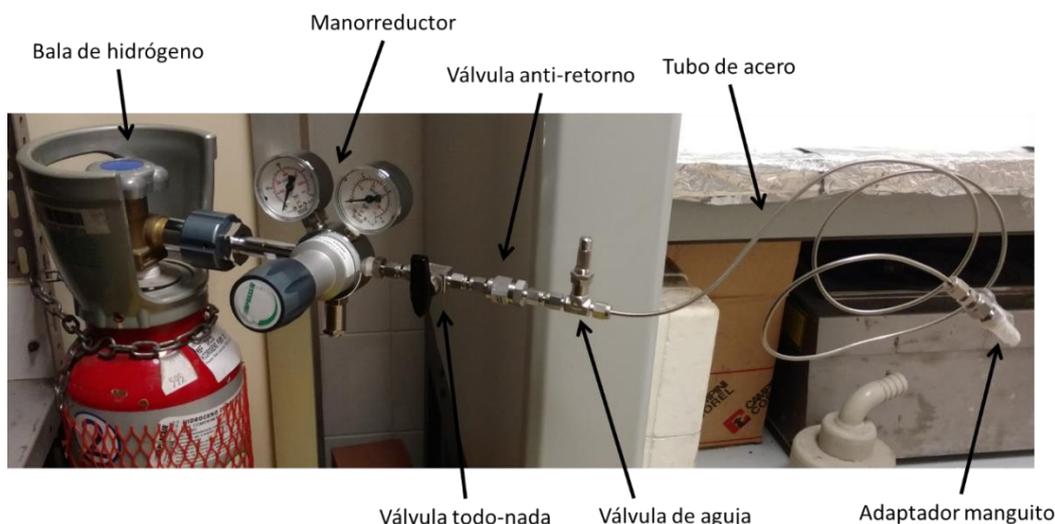


Figura 28. Línea de hidrógeno instalada para la reacción de reducción catalítica.

Como la reacción se debe llevar a cabo con hidrógeno que es extremadamente inflamable, se deben tomar algunas medidas de seguridad. La principal medida es colocar todo el equipo en una campana extractora para que el posible hidrógeno que se desprenda a la atmósfera sea eliminado del área de trabajo inmediatamente.

El diseño del equipo se basa en la sencillez, seguridad y viabilidad. Por tanto, como recipiente que haga la función de un reactor de tanque agitado se propone un borboteador, por dos motivos, el primero de ellos por su eficacia a la hora de hidrogenar el agua de la reacción, ya que un borboteador garantiza que el hidrógeno, se distribuya homogéneamente por todo el volumen del reactor aprovechando al máximo el hidrógeno utilizado y segundo por la seguridad que otorga al trabajar con hidrógeno, puesto que se conecta a la entrada mediante un maguito de goma y se reduce al mínimo la posibilidad de que hayan fugas en el reactor. La agitación en este caso será magnética ya que una placa agitadora y un imán se pueden encontrar en cualquier laboratorio y el consumo es mucho menor que el de un agitador mecánico.

Un esquema inicial del equipo diseñado es:

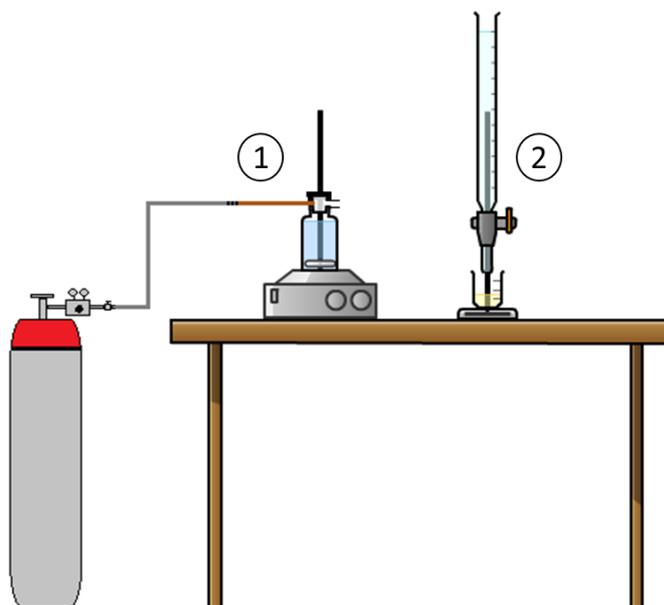


Figura 29. Esquema del equipo para determinar la actividad catalítica.

Como se puede ver en la figura 29, por una parte se observa el montaje de la reacción de reducción para la eliminación de los contaminantes (1) y por otro lado, se puede ver el montaje para la valoración de las muestras (2). Para este último montaje solo es necesario un vaso de precipitados, una bureta con la que poder medir la cantidad de valorante utilizado y un soporte para sostener la bureta. Con esto, el requisito de la sencillez del equipo se cumple y lo que se tiene que comprobar es si cumple adecuadamente su cometido.

Para su comprobación, se van a realizar con este sistema varios ensayos que se habían realizado previamente en el sistema de reacción utilizado en el ITQ y cuyos resultados se consideran válidos y se han presentado anteriormente. En este caso, como el reactor es un borboteador, el volumen que se utilizará es de 250 ml. Esto se puede ver como una ventaja ya que al reducir el

volumen del reactor, se necesita un menor tiempo de hidrogenación previa, disminuyendo así el consumo de éste. Además, la cantidad de catalizador que se debe utilizar para tratar una misma concentración de contaminante es menor, reduciendo así los costes por reacción efectuada. Otra ventaja que aparece al reducir el tamaño es la facilidad con la que se puede conseguir una máxima transferencia de materia con un agitador magnético, ya que se ajusta perfectamente a las dimensiones de un borboteador.

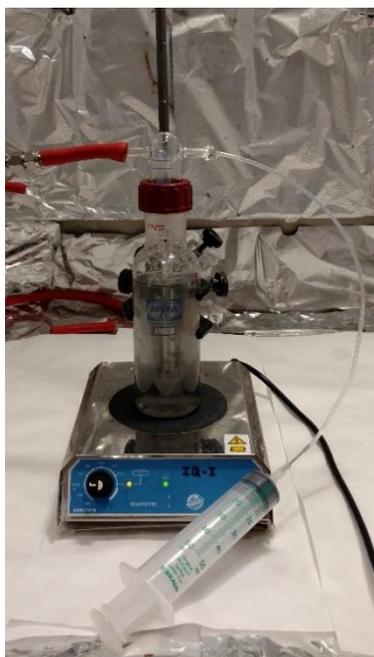


Figura 30. Reactor de tanque agitado del equipo para la reacción reducción catalítica.

Otra ventaja que se puede apreciar en la figura 30, es que la salida del borboteador tiene unas dimensiones adecuadas para poder introducir la cánula conectada a una jeringa de extracción de muestras para su análisis. Esto facilita y agiliza la extracción de muestras, ya que no es necesario abrir el borboteador ni modificar el montaje. Por último, el borboteador que se ha utilizado también lleva una frita por donde sale el hidrógeno, lo que favorece la difusión del mismo permitiendo un mejor contacto entre las especies reactivas.

En resumen, las condiciones en las que se llevan a cabo los ensayos con el equipo diseñado son:

Tabla 5. Condiciones de reacción para la validación del equipo desarrollado

<b>[BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>]</b>	≈ 1000 ppm
<b>Volumen reacción</b>	250 ml
<b>Catalizador</b>	7%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Masa catalizador</b>	0,2 g
<b>Velocidad agitación</b>	≈ 500 rpm
<b>Flujo H<sub>2</sub></b>	≈ 250 ml/min
<b>Tiempo de hidrogenación previa</b>	30 min

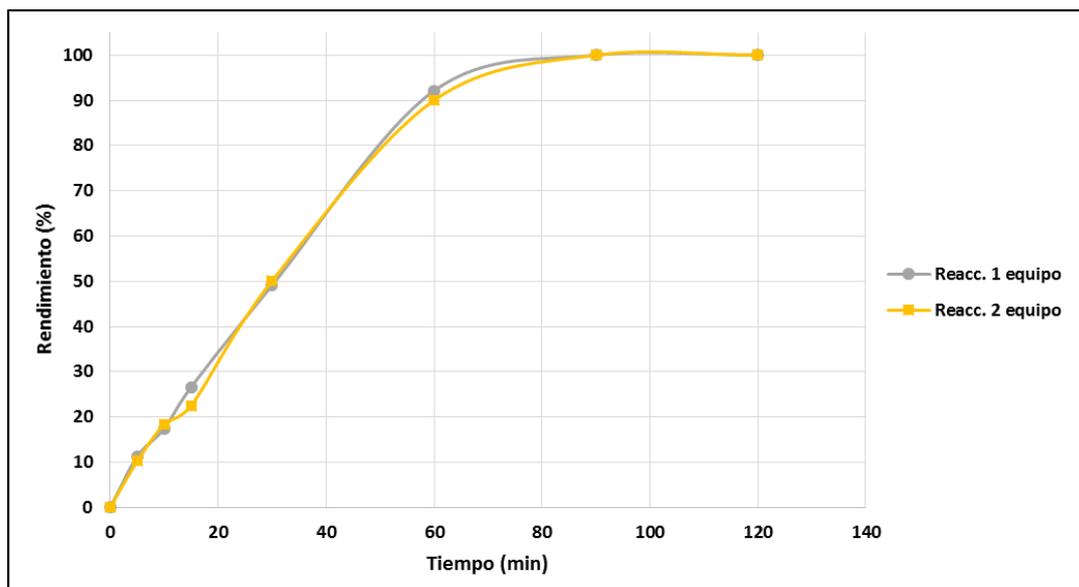


Figura 31. Ensayos de comprobación del equipo diseñado.

En la gráfica (Figura 31) se puede observar como en las condiciones dadas anteriormente se alcanza un rendimiento de eliminación de bromatos del 100% a los 80 minutos aproximadamente, con una velocidad inicial alta. Además, se han realizado dos ensayos idénticos con los que se puede comprobar la reproducibilidad de la reacción. Tal como evidencian los resultados, el diseño propuesto funciona adecuadamente y la reacción evoluciona de la misma forma que las reacciones de referencia que se realizaron en el laboratorio de investigación del Instituto Tecnológico de Química (ITQ). Esto se compara más en la figura 32.

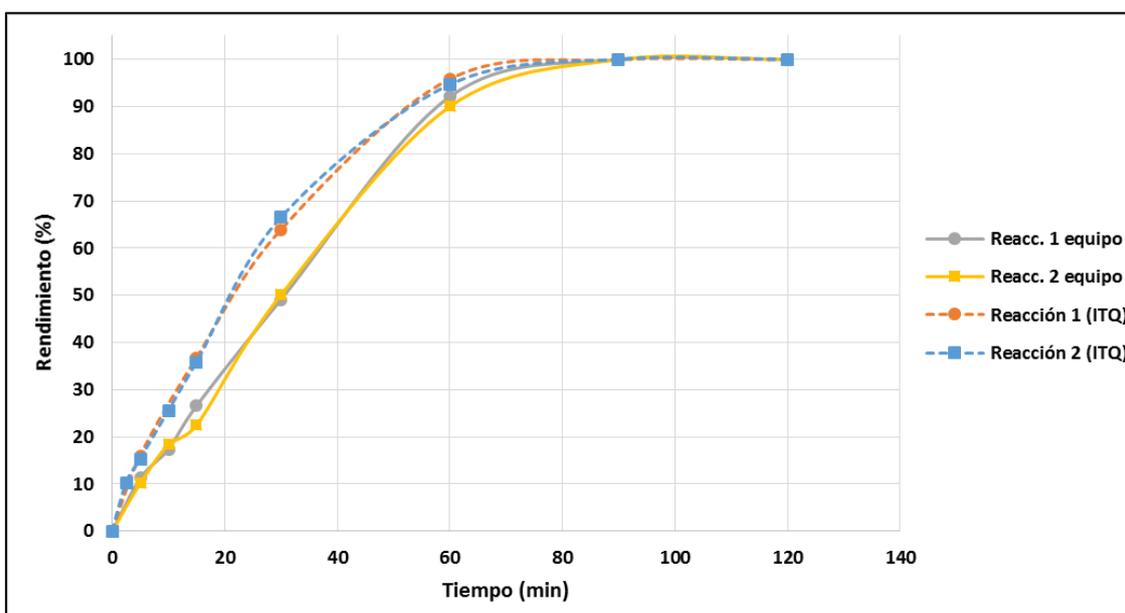


Figura 32. Comparativa ensayos de validación frente a ensayos de comprobación.

La figura 32 muestra el rendimiento de la reacción de reducción en los ensayos de validación (ITQ) frente al rendimiento alcanzado en los ensayos de comprobación del equipo que ha sido diseñado. En las 4 reacciones que se comparan, se consigue un rendimiento del 100% a los 80 minutos de reacción, obteniendo resultados muy similares, siendo las diferencias observadas poco significativas.

Con estos resultados se puede afirmar que el objetivo se ha cumplido ya que se ha podido demostrar que el equipo diseñado funciona correctamente.

#### **4.4 APLICACIONES COMPLEMENTARIAS DEL EQUIPO**

El equipo que se ha desarrollado en este proyecto, se ha diseñado con la idea principal de poder ser utilizado para determinar la actividad de catalizadores de paladio en la eliminación catalítica de bromatos. Pero por su sencillez, éste equipo es muy versátil y puede ser usado en otras aplicaciones. En los siguientes apartados se muestran algunas de éstas.

##### **4.4.1 DEMOSTRACIÓN DE LEYES FÍSICAS**

El hidrógeno es esencial para llevar a cabo la reacción de reducción y su solubilidad en el agua es de vital importancia, ya que si no hay hidrógeno disponible en el medio acuoso la reacción no tendrá lugar. La solubilidad de un gas en un líquido viene descrita por la Ley de Henry. Esta ley enuncia que la cantidad de gas disuelta en un líquido a temperatura constante, es proporcional a la presión parcial del gas sobre el líquido, y su relación viene dada por la ecuación (1):

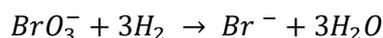
$$C = K_H \cdot p \quad (1)$$

Donde  $p$  es la presión parcial del gas,  $C$  la concentración del gas y  $K_H$  la constante de Henry.

La presión parcial a la que se encuentra el gas es de 1 atm y la constante de Henry para el hidrógeno a 20°C es de  $K_H = 8,5 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{atm} \cdot \text{L}}$ , por tanto la concentración de hidrógeno que se disuelve es de:

$$C_{H \text{ disuelto}} = 8,5 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Por otro lado, teniendo en cuenta que la estequiometría de la reacción que se desarrolla en este equipo es:



Si no hubiese un aporte constante de hidrógeno y sólo se dispusiese del hidrógeno previamente disuelto en el agua, sólo podrían reducirse según la estequiometría de la reacción:

$$C_{\text{BrO}_3^- \text{ reaccionado}} = \frac{C_{H \text{ disuelto}}}{3} = 2,83 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Que expresado en ppm son:

$$\text{ppm BrO}_3^- = 2.83 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 127,9 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,03619 \frac{\text{g}}{\text{L}} \cdot \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} = 36,2 \text{ ppm BrO}_3^-$$

Es decir, si se cumple la ley de Henry, a 20°C, sólo podrían ser eliminados como máximo 36 ppm de bromatos.

Con lo que si se introduce una concentración de 1000 ppm de bromatos, el máximo rendimiento que se podría alcanzar, si la ley de Henry se cumple, es de:

$$\text{Rendimiento máx. (\%)} = \frac{\text{ppm BrO}_3^- \text{ reacción}}{\text{ppm BrO}_3^- \text{ introducidos}} \cdot 100 = \frac{36,2}{1000} \cdot 100 = 3,62\%$$

De esta manera queda probada la necesidad de un aporte continuo del reactivo limitante (hidrógeno) para poder llevar a cabo la reacción.

Se ha realizado un ensayo con el equipo para demostrar esto. Para ello, se ha hidrogenado el agua del reactor durante dos horas con 3 borboteadores en serie para intentar conseguir la máxima cantidad de hidrogeno disuelto posible. En este caso, (Figura 33), el volumen de reacción ha sido de 500 ml y como reactor se ha utilizado un vaso de precipitados, ya que no se va a hidrogenar durante la reacción.

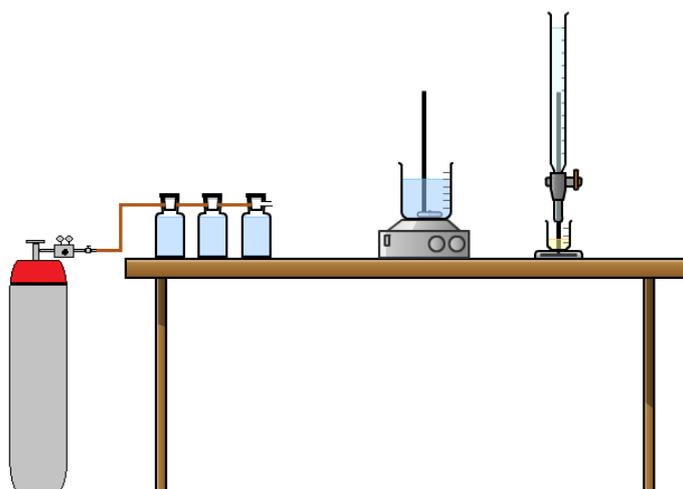


Figura 33. Esquema del equipo modificado que se ha utilizado para la demostración de la Ley de Henry.

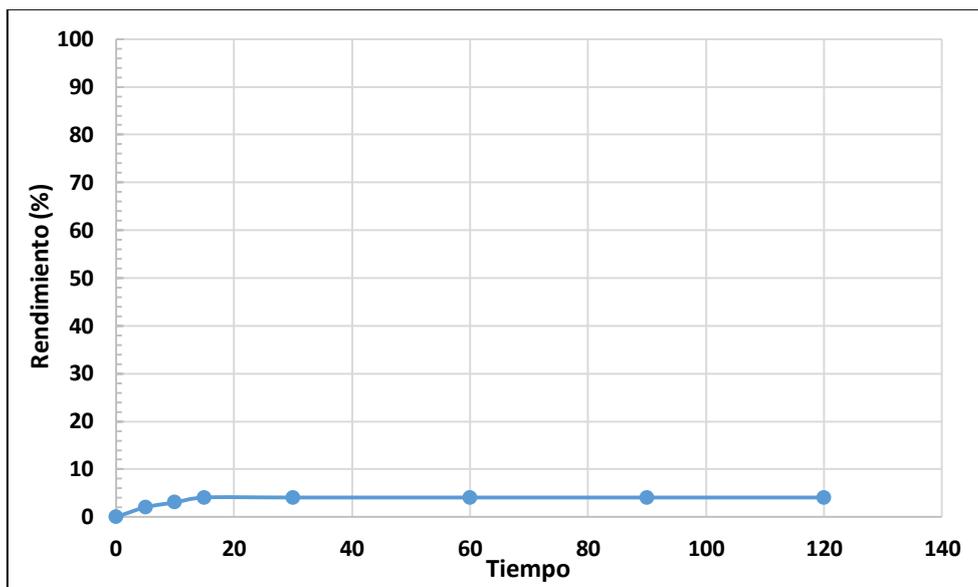


Figura 34. Rendimiento de la reacción de reducción catalítica hidrogenando el agua previamente a la reacción para demostrar la Ley de Henry.

La figura 34 muestra como en una reacción de reducción con 1000 ppm de bromatos y sin hidrogenar durante la evolución de la misma, solo se llega a alcanzar un rendimiento del 4% aproximadamente. Con esto se valida la Ley de Henry, ya que cómo se ha calculado anteriormente, el rendimiento máximo al que se puede llegar es del 3,62%. Pese a tener como resultado un rendimiento ligeramente mayor (4%), este es un valor muy cercano al calculado teóricamente. Este valor levemente superior se debe a que la valoración por el método Mohr para esas concentraciones tan bajas de bromuros (30-40 ppm) no es del todo precisa, puesto que el volumen de valorante que se requiere es muy pequeño, por lo se puede cometer un pequeño error de valoración y a que al introducir los 3 borboteadores en serie puede haber una ligera sobrepresión que permita una sobresaturación del hidrógeno disuelto en agua.

#### 4.4.2 EXPERIENCIAS SIMULTÁNEAS

Un inconveniente del equipo que se ha diseñado, puede ser el reducido volumen de agua que se puede tratar o el tiempo requerido para cada experiencia. Éste problema puede ser resuelto fácilmente modificando el montaje del equipo (Figura 35), instalando 3 reactores en paralelo.

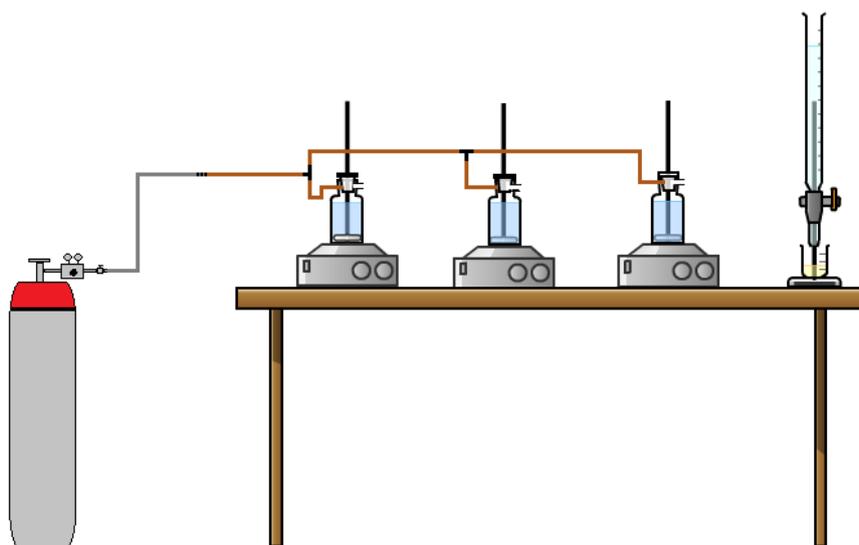


Figura 35. Esquema del equipo modificado para llevar a cabo tres reacciones simultáneas.

Si se instalan tres borboteadores conectados entre sí, se pueden llevar a cabo tres reacciones simultáneas. Esto también es interesante si se quisiera realizar una práctica de laboratorio basada en este equipo, ya que esta modificación permite que tres grupos puedan realizar 3 experiencias diferentes y comparar los resultados obtenidos.

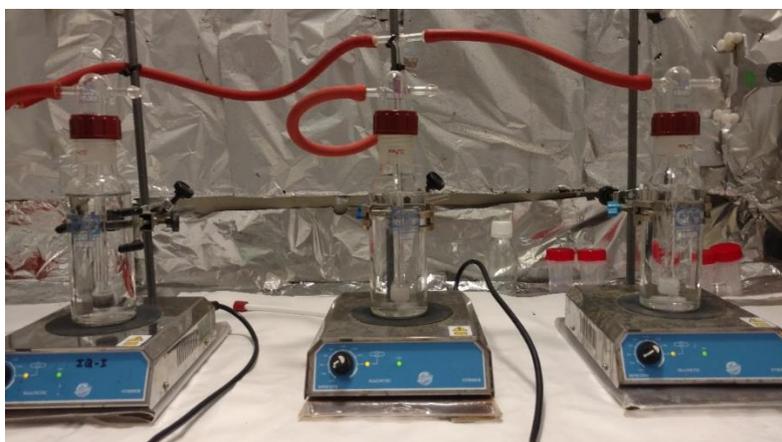


Figura 36. Montaje real del equipo utilizado para realizar tres reacciones simultáneas.

Pero para ello, primero hay que comprobar que los 3 reactores dan los mismos resultados y que el flujo de hidrógeno se divide equitativamente por cada reactor, es decir, que las tres reacciones evolucionan igual.

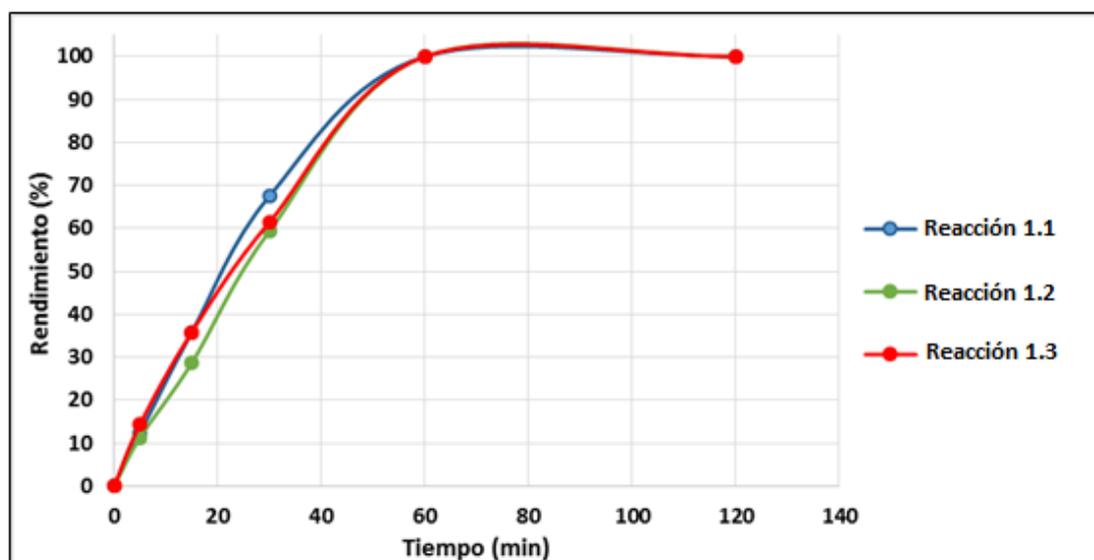


Figura 37. Ensayo con las 3 reacciones de reducción catalítica simultáneas.

Tal como se observa en la figura 37, el resultado obtenido es el esperado y las tres reacciones se desarrollan a la par, por lo que se puede afirmar que con este montaje se pueden realizar reacciones simultáneas sin ningún problema, siempre consiguiendo tener el flujo necesario para que en los tres borboteadores llegue suficiente hidrógeno para llevar a cabo las reacciones.

#### 4.4.3 PARÁMETROS CINÉTICOS

Una de las ventajas de poder llevar a cabo varias reacciones simultáneas, es que con poco tiempo se pueden estudiar los parámetros cinéticos de la reacción, ya que basta con utilizar diferentes concentraciones iniciales de bromatos, seguir cómo evoluciona la reacción y extraer los parámetros cinéticos característicos.

Como ejemplo, se hizo un ensayo en el que se realizaron tres reacciones simultáneas, cada una con una concentración inicial de bromatos diferente. Las concentraciones iniciales fueron 500 ppm, 700 ppm y 1000 ppm de bromatos. Las condiciones de reacción son las que se han llevado a cabo para la comprobación del equipo, es decir, un volumen de 250 ml, un catalizador del 7% de paladio sobre alúmina y una masa de catalizador de 0,2 gramos.

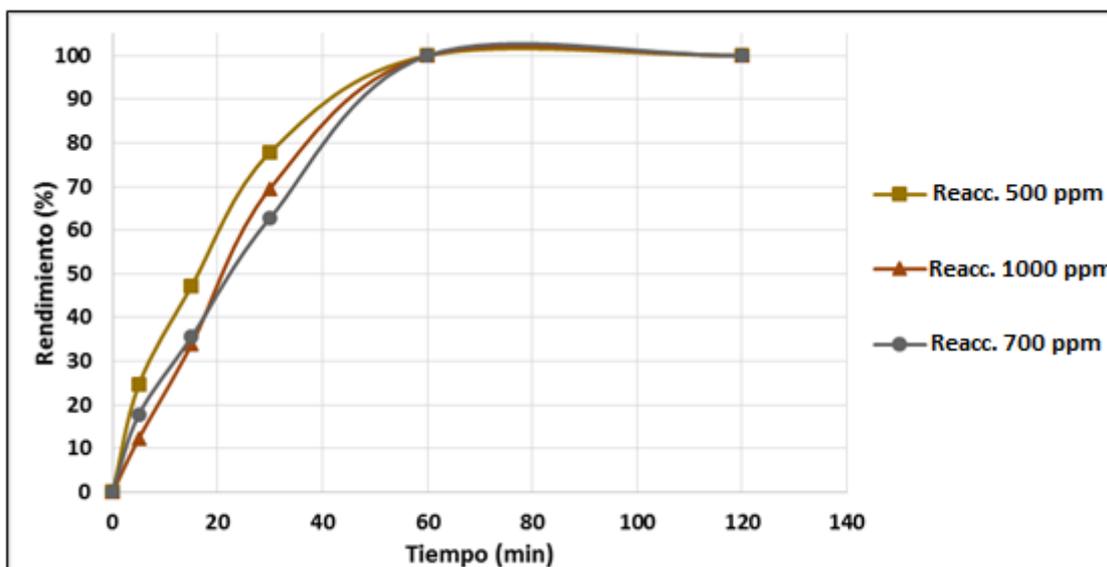


Figura 38. Rendimiento de las reacciones de reducción a diferentes concentraciones de bromatos.

Si primero se analiza el rendimiento de las reacciones (Figura 38), se observa como es el mismo en las tres. Todas ellas alcanzan un rendimiento del 100% a los 60 minutos de reacción independientemente de la concentración inicial de bromatos. Esto indica que la velocidad de la reacción depende de la concentración de bromatos que hay disponibles durante la evolución de la reacción

Para poder obtener los parámetros cinéticos, se debe representar la concentración de bromuros formados frente al tiempo (Figura 39), de forma que se pueda determinar la velocidad de la reacción.

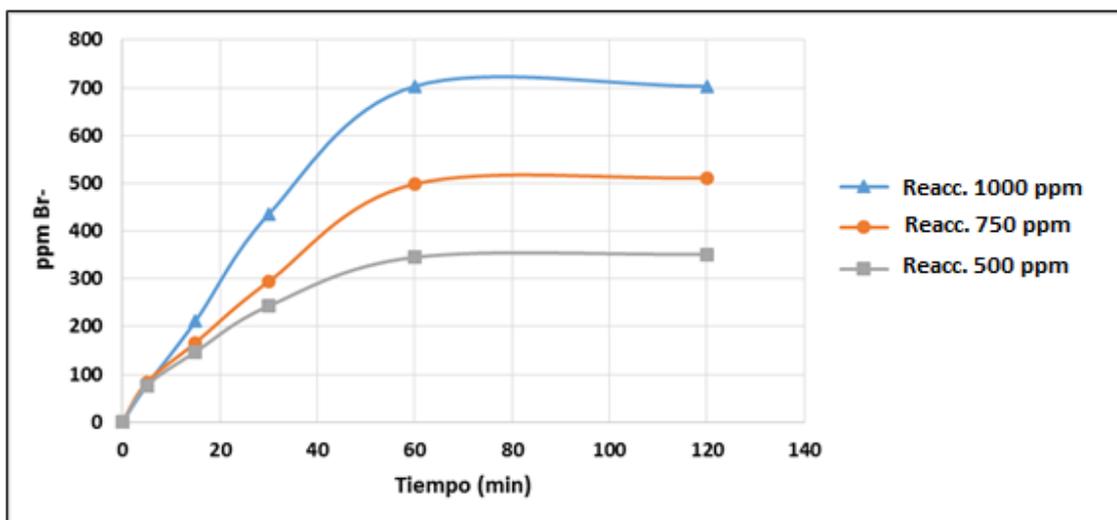


Figura 39. Concentración de bromuros frente al tiempo en reacciones con diferentes concentraciones de bromatos.

Como se puede ver en la figura 39, la velocidad de reacción es directamente proporcional a la concentración de bromuros producidos y por tanto podemos afirmar que la reacción es de primer orden respecto a la descomposición de bromatos (recordemos que la formación de bromuros está directamente relacionada con la desaparición de bromatos, selectividad del 100%). Además, usando la ecuación integrada de velocidad se puede demostrar que la reacción es de primer orden representando el logaritmo de la concentración de bromatos frente al tiempo (ecuación integrada de velocidad de primer orden, en anexo I), durante los primeros minutos de la reacción:

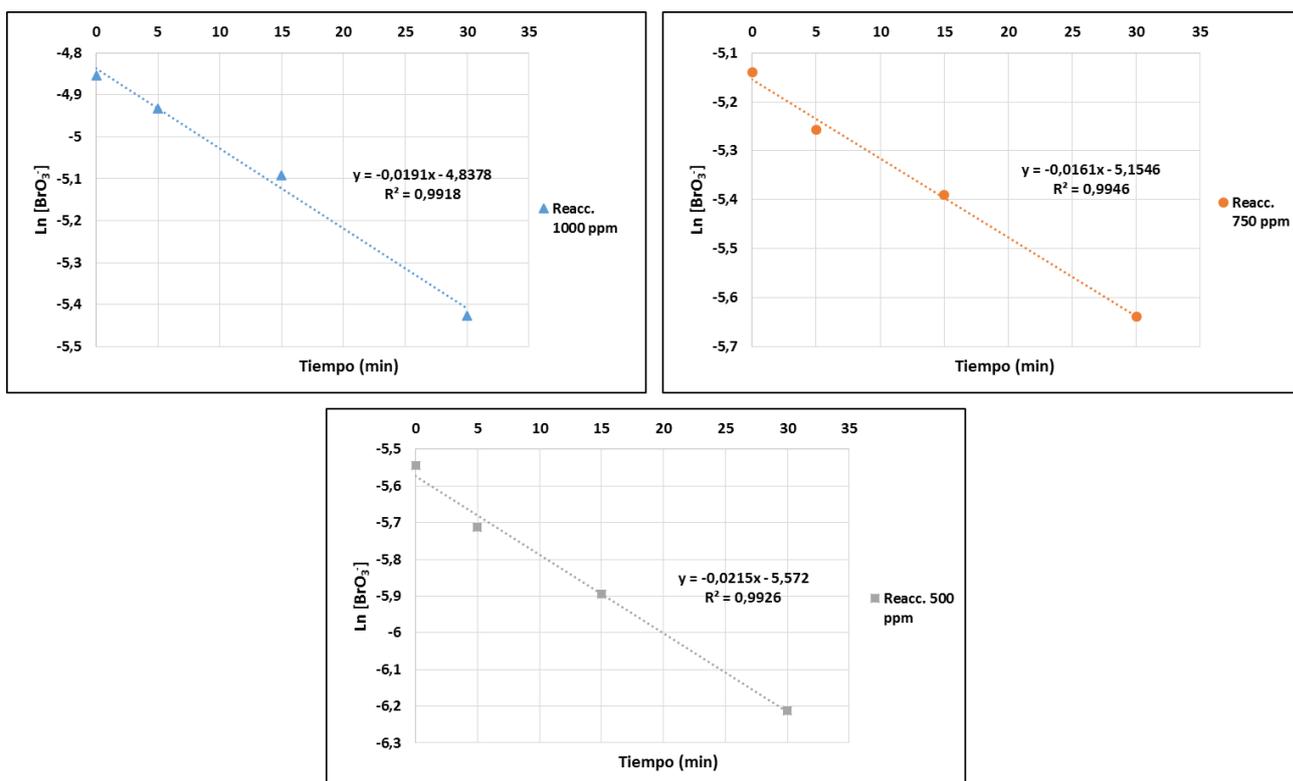


Figura 40. Representación del logaritmo de la concentración de bromatos frente al tiempo con diferente concentración inicial de bromatos y su respectivo ajuste lineal.

Como se puede observar en la figura 40, si se representa el logaritmo de la concentración de bromato frente al tiempo, los datos se ajustan bastante bien a una línea recta. Esto significa que la reacción es de primer orden respecto a la concentración de bromato, ya que se ajusta a la representación de la ecuación integrada de velocidad para una reacción de primer orden.

Como la forma integrada de la ecuación de primer orden respecto a la concentración de bromato es:

$$\ln[\text{BrO}_3^-]_t = \ln[\text{BrO}_3^-]_0 - kt$$

Donde k es la constante de velocidad.

Al representar el logaritmo de la concentración frente al tiempo, y al ajustar los datos a una línea recta, la pendiente cambiada de signo será la constante de velocidad. Por tanto:

*Tabla 6. Constantes de velocidad de la reacción de reducción*

<b>Reacción:</b>	<b>k (min<sup>-1</sup>)</b>
Reacc. 1000 ppm	0,0191
Reacc. 500 ppm	0,0161
Reacc. 750 ppm	0,0215

La constante de velocidad en este caso será una media de los tres valores:

<b>k (min<sup>-1</sup>)</b>	<b>0,0188</b>
-----------------------------	---------------

En resumen, con este equipo se puede estudiar cómo repercuten diversos factores en la reacción de reducción catalítica. Se podrían llevar a cabo otros estudios, como por ejemplo, el efecto de la temperatura en el rendimiento y en la cinética de la reacción, si se realiza diferentes experiencias a temperaturas diferentes. Esto permitiría con la ley de Arrhenius extraer la constante de velocidad y la energía de activación de la reacción. También se podría realizar un ensayo para comprobar si el pH del agua afecta a la actividad de la eliminación de bromatos. O si por ejemplo, la existencia de otros contaminantes en el agua, como los cloruros o los nitratos, compiten con los bromatos en la reacción de reducción catalítica y disminuyen o no la eficacia del catalizador.

En el anexo III se presenta un guion que puede ser utilizado para el desarrollo de una experiencia en el laboratorio o como apoyo para la utilización del equipo en una industria en que se quiera realizar ensayos de eliminación de bromatos.



## **CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES**

El trabajo final de grado ha consistido en el diseño y la validación de un equipo que permite estudiar la actividad de eliminación de bromatos mediante una reacción de reducción catalítica con hidrógeno y catalizadores de paladio.

Después de realizar los diferentes ensayos y obtener los resultados expuestos en los capítulos anteriores, se pueden extraer varias conclusiones:

- ✓ La técnica de reducción catalítica con hidrógeno, es un método eficaz para la eliminación de bromatos en agua, utilizando catalizadores de paladio soportado sobre alúmina. La eficacia de la reacción es muy elevada y se puede trabajar con diferentes concentraciones de bromato, si se emplean las condiciones óptimas y el catalizador adecuado.
- ✓ Se ha comprobado que un catalizador de composición del 7% en paladio soportado sobre alúmina, posee una actividad catalítica muy elevada. Se obtiene un rendimiento del 100% aproximadamente a los 60 - 80 minutos para concentraciones de hasta 1000 ppm de bromato.
- ✓ No parece haber una gran influencia del método de síntesis en la actividad catalítica, obteniendo resultados similares cuando el catalizador se prepara por el método de impregnación húmeda o el método de impregnación a volumen de poro.
- ✓ Se ha comprobado que al disminuir el contenido en paladio baja la velocidad inicial de reacción, pero si se compara la actividad por mol de paladio (T.O.F), un catalizador con menos paladio puede ser más activo, debido a una mayor dispersión del metal noble.
- ✓ La reacción de reducción catalítica es un buen ejemplo de método de descontaminación de aguas, muy interesante para su estudio por su sencillez y eficacia. En su estudio se ha determinado que es una reacción de primer orden respecto a la concentración de bromatos.
- ✓ El equipo diseñado permite determinar fácilmente la actividad de la eliminación catalítica de bromatos en agua con catalizadores de paladio, alcanzándose los requisitos de sencillez, economía y adaptabilidad establecidos.

- ✓ Gracias al carácter modular del equipo, se pueden realizar diversos ensayos con reacciones de reducción catalítica en serie, comprobar diferentes parámetros o modificar condiciones de reacción. Además, de acuerdo a los buenos resultados obtenidos, se podría aplicar éste equipo a reacciones con otros contaminantes en agua, como podrían ser los nitratos, adaptando simplemente el método de análisis de las muestras.



## CAPÍTULO 6. BIBLIOGRAFÍA

1. Desarrollo, Fundación Ecológica Y. El agua, un recurso limitado. Sequía, desertificación y otros problemas. Madrid, Biblioteca Nueva, 2003.
2. WWAP (Programa Mundial de Evaluación de los Recursos Hídricos de las Naciones Unidas). Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2017. Aguas residuales: El recurso desaprovechado. París, UNESCO, 2017.
3. Ratpukdi, T., Casey, F., DeSutter, T., & Khan, E. (2010). Bromate formation by ozone-VUV in comparison with ozone and ozone-UV: effects of pH, ozone dose, and VUV power. *Journal of Environmental Engineering*, 137(3), 187-195.
4. World Health Organization, Guidelines for Drinking-water Quality: Incorporating First Addendum. Vol. 1. Recommendations, 3rd ed., WHO Press, Geneva, 2006.
5. Kurokawa, Y., Maekawa, A., Takahashi, M., & Hayashi, Y. (1990). Toxicity and carcinogenicity of potassium bromate--a new renal carcinogen. *Environmental health perspectives*, 87, 309.
6. Campbell, K. C. (2006). Bromate-induced ototoxicity. *Toxicology*, 221(2), 205-211.
7. USEPA. Health risk assessment/characterization of the drinking water disinfection by-product bromate. Office of Science and Technology, Office Water, 1998.
8. del Estado, Boletín Oficial. (2003). Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. BOE, 45, 7228-45.
9. Hijnen, W. A. M., Jong, R., & Van der Kooij, D. (1999). Bromate removal in a denitrifying bioreactor used in water treatment. *Water Research*, 33(4), 1049-1053.
10. Van Ginkel, C. G., Van Haperen, A. M., & Van der Togt, B. (2005). Reduction of bromate to bromide coupled to acetate oxidation by anaerobic mixed microbial cultures. *Water research*, 39(1), 59-64.
11. Z Zhao, X., Liu, H., Shen, Y., & Qu, J. (2011). Photocatalytic reduction of bromate at C 60 modified Bi 2 MoO 6 under visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 106(1), 63-68.
12. Cui, M., Choi, J., Lee, Y., Ma, J., Kim, D., Choi, J., ... & Khim, J. (2017). Significant enhancement of bromate removal in drinking water: Implications for the mechanism of sonocatalytic reduction. *Chemical Engineering Journal*, 317, 404-412.
13. Ding, L., Li, Q., Cui, H., Tang, R., Xu, H., Xie, X., & Zhai, J. (2010). Electrocatalytic reduction of bromate ion using a polyaniline-modified electrode: an efficient and green technology for the removal of BrO 3- in aqueous solutions. *Electrochimica Acta*, 55(28), 8471-8475.

14. Westerhoff, P. (2003). Reduction of nitrate, bromate, and chlorate by zero valent iron (Fe 0). *Journal of environmental engineering*, 129(1), 10-16.
15. Bhatnagar, A., Choi, Y., Yoon, Y., Shin, Y., Jeon, B. H., & Kang, J. W. (2009). Bromate removal from water by granular ferric hydroxide (GFH). *Journal of hazardous materials*, 170(1), 134-140.
16. Xie, L., & Shang, C. (2006). Effects of copper and palladium on the reduction of bromate by Fe (0). *Chemosphere*, 64(6), 919-930.
17. Soares, O. S., Freitas, C. M., Fonseca, A. M., Órfão, J. J., Pereira, M. F., & Neves, I. C. (2016). Bromate reduction in water promoted by metal catalysts prepared over faujasite zeolite. *Chemical Engineering Journal*, 291, 199-205.
18. Chen, H., Xu, Z., Wan, H., Zheng, J., Yin, D., & Zheng, S. (2010). Aqueous bromate reduction by catalytic hydrogenation over Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 96(3), 307-313.
19. Valera Evaristo, A. (2016). Diseño de nuevos catalizadores con paladio para la eliminación de bromatos en agua. *Trabajo fin de grado*.
20. Gao, Y., Sun, W., Yang, W., & Li, Q. (2017). Creation of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst by a spray process for fixed bed reactors and its effective removal of aqueous bromate. *Scientific Reports*, 7, 41797.
21. Rovira González, L. (2012). Eliminación catalítica de nitratos y bromatos en aguas. *Trabajo final de máster*.
22. Marco, Y., García-Bordejé, E., Franch, C., Palomares, A. E., Yuranova, T., & Kiwi-Minsker, L. (2013). Bromate catalytic reduction in continuous mode using metal catalysts supported on monoliths coated with carbon nanofibers. *Chemical Engineering Journal*, 230, 605-611.
23. Palomares, A. E., Franch, C., Yuranova, T., Kiwi-Minsker, L., García-Bordeje, E., & Derrouiche, S. (2014). The use of Pd catalysts on carbon-based structured materials for the catalytic hydrogenation of bromates in different types of water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 146, 186-191.
24. Restivo, J., Soares, O. S. G. P., Órfão, J. J. M., & Pereira, M. F. R. (2015). Metal assessment for the catalytic reduction of bromate in water under hydrogen. *Chemical Engineering Journal*, 263, 119-126.
25. Restivo, J., et al., *Catalytic reduction of bromate over monometallic catalysts on different powder and structured supports*. *Chemical Engineering Journal*, 2017. **309**: p. 197-205.
26. [https://www.upct.es/~minaees/difraccion\\_rayosx.pdf](https://www.upct.es/~minaees/difraccion_rayosx.pdf)
27. <http://www.upv.es/entidades/SME/info/859071normalc.html>
28. [http://www.mncn.csic.es/docs/repositorio/es\\_ES/investigacion/cromatografia/cromatografia\\_liquida\\_de\\_alta\\_eficacia.pdf](http://www.mncn.csic.es/docs/repositorio/es_ES/investigacion/cromatografia/cromatografia_liquida_de_alta_eficacia.pdf)
29. <http://ocw.um.es/ciencias/analisis-quimico/material-de-clase-1/tema-7.pdf>



## ANEXO I

En el presente anexo se expondrán todos los cálculos que se han efectuado para llevar acabo la memoria de este proyecto.

### 1. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Para preparar una determinada masa de catalizador con un porcentaje de paladio establecido hay que conocer la cantidad de soporte. Con ello, se calcula la cantidad de precursor que se tiene que incorporar al soporte y el volumen en el que se tiene que disolver.

- ❖ Por ejemplo, si se quiere preparar un catalizador del 7% en paladio sobre 2,5 gramos de alúmina, la cantidad de precursor a utilizar será:

El precursor que se utiliza en este caso es nitrato de paladio (II) dihidratado:

$$PM_{Pd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O} = 266,46 \text{ g/mol}$$

$$PM_{Pd} = 106,4 \text{ g/mol}$$

En base a la premisa establecida, tendremos un porcentaje del 7% de paladio y un 93% de alúmina (soporte). Teniendo en cuenta los pesos moleculares del precursor y del paladio y el tanto por cien de paladio sobre el soporte se calcula la cantidad de precursor que se debe incorporar.

$$\begin{aligned} m_{Pd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O} &= m_{alúmina} \cdot \frac{7\%}{93\%} \cdot \frac{PM_{Pd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O}}{PM_{Pd}} = \\ &= 2,5 \cdot \frac{0,07}{0,93} \cdot \frac{266,46}{106,4} = 0,4712 \text{ g } Pd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O \end{aligned}$$

En todos los catalizadores se sigue siempre el mismo procedimiento, por lo que la fórmula general para calcular la cantidad de precursor será:

$$m_{precursor} = m_{soporte} \cdot \frac{\text{Porcentaje metal}}{\text{Porcentaje soporte}} \cdot \frac{PM_{precursor}}{PM_{metal}} \quad [1]$$

Por último, el volumen necesario para disolver el precursor varía con el método de síntesis del catalizador. Para un catalizador preparado por el método de impregnación húmeda el volumen necesario de disolvente es de aproximadamente cien veces la cantidad de soporte utilizado, es decir, si en este caso la cantidad de soporte es de 2,5 gramos, se necesitará un volumen de 250 ml de disolvente. Por otro lado, para un catalizador sintetizado por el método de impregnación a volumen de poro, la cantidad de disolvente es una relación 1:1 a la cantidad de soporte utilizado, esto es, si se tienen 2,5 gramos de soporte, se tiene que incorporar la misma cantidad de precursor pero en un volumen de 2,5 ml de disolvente.

## **2. CONCENTRACIÓN DE BROMATOS EN AGUA**

Para obtener una concentración deseada de bromatos en el volumen de reacción, se tiene que calcular la cantidad de sal de bromato que hay que añadir al agua del reactor.

El primer paso es conocer la concentración de bromatos que se quiere tratar en el reactor, luego determinar el volumen de reacción y por último calcular la cantidad de sal de bromato. Para conseguir la concentración requerida de bromatos se utiliza en este caso bromato potásico ( $\text{KBrO}_3$ ).

- ❖ Por ejemplo, si se quiere tener una concentración de bromatos ( $\text{BrO}_3^-$ ) de 1000 ppm en un volumen de reacción de 600 mL, el cálculo de la cantidad de sal de bromato es el siguiente:

$$\text{BrO}_3^- = 1000 \text{ ppm} = 1000 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

$$\text{Cantidad KBrO}_3 = 1000 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \cdot 10^{-3} \cdot 0,6\text{L} \cdot \frac{167,01\text{g/mol}}{127,9 \text{ g/mol}} = 0,7834 \text{ gramos KBrO}_3$$

Donde:

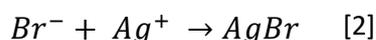
$$PM_{\text{BrO}_3^-} = 127,9 \frac{\text{g}}{\text{mol}}; PM_{\text{KBrO}_3} = 127,9 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Esa es la cantidad de sal de bromato que hay que disolver en el agua del reactor para tener una concentración de 1000 ppm de bromato.

## **3. VALORACIÓN POR EL MÉTODO MOHR**

Cuando se valora una muestra por el método de valoración de Mohr, lo único que se conoce es la concentración del valorante utilizado, el volumen de la muestra y el volumen gastado de éste hasta llegar al punto final. Por tanto, hay que relacionar éstos tres para obtener la concentración que se quiere averiguar.

La reacción de valoración que tiene lugar es:



Si se utiliza la relación:

$$C_{analito} \cdot V_{analito} = C_{valorante} \cdot V_{valorante} \quad [3]$$

De [2] se puede despejar la concentración de analito ( $Br^-$ ):

$$C_{Br^-} = \frac{C_{valorante} \cdot V_{valorante}}{V_{Br^-}} \quad [4]$$

A partir de la ecuación [4] se calcula la concentración molar de bromuro. Si se quiere conocer la concentración en ppm [5] o conocer los moles de bromuro [6]:

$$C_{Br^-} (ppm) = C_{Br^-} \left( \frac{mol}{l} \right) \cdot PM_{Br} \left( \frac{g}{mol} \right) \cdot 10^3 (mg) \quad [5]$$

$$moles_{Br^-} = C_{Br^-} \left( \frac{mol}{l} \right) \cdot V_{reacción} \quad [6]$$

Un ejemplo para el cálculo de la concentración de bromuros es el siguiente:



Se introducen 1000 ppm de bromatos en un reactor con un volumen de 250 ml y se inicia una reacción de reducción. Al cabo de un tiempo, se saca una muestra de 5 ml para analizar la concentración de bromuros por el método de valoración. Se realiza la valoración con  $AgNO_3$  0,008M y se llega al punto de equivalencia cuando se ha utilizado un volumen de 2,3 ml de valorante.

Por tanto, la concentración de bromuros si se utiliza la ecuación [4]

$$C_{Br^-} = \frac{C_{valorante} \cdot V_{valorante}}{V_{Br^-}} = \frac{0,008 \cdot 2,3}{5} = 0,00368 \text{ mol/L}$$

Se tendría una concentración en ppm [5] de:

$$C_{Br^-} (ppm) = 0,00368 \cdot 79,904 \cdot 10^3 = 294,04 \text{ ppm } Br^-$$

#### **4. CÁLCULO DEL RENDIMIENTO**

El rendimiento de una reacción se define como la cantidad real obtenida del producto, dividida por la cantidad teórica máxima que puede obtenerse. Para este caso:

$$\text{Rendimiento (\%)} = \frac{\text{moles de Br}^- \text{ obtenidos}}{\text{moles totales de BrO}_3^- \text{ al inicio de la reacción}} \cdot 100 \quad [7]$$

Si se utiliza el ejemplo del apartado anterior:

Sabemos que la concentración de bromuros es de:

$$C_{\text{Br}^-} = \frac{C_{\text{valorante}} \cdot V_{\text{valorante}}}{V_{\text{Br}^-}} = \frac{0,008 \cdot 2,3}{5} = 0,00368 \text{ mol/L}$$

Se calculan los moles de bromuro con [6]:

$$\text{moles}_{\text{Br}^-} = 0,00368 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,250\text{L} = 0,00092 \text{ moles}$$

Y los moles de bromato cuando se tiene una concentración inicial de 1000 ppm:

$$\text{moles}_{\text{BrO}_3^-} = \frac{1000 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \cdot 10^{-3} \text{g} \cdot 0,250\text{L}}{127,9 \text{ g/mol}} = 0,00195 \text{ moles}$$

Por tanto el rendimiento [7] alcanzado es:

$$\text{Rendimiento (\%)} = \frac{0,00092}{0,00195} \cdot 100 = 47,18\%$$

## **5. ECUACIÓN INTEGRADA DE VELOCIDAD**

En el capítulo 4 se ha estudiado la relación entre la velocidad de reacción y la concentración inicial de bromatos, basándose en la ecuación integrada de velocidad.

Para generalizar en éste apartado, se denominará [A] a la concentración de reactivos de una reacción (en este caso serían los bromatos) y [C] a la concentración de productos (los bromuros en este caso).

### **5.1 REACCIÓN DE PRIMER ORDEN**

En una reacción de primer orden:



La velocidad de desaparición de A es:

$$v = \frac{-d[A]}{dt} = k[A]$$

Si se reordenan las variables:

$$\frac{-d[A]}{dt} = kdt$$
$$t = 0 ; [A] = [A]_0$$
$$t = t ; [A] = [A]_t$$

Integrando en los dos lados:

$$-\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = k \int_0^t dt$$

$$-[\ln(A)]_{[A]_0}^{[A]_t} = kt$$
$$-(\ln[A]_t - \ln[A]_0) = kt$$

La forma integrada de la ecuación de velocidad de primer orden:

$$\boxed{\ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt}$$

La ecuación integrada se ajusta a una línea recta que se puede representar para extraer la pendiente y la ordenada en el origen.

$$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt$$

$y = \text{ordenada. origen} + \text{pendiente} \cdot x$

Con la pendiente se extrae la constante de velocidad de la reacción.



## **ANEXO II**

### **1. REACCIONES DE REDUCCIÓN CATALÍTICA**

En este apartado se presenta una tabla con las reacciones que han sido necesarias para llevar a cabo este proyecto.

*Tabla 7. Reacciones de reducción catalítica realizadas.*

<b>Nomenclatura:</b>	<b>Tipo reacción:</b>	<b>Concentración bromatos:</b>	<b>Catalizador:</b>
R170209	Prueba 1	50 ppm	7%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
R170228	Prueba 2	1000 ppm	7%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
R170309	Validación 1	1000 ppm	7%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
R170504	Validación 2	1000 ppm	7%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
R170510	Comparación catalizador	1000 ppm	7%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> vol
R170511	Comparación catalizador	1000 ppm	1%Pd   0,5%Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
R170524	Comprobación Ley de Henry	1000 ppm	7%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
R170530	Comprobación equipo	1000 ppm	7%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
R170531	Comprobación equipo	1000 ppm	7%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
R170601_1	Reacciones simultáneas	1000 ppm	7%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
R170601_2	Reacciones simultáneas	1000 ppm	7%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
R170601_3	Reacciones simultáneas	1000 ppm	7%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
R170602_1	Parámetros cinéticos	1000 ppm	7%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
R170602_2	Parámetros cinéticos	750 ppm	7%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
R170602_3	Parámetros cinéticos	500 ppm	7%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

## **2. CATALIZADORES PREPARADOS**

En la tabla siguiente se resumen los catalizadores que se han preparado en este estudio.

*Tabla 8. Catalizadores preparados.*

<b>Nomenclatura:</b>	<b>Método de preparación:</b>	<b>Composición de la fase activa:</b>	<b>Activación:</b>	<b>Cantidad preparada:</b>
7%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Impregnación húmeda	7% de paladio	Hidrógeno	2,986 gramos 2,377 gramos 2,379 gramos
1%Pd 0,5%Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Impregnación húmeda	1% de paladio y 0,5% de plata	Hidrógeno	2,072 gramos
7%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> vol	Impregnación a volumen de poro	7% de paladio	Hidrógeno	1,188 gramos

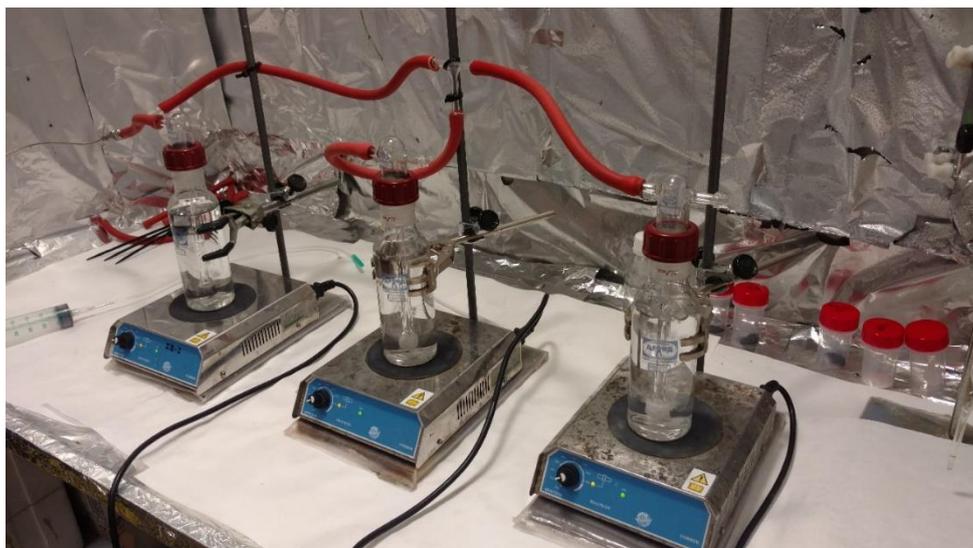
## **ANEXO III**

En este anexo se va a presentar un guion que puede ser utilizado para realizar una práctica de laboratorio con el equipo diseñado o simplemente puede ser usado como apoyo o documento informativo del equipo y su funcionamiento.

La tipografía y el carácter de esta guía se han cambiado a propósito para distinguir fácilmente este documento en la memoria. Ya que, lo que se expone en las siguientes hojas ya se ha desarrollado en los anteriores capítulos y pretende ser un anexo que pueda ser utilizado por sí solo para el manejo del equipo.

# REDUCCIÓN CATALÍTICA PARA LA ELIMINACIÓN DE BROMATOS

## GUION



## Índice

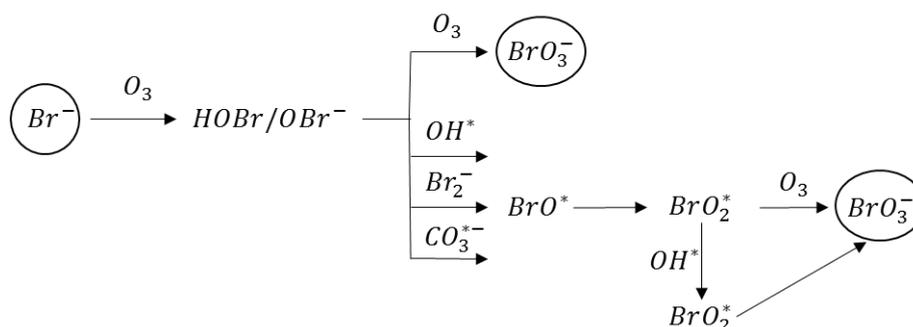
<b>1. OBJETIVOS</b> .....	71
<b>2. INTRODUCCIÓN TEÓRICA</b> .....	71
<b>3. MATERIAL</b> .....	73
<b>4. REACTIVOS</b> .....	73
<b>5. MONTAJE</b> .....	74
<b>6. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b> .....	73
6.1 Hidrogenación del agua. ....	74
6.2 Reacción de reducción. ....	75
6.3 Valoración de las muestras por el método Mohr. ....	75
6.4 Recuperación del catalizador.....	76
6.5 Gestión de residuos.....	76
<b>7. RESULTADOS</b> .....	77
<b>8. BIBLIOGRAFÍA</b> .....	77

## 1. OBJETIVOS

El objetivo de ésta práctica es estudiar la reacción catalítica de reducción de bromatos a bromuros con hidrógeno como agente reductor y empleando un catalizador de paladio soportado sobre alúmina. Por otro lado, se pretende mostrar al alumno las posibilidades de su uso en problemas reales de contaminación de aguas y cómo pueden ser utilizadas las técnicas de reducción catalítica.

## 2. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

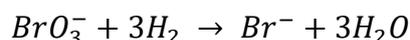
Los bromatos ( $\text{BrO}_3^-$ ), son un subproducto del tratamiento de desinfección con ozono o cloro en las estaciones depuradoras de aguas residuales y plantas potabilizadoras, cuyas aguas contienen iones bromuros ( $\text{Br}^-$ ). Las reacciones por las que se forman los bromatos a partir de los bromuros son:



*Figura 1. Resumen de las reacciones que producen bromatos.*

Los iones bromato se encuentran clasificados como posibles sustancias cancerígenas para el ser humano (Grupo 2B) y hay evidencias de sus efectos cancerígenos en animales. Por ello, la Organización Mundial de la Salud (OMS/WHO) y la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA) empezaron a regular estrictamente los niveles de bromatos en agua hasta un máximo de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  en aguas potables. Debido a esto, se han llevado a cabo muchas investigaciones buscando técnicas efectivas de descontaminación o eliminación de este contaminante.

Uno de estos tratamientos, es la reducción catalítica con hidrógeno. Este proceso es un método sencillo, respetuoso con el Medio Ambiente y eficaz, ya que el agua a tratar sólo tiene que ponerse en contacto con hidrógeno y un catalizador con una actividad catalítica elevada. La reacción general que tiene lugar es la siguiente:



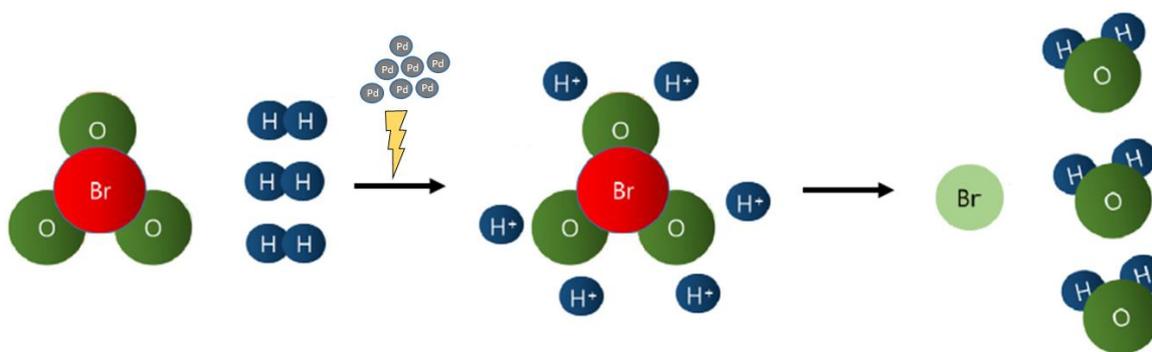


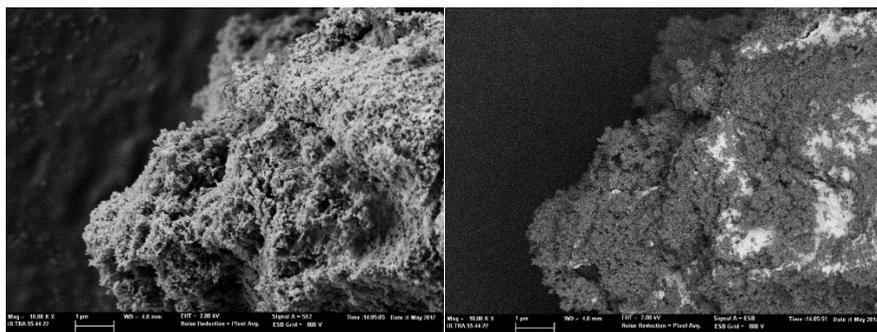
Figura 2. Esquema de la reacción de reducción.

Las ventajas que posee esta técnica sobre otros métodos de eliminación de bromatos son:

- No se forman subproductos que tengan que ser tratados o controlados durante la reacción.
- Las sustancias que se utilizan son inocuas para el medio ambiente.
- No se necesitan equipos costosos ni procedimientos especializados.
- Tiene un coste reducido por volumen de agua tratada.
- El catalizador puede ser recuperado y reutilizado.
- Tiene un alto rendimiento y es muy eficaz comparado con otros sistemas.

Sin embargo, para conseguir una elevada eficacia se debe utilizar un catalizador adecuado, ya que el hidrógeno a temperatura ambiente no es muy reactivo. Se han llevado a cabo diversos estudios investigando cuál es el catalizador que mejor funciona en la reacción y se ha comprobado que el paladio soportado sobre alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) es uno de los catalizadores más adecuados para esta reacción.

Por este motivo, en ésta práctica se va a utilizar un catalizador con un 7% de paladio sobre un soporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El catalizador ha sido previamente preparado por el método de impregnación húmeda, ya que mediante este procedimiento se consigue una alta dispersión de la fase activa (paladio). Para ello, se ha impregnado el soporte (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) con una disolución de nitrato de paladio (II) disuelto en agua. Posteriormente, se ha eliminado el disolvente por medio de un rotavapor. A continuación, se ha llevado a cabo la calcinación del catalizador mediante una rampa de temperatura de 5 horas hasta alcanzar los 500 °C. Por último, para activar el catalizador se ha llevado a un horno de reducción por el cual pasa una corriente de hidrógeno a una temperatura de 200 °C durante 5 horas. Después de este proceso, el catalizador está listo para usarse.



*Imagen FESEM del catalizador 7%Pd sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A la derecha, imagen retrodispersada donde resalta el paladio sobre la alúmina.*

### 3. MATERIAL

- Balanza
- Espátula
- Borboteador
- Placa agitadora
- Imán
- Jeringa 10-20 mL
- Probeta 250 mL
- Papel de filtro
- Erlenmeyer 250 mL
- Viales
- Bureta de 10 mL
- Vaso de precipitados de 10 mL
- Pipeta 5 mL
- Cuentagotas
- Propipeta

### 4. REACTIVOS

- Hidrógeno
- Agua Destilada
- Bromato potásico (KBrO<sub>3</sub>)
- Catalizador 7%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- Nitrato de Plata (AgNO<sub>3</sub>) 0,008M
- Dicromato de Potasio (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)

## 5. MONTAJE

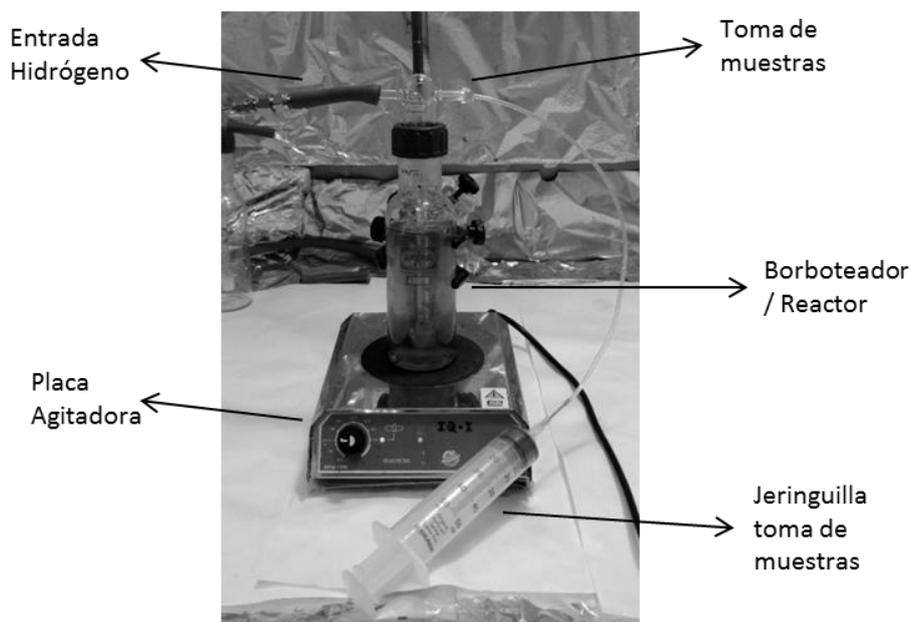


Figura 1. Montaje reactor reducción catalítica

## 6. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 6.1 HIDROGENACIÓN DEL AGUA.

Para llevar a cabo la reacción de reducción se debe hidrogenar previamente el agua a tratar.

Para ello, se conectará el hidrógeno a un borboteador (que hará la función de reactor), con un volumen de 250 mL y se hará pasar un flujo de hidrógeno de aproximadamente 250 mL/min, hidrogenando media hora, antes de la reacción.

### 6.2 REACCIÓN DE REDUCCIÓN.

Se llevarán a cabo 3 reacciones diferentes:

[BrO <sub>3</sub> ]	1000 ppm	[BrO <sub>3</sub> ]	750 ppm	[BrO <sub>3</sub> ]	500 ppm
Catalizador	0,2 g	Catalizador	0,2 g	Catalizador	0,2 g
Tiempo Reacción	120 min	Tiempo Reacción	120 min	Tiempo Reacción	120 min

Procedimiento:

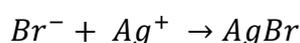
1. Pesar los gramos de bromato potásico necesarios para tener cada concentración de bromato especificadas en la tabla anterior en una disolución de 250 mL.
2. Pesar 0,2 gramos de catalizador 7%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
3. Conectar la agitación, añadir el bromato potásico y seguidamente el catalizador.
4. Abrir el flujo de hidrógeno para hidrogenar durante toda la reacción.
5. Empezar a medir el tiempo de reacción en ese mismo instante y sacar muestras de 5 mL a los 5, 15, 30, 60 y 120 minutos.

### 6.3 VALORACIÓN DE LAS MUESTRAS POR EL MÉTODO MOHR.

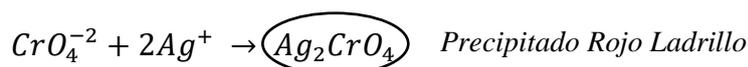
La técnica que se utilizará para cuantificar la concentración de bromatos será la volumetría de precipitación por el método de Mohr. El método de Mohr es un procedimiento directo por el que se puede determinar la concentración de iones cloruro y bromuro. Estos iones precipitan en forma de haluros de plata por la reacción con nitrato de plata.

Como indicador se utiliza el dicromato potásico ya que el anión cromato en forma de dicromato potásico adquiere un color amarillo pero al precipitar como cromato de plata da como resultado un color rojo ladrillo. Este momento se denomina punto de equivalencia e indica que se han consumido los iones cloruro o bromuro.

La reacción que tiene lugar:



Y en el punto final o punto de equivalencia:



Hay que tener en cuenta que para que la valoración se dé correctamente el pH debe estar en un rango entre 6,5 y 10,3 debido a que a pH ácidos el indicador se inhibe y a pH básicos el ion plata hidroliza, formándose el hidróxido de plata.

Procedimiento:

1. Preparar una bureta con AgNO<sub>3</sub> 0.08M
2. Verter en un vaso de precipitados un volumen de 5 mL de muestra.
3. Agregar 2 gotas de indicador K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.
4. Añadir poco a poco el valorante y agitar continuamente hasta llegar al punto de equivalencia.

#### 6.4 RECUPERACIÓN DEL CATALIZADOR.

Una vez finalizada la reacción se debe recuperar el catalizador. Para ello se filtra el agua del reactor mediante papel de filtro hasta que todo el catalizador haya sido separado.

#### 6.5 GESTIÓN DE RESIDUOS.

Se debe realizar una correcta gestión de los residuos valorando si conllevan algún riesgo y actuando en consecuencia.

### 7. RESULTADOS

Los resultados obtenidos se deben entregar en una memoria que contenga: Objetivos, introducción, resultados incluyendo los cálculos, discusión de dichos resultados y por último conclusiones. Dentro de la discusión se debe incluir lo siguiente:

#### 7.1 Mostrar los resultados obtenidos en una tabla.

Tiempo (min)	V <sub>valorante</sub> (ml)	[Br <sup>-</sup> ] (ppm)	Moles Br-	Rendimiento (%)
0				
5				
10				
15				
30				
60				
90				
120				

7.2 Representar la formación de bromuros en una gráfica del tipo [Br<sup>-</sup>] vs tiempo de reacción.

7.3 Representar el rendimiento de la reacción frente al tiempo transcurrido.

7.4 Discutir la cinética de la reacción catalítica evaluando para ello los parámetros más importantes.

7.5 ¿Qué repercusión hubiera tenido para el rendimiento de la reacción una menor cantidad de catalizador? ¿Y la misma cantidad de catalizador pero con una composición de paladio menor?

7.6 ¿Por qué se debe hidrogenar continuamente la reacción? ¿Qué hubiera ocurrido si la reacción se hubiera llevado a cabo solamente con el agua hidrogenada previamente?

7.7 ¿Qué parámetros se podrían modificar para mejorar la cinética de la reacción? ¿Por qué?

7.8 ¿A qué otros contaminantes similares se les podría aplicar un tratamiento de reducción catalítica? ¿Por qué?

7.9 Tras los resultados obtenidos, ¿crees que podría ser un método aplicable posteriormente a un tratamiento terciario en una estación depuradora? ¿Por qué?

## 8. BIBLIOGRAFÍA

Desarrollo, Fundación Ecológica Y. El agua, un recurso limitado. Sequía, desertificación y otros problemas. Madrid, Biblioteca Nueva, 2003.

Chen, H., Xu, Z., Wan, H., Zheng, J., Yin, D., & Zheng, S. (2010). Aqueous bromate reduction by catalytic hydrogenation over Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 96(3), 307-313.

Rovira González, L. (2012). Eliminación catalítica de nitratos y bromatos en aguas. Trabajo final de máster.

Valera Evaristo, A. (2016). Diseño de nuevos catalizadores con paladio para la eliminación de bromatos en agua. Trabajo fin de grado.

<http://ocw.um.es/ciencias/analisis-quimico/material-de-clase-1/tema-7.pdf>

[http://www.uv.es/tunon/Master\\_Ing\\_Bio/tema\\_6.pdf](http://www.uv.es/tunon/Master_Ing_Bio/tema_6.pdf)

Diseño de un equipo para determinar la actividad en la eliminación de bromatos de catalizadores de Pd

---



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA  
SUPERIOR INGENIEROS  
INDUSTRIALES VALENCIA

# Documento 2:

## PRESUPUESTO

Diseño de un equipo para determinar la actividad en la eliminación de bromatos de catalizadores de Pd

---

## ÍNDICE DEL PRESUPUESTO

1. Cuadro de precios unitarios.....	5
1.1 Cuadro de mano de obra .....	5
1.2 Cuadro de materiales .....	6
1.3 Cuadro de maquinaria .....	9
2. Cuadro de precios descompuestos .....	10
3. Cuadro de precios Nº1 .....	14
4. Presupuesto total .....	15
ANEXO .....	16
Anexo.1 Presupuesto montaje equipo.....	16
Anexo.2 Presupuesto por experiencia .....	17

Diseño de un equipo para determinar la actividad en la eliminación de bromatos de catalizadores de Pd

---

## **1. CUADRO DE PRECIOS UNITARIOS**

En este apartado se expone el precio de la mano de obra necesaria para la realización del proyecto, así como el precio de los materiales utilizados, tanto reactivos como cualquier material necesario para llevar a cabo el trabajo y por último, también se muestran los precios unitarios de la maquinaria utilizada.

### **1.1 CUADRO DE MANO DE OBRA**

Como mano de obra se considera las horas dedicadas por el ingeniero químico para la realización del Trabajo Fin de Grado. Se incluyen las horas utilizadas para la búsqueda de información, la preparación y caracterización de los catalizadores, los ensayos de reducción catalítica y la determinación de las muestras, el diseño del montaje en el laboratorio de prácticas, la redacción de la memoria y las reuniones periódicas con el cotutor y el tutor.

Nº	ud	Descripción	Importe		
			Precio (€/ud)	Cantidad	Subtotal (€)
1	h	Ingeniero Químico	15	300	4500
				<b>TOTAL:</b>	<b>4500,00</b>

### **1.2 CUADRO DE MATERIALES**

En este apartado se tienen en cuenta el precio de los reactivos utilizados, consultando las páginas y catálogos de las casas comerciales. También se han considerado todos los materiales que se han utilizado para la realización de éste proyecto.

No se han incluido los materiales auxiliares, aquellos materiales fungibles como espátulas, vasos de precipitados, pipetas y otros materiales de laboratorio. Éstos se han incluido como costes directos complementarios en las unidades de obra de los siguientes apartados.

Nº	ud	Descripción	Importe		
			Precio (€/ud)	Cantidad	Subtotal (€)
1	L	Hidrógeno de la casa Abelló Linde para las reacciones de validación realizadas en el ITQ. Botella de acero de 50L a una presión de 200 atm	0,021	420	8,82
2	L	Hidrógeno de la casa Praxair para las reacciones catalíticas de reducción realizadas para la comprobación del equipo. Botella de capacidad 1,76 m <sup>3</sup> con una presión de 200 atm	0,0347	375,2	13,02
3	L	Nitrógeno de la casa Abelló Linde utilizado para evacuar el hidrógeno que pueda estar presente en la atmosfera del reactor	0,015	3,12	0,05
4	L	Agua destilada utilizada para la preparación de catalizador, para realizar diluciones y para la limpieza de materiales.	0,45	8	3,60
5	L	Agua destilada utilizada en las reacciones y en la limpieza de los materiales del equipo	0,25	2,5	0,63
6	L	Agua mili-Q ultrapura utilizada en las reacciones de validación	2,6	4,778	12,42
7	L	Acetona proporcionada por SCHARLAU para la limpieza de materiales.	0,7	2,3	1,61
8	g	Alúmina Catalox, $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 99,5% de Sasol para el soporte del catalizador. En recipiente de 500 gramos	0,07	9,5163	0,67
9	g	Nitrato de paladio (II) dihidratado 99,9% de la empresa Sigma-Aldrich para la fabricación de catalizadores. Bote de 5g	80,4	1,4702	118,20
10	g	Bromato potásico 99,8% suministrado por Sigma-Aldrich para reducirlo a bromuro en la reacción. Bote de 100g	0,59	5,2047	3,07
11	g	Bromuro sódico 99,9% de Sigma-Aldrich para disoluciones patrón para el calibrado de la valoración. Recipiente de 100g	6,59	0,106	0,70
12	g	Nitrato de plata (AgNO <sub>3</sub> ) suministrado por Scharlau utilizado como valorante de las muestras y para la fabricación de un catalizador	3,059	4,2642	13,04

Diseño de un equipo para determinar la actividad en la eliminación de bromatos de catalizadores de Pd

13	g	Dicromato potásico ( $K_2Cr_2O_7$ ) de la casa comercial Sigma-Aldrich usado como indicador en las valoraciones. Bote de 100g	0,314	5	1,57
14	m	Parafilm para tapar el reactor de reducción	0,66	0,2	0,13
15	m	Papel de aluminio utilizado para tapar objetos depositados en estufas o almacenados y para evitar efecto electrostático en el reactor de reducción	0,05	0,5	0,03
16	m	Tubo de acero de 1/8 pulgadas para el montaje de la línea de hidrógeno	10,8	2,5	27,00
17	m	Cánula de 1/8 pulgadas para extraer muestras	3,21	0,4	1,28
18	m	Tubo flexible de goma para la conexión de la línea de hidrógeno con la entrada del reactor	1,6	0,3	0,48
19	ud	Válvula de macho cilíndrico Swagelok para abrir o cerrar el flujo de hidrógeno	77,24	1	77,24
20	ud	Válvula ajustable de aguja Swagelok para controlar el flujo de hidrógeno	135,79	1	135,79
21	ud	Válvula antirretorno de presión de tarado de 5 psi Swagelok instalada en la línea de hidrógeno	70,79	1	70,79
22	ud	Conector macho Swagelok de acero 1/8 pulgadas	7,9	1	7,90
23	ud	Unión recta Swagelok de acero inox 1/8 pulgadas	11,69	2	23,38
24	ud	Manoreductor de la casa comercial Praxair para controlar la presión que otorga la bala de hidrógeno	176,32	1	176,32
25	ud	Adaptador de tubo de acero de 8 octavos a conexión para tubo flexible	8,01	1	8,01
26	ud	Bote de plástico 30 ml	0,14	216	30,24
27	ud	Viales de vidrio con tapón de plástico con una capacidad de 7 ml	0,13	84	10,92
28	ud	Puntas de micropipeta X de precisión de 0,5 ml	0,04	72	2,88
29	ud	Papel de filtro para recuperar el catalizador utilizado en las reacciones realizadas con el equipo diseñado.	0,41	2	0,82
30	ud	Papel de filtro para recuperar el catalizador utilizado en las reacciones de validación	0,23	6	1,38
31	ud	Pipetas pasteur utilizadas para añadir pequeños volúmenes en las valoraciones	0,018	10	0,18
32	ud	Jeringa de 50 ml de la casa B.Braun para sacar muestra del reactor	0,67	2	1,34
33	ud	Jeringuilla de 5 ml para inyectar muestra en el cromatografo	0,062	2	0,12
34	ud	Aguja utilizada para la limpieza de la jeringuilla	0,13	2	0,26

Diseño de un equipo para determinar la actividad en la eliminación de bromatos de catalizadores de Pd

---

35	ud	Filtros de nylon de 0,2 $\mu\text{m}$ para evitar restos de catalizador en las muestras	1,2	20	24,00
36	ud	Máscara de gases tipo V con filtros de 0,2 micras de paso y válvula de escape microperforada utilizada para entrar a la sala de reactivos	29,3	1	29,30
37	ud	Máscara de sólidos 3M, sin válvula, utilizadas en labores de fabricación del catalizador	14,5	1	14,50
38	ud	Gafas de seguridad Honeywell	3,2	1	3,20
39	ud	Bata de laboratorio para evitar el contacto entre el investigador y cualquier sustancia química	18,76	1	18,76
40	ud	Guantes de nitrilo talla L de la marca XCEED. Caja de 250 guantes.	0,099	40	3,96
41	ud	Libreta ENRI utilizada en el laboratorio para realizar anotaciones	3,09	1	3,09
42	ud	Rotulador indeleble Staedtler Lumocolor para marcar y nombrar muestras.	2,12	1	2,12
				<b>TOTAL:</b>	<b>852,82</b>

### **1.3 CUADRO DE MAQUINARIA**

Para el cuadro de maquinaria se ha calculado la amortización de los equipos utilizados. Al ser considerada maquinaria, el plazo de amortización es de 10 años. Se ha considerado que cada equipo está disponible una media de 12 horas al día. Por tanto, se ha calculado su precio por hora para luego poder calcular el gasto que tiene cada máquina en el proyecto:

$$\text{Precio amortización} = \frac{\text{Precio equipo}}{10 \text{ años} * 365 \text{ días} * 8 \text{ horas/día}} = \text{euros/hora}$$

Para la caracterización del catalizador, los análisis por difracción de rayos x y por absorción/desorción de nitrógeno se han considerado por muestra analizada. El equipo de microscopía FESEM ha sido alquilado por horas según las tarifas que estipula la UPV.

Nº	ud	Descripción	Importe			
			Precio equipo (€)	Precio amortización (€/ud)	Cantidad	Subtotal (€)
1	h	Balanza analítica de precisión Ohaus Pioneer	720	0,016	2,5	0,041
2	h	Rotavapor Büchi R-144	1350	0,031	6,5	0,200
3	h	Estufa de laboratorio Selecta de 100°C	895	0,020	35	0,715
4	h	Horno de calcinación (mufla de laboratorio) Thermolab	2280	0,052	40	2,082
5	h	Horno de reducción Bronkhorst	830	0,019	21,6	0,409
6	h	Agitador de varilla IKA modelo RW 20	950	0,022	22	0,477
7	h	Placa agitadora SBS	90	0,002	20	0,041
8	h	Cromatógrafo Metrohm 883 Basic IC plus	25000	0,571	17,5	9,989
9	h	Equipo de filtración	250	0,006	0,5	0,003
10	h	Controlador de flujo	220	0,005	28	0,141
11	h	Microscopía electrónica de barrido FESEM, equipo ZEISS ULTRA 55	-	25	2	50,000
12	muestra	Difractómetro Phillips X'Pert ( Difracción rayos X en polvo)	-	22,100	6	132,600
13	muestra	Adsorción/Desorción de nitrógeno (Análisis área)	-	38,000	2	76,000
					<b>TOTAL:</b>	<b>272,698</b>

## 2. CUADRO DE PRECIOS DESCOMPUESTOS

En este apartado se van a presentar cuatro unidades de obra, necesarias para la realización del Trabajo Fin de Grado. En cada unidad de obra se contabilizan los costes directos complementarios con un porcentaje del 3%, estos costes representan el coste de los materiales de laboratorio de uso común (probetas, pipetas, vasos de precipitados, espátulas, matraces, etc.). Por otro lado, también en cada unidad de obra se han tenido en cuenta los costes indirectos complementarios, con un porcentaje del 3%. Los costes indirectos representan los costes indirectos de producción, como el coste de la mano de obra indirecta (el tiempo invertido por el cotutor y el tutor en explicar y debatir sobre el trabajo y los resultados) y los costes indirectos generales, que son costes relacionados con el periodo no necesario de realización del proyecto, como costes administrativos y financieros, como el tiempo invertido en la compra de los productos necesarios para llevar a cabo el proyecto.

Nº	Código	ud	Descripción	Cantidad	Precio (€/ud)	Subtotal (€)
<b>1. Fabricación de catalizadores</b>						
1.1 ud En esta unidad se agrupan los costes asociados a la síntesis de los catalizadores preparados. Se incluyen los reactivos empleados, materiales, equipos y mano de obra.						
M.8	g		Alúmina	9,5163	0,070	0,666
M.9	g		Nitrato de paladio (II) dihidratado	1,4702	80,400	118,204
M.12	g		Nitrato de plata	0,0172	3,059	0,053
M.4	L		Agua destilada	2,5	0,450	1,125
M.7	L		Acetona	1	0,700	0,700
M.27	ud		Viales de vidrio de 7 ml	8	0,130	1,040
M.26	ud		Botes de plástico de 30 ml	6	0,140	0,840
M.37	ud		Máscara de sólidos	0,5	14,500	7,250
M.38	ud		Gafas de seguridad	0,25	3,200	0,800
M.39	ud		Bata de laboratorio	0,25	18,760	4,690
M.40	ud		Guantes de nitrilo	15	0,099	1,485
M.42	ud		Rotulador indeleble	0,25	2,120	0,530
MQ.1	h		Balanza analítica	1,5	0,016	0,024
MQ.2	h		Rotavapor	6,5	0,031	0,202
MQ.3	h		Estufa de laboratorio	35	0,020	0,700
MQ.4	h		Horno de calcinación	40	0,052	2,080
MQ.5	h		Horno de reducción	21,6	0,019	0,410
MO.1	h		Ingeniero químico	60	15,000	900,000
	%		Costes directos complementarios	3	1040,799	31,224
	%		Costes indirectos	3	1072,023	32,161
				<b>Precio total por ud:</b>		<b>1104,18</b>

Diseño de un equipo para determinar la actividad en la eliminación de bromatos de catalizadores de Pd

---

Nº	Código	ud	Descripción	Cantidad	Precio (€/ud)	Subtotal (€)
<b>2. Caracterización de los catalizadores</b>						
2.1 ud En esta unidad se agrupan todos los costes asociados a la caracterización de los catalizadores preparados. Se incluyen los reactivos empleados, materiales, equipos y mano de obra.						
M.4	L		Agua destilada	1	0,450	0,450
M.7	L		Acetona	0,3	0,700	0,210
M.27	ud		Viales de vidrio de 7 ml	4	0,130	0,520
M.37	ud		Máscara de sólidos	0,5	14,500	7,250
M.38	ud		Gafas de seguridad	0,25	3,200	0,800
M.39	ud		Bata de laboratorio	0,25	18,760	4,690
M.40	ud		Guantes de nitrilo	5	0,099	0,495
M.42	ud		Rotulador indeleble	0,25	2,120	0,530
MQ.1	h		Balanza analítica	0,5	0,016	0,008
MQ.11	h		Microscopía electrónica de barrido (FESEM)	2	25	50
MQ.12	muestra		Difracción rayos X	6	22,1	132,6
MQ.13	muestra		Análisis microárea	2	38	76
	h		Ingeniero químico	20	15,000	300,000
	%		Costes directos complementarios	3	573,553	17,207
	%		Costes indirectos	3	590,760	17,723
				<b>Precio total por ud:</b>		<b>608,48</b>

Diseño de un equipo para determinar la actividad en la eliminación de bromatos de catalizadores de Pd

---

Nº	Código	ud	Descripción	Cantidad	Precio (€/ud)	Subtotal (€)
<b>3. Reacciones de validación</b>						
3.1 ud Se agrupan los gastos asociados a los ensayos de reducción catalítica que se han llevado para comprobar el método de reducción catalítica. Se incluyen los reactivos empleados, materiales, equipos y mano de obra. Se incluye también la calibración de la valoración por el método mohr.						
M.1		L	Hidrógeno	420	0,021	8,82
M.3		L	Nitrógeno	3,12	0,015	0,0468
M.6		L	Agua milli-Q	4,778	2,6	12,4228
M.4		L	Agua destilada	4,5	0,45	2,025
M.7		L	Acetona	1	0,700	0,7
M.11		g	Bromuro de sodio	0,106	6,59	0,69854
M.12		g	Nitrato de plata	4,247	3,059	12,991573
M.13		g	Dicromato potásico	5	0,314	1,57
M.27		ud	Viales de vidrio de 7 ml	72	0,130	9,36
M.26		ud	Botes de plástico de 30 ml	176	0,140	24,64
M.28		ud	Puntas para micropipeta	72	0,04	2,88
M.30		ud	Papel de filtro	6	0,23	1,38
M.31		ud	Pipetas Pasteur	10	0,018	0,18
M.32		ud	Jeringa de 50 ml	1	0,67	0,67
M.33		ud	Jeringuilla de 5 ml	2	0,062	0,124
M.34		ud	Aguja para jeringuilla	1	0,13	0,13
M.35		ud	Filtros nylon	20	1,2	24
M.36		ud	Máscara gases tipo V	1	29,300	29,3
M.38		ud	Gafas de seguridad	0,25	3,200	0,8
M.40		ud	Bata de laboratorio	0,25	18,760	4,69
M.42		ud	Guantes de nitrilo	10	0,099	0,99
MQ.1		h	Balanza analítica	0,5	0,016	0,008
MQ.6		h	Agitador de varilla	22	0,022	0,484
MQ.10		h	Flujómetro	28	0,005	0,14
MQ.9		h	Equipo filtración	0,5	0,006	0,003
MQ.8		h	Cromatógrafo	17,5	0,571	9,9925
M.42		ud	Rotulador indeleble	0,25	2,120	0,53
MO.1		h	Ingeniero químico	80	15,000	1200
		%	Costes directos complementarios	3	1349,576	40,487
		%	Costes indirectos	3	1390,063	41,702
				<b>Precio total por ud:</b>		<b>1431,76</b>

Diseño de un equipo para determinar la actividad en la eliminación de bromatos de catalizadores de Pd

---

Nº	Código	ud	Descripción	Cantidad	Precio (€/ud)	Subtotal (€)
<b>4. Reacciones de comprobación del equipo diseñado</b>						
4.1 ud Se agrupan los gastos asociados a los ensayos de reducción catalítica que se han llevado a cabo para comprobar y optimizar el equipo desarrollado. Se incluyen los reactivos empleados, materiales, equipos y mano de obra. Se incluye también el montaje necesario para realizar los ensayos.						
M.2	L		Hidrógeno	375,2	0,0347	13,01944
M.5	L		Agua destilada	2,5	0,25	0,625
M.12	g		Nitrato de plata	4,247	3,059	12,991573
M.13	g		Dicromato potásico	5	0,314	1,57
M.26	ud		Botes de plástico de 30 ml	34	0,140	4,76
M.29	ud		Papel de filtro	2	0,41	0,82
M.32	ud		Jeringa de 50 ml	1	0,67	0,67
M.33	ud		Aguja para jeringa	1	0,13	0,13
M.16	m		Tubo de acero de 1/8'	2,5	10,8	27
M.17	m		Cánula de 1/8'	0,4	3,21	1,284
M.18	m		Tubo flexible de goma	0,3	1,6	0,48
M.19	ud		Válvula de macho cilíndrico Swagelok	1	77,24	77,24
M.20	ud		Válvula ajustable de aguja Swagelok	1	135,79	135,79
M.21	ud		Válvula antirretorno de presión de tarado de 5 psi Swagelok	1	70,79	70,79
M.22	ud		Conector macho Swagelok de acero 1/8 pulgadas	1	7,9	7,9
M.23	ud		Unión recta Swagelok de acero inox 1/8 pulgadas	1	11,69	11,69
M.24	ud		Manoreductor	1	176,32	176,32
M.25	ud		Adaptador de tubo de acero de 8 octavos	1	8,01	8,01
M.38	ud		Gafas de seguridad	0,25	3,200	0,8
M.39	ud		Bata de laboratorio	0,25	18,760	4,69
M.40	ud		Guantes de nitrilo	10	0,099	0,99
M.42	ud		Rotulador indeleble	0,25	2,120	0,53
MQ.1	h		Placa agitadora	20	0,002	0,04
MO.1	h		Ingenierio químico	80	15,000	1200
	%		Costes directos complementarios	3	1758,140	52,744
	%		Costes indirectos	3	1810,884	54,327
				<b>Precio total por ud:</b>		<b>1865,21</b>

### **3. CUADRO DE PRECIOS Nº1**

Cuadro resumen de los precios descompuestos.

Nº	Descripción	Importe	
		Cifra (€)	Letra (€)
<b>1. Fabricación de catalizadores</b>			
1.1	ud. En esta unidad se agrupan los costes asociados a la síntesis de los catalizadores preparados. Se incluyen los reactivos empleados, materiales, equipos y mano de obra.	1104,18	Mil ciento cuatro con dieciocho céntimos
<b>2. Caracterización de catalizadores</b>			
2.1	ud. En esta unidad se agrupan todos los costes asociados a la caracterización de los catalizadores preparados. Se incluyen los reactivos empleados, materiales, equipos y mano de obra.	608,48	Seiscientos ocho con cuarenta y ocho céntimos
<b>3. Reacciones de validación</b>			
3.1	ud. Se agrupan los gastos asociados a los ensayos de reducción catalítica que se han llevado para comprobar el método de reducción catalítica. Se incluyen los reactivos empleados, materiales, equipos y mano de obra. Se incluye también la calibración de la valoración por el método mohr.	1431,76	Mil cuatrocientos treinta y uno con setenta y seis céntimos
<b>4. Reacciones de comprobación del equipo diseñado</b>			
4.1	ud. Se agrupan los gastos asociados a los ensayos de reducción catalítica que se han llevado a cabo para comprobar y optimizar el equipo desarrollado. Se incluyen los reactivos empleados, materiales, equipos y mano de obra. Se incluye también el montaje necesario para realizar los ensayos.	1865,21	Mil ochocientos sesenta y cinco con veintiún céntimos
<b>TOTAL:</b>		<b>5009,63</b>	<b>Cinco mil nueve con sesenta y tres céntimos</b>

## **4. PRESUPUESTO TOTAL**

En este apartado se expone la cuantía total del presente Trabajo Final de Grado. Para el presupuesto total se tiene que tener en cuenta el presupuesto de ejecución material, que es la suma de los costes de cada unidad de obra presentadas en el apartado anterior. Así mismo, se tiene que aplicar el porcentaje de los gastos generales que es el 15% del presupuesto de ejecución material, donde se incluyen gastos como la electricidad, agua, mantenimiento y reparación de los equipos utilizados. Al presupuesto de ejecución se le suman los gastos generales y a esto se le denomina presupuesto de ejecución por contrata y una vez aplicado el IVA (21%) a éste, se tiene el presupuesto total.

<b>Descripción</b>	<b>Subtotal (€)</b>	<b>Importe(€)</b>
Fabricación catalizadores	1104,18	
Caracterización catalizadores	608,48	
Reacciones de validación	1431,76	
Reacciones de comprobación	1865,21	
<b>Presupuesto de ejecución material (PEM)</b>	<b>5009,63</b>	
Gastos generales 15% (GG)	751,44	
<b>Presupuesto de ejecución por contrata (PEC)</b>	<b>5761,07</b>	
IVA (21%)	1209,83	
<b>Presupuesto total (PEC+IVA)</b>		<b>6970,90</b>

El presupuesto de ejecución material asciende a la cantidad de **CINCO MIL NUEVE EUROS CON SESENTA Y TRES CÉNTIMOS**.

El presupuesto de ejecución por contrata asciende a la cantidad de **CINCO MIL SETECIENTOS SESENTA Y UNO CON SIETE CÉNTIMOS**.

El presupuesto total del Trabajo de Fin de Grado asciende a la cantidad de **SEIS MIL NOVECIENTOS SETENTA EUROS CON NOVENTA CÉNTIMOS**.

## ANEXO

En el presente anexo se expone el gasto que supondría montar desde cero el equipo que se ha diseñado en este Trabajo Fin de Grado. Además se presupuesta lo que costaría por alumno la realización de una hipotética práctica de laboratorio.

### ANEXO.1 PRESUPUESTO MONTAJE EQUIPO

En el siguiente presupuesto, se han incluido los materiales así como la mano de obra el montaje del equipo. No se incluyen los reactivos necesarios para llevar a cabo la reacción de reducción, pero sí los reactivos necesarios para valorar por el método Mohr. Se ha considerado el coste en el caso de que se tuviera que comprar todo nuevo, para tener una idea completa de cuanto sería el precio del equipo si no se dispone de ningún material de laboratorio. En un supuesto caso, se podría realizar un estudio económico de la amortización del equipo, lo que daría información acerca de la rentabilidad de éste.

ud	Descripción	Cantidad	Precio (€/ud)	Subtotal (€)
<b>Presupuesto del equipo</b>				
ud	Borboteador de 250 ml con placa porosa marca AFORA	1	42,85	42,85
ud	Placa agitadora SBS	1	90	90
ud	Agitador magnético	1	5	5
ud	Vaso de precipitados de 50 ml	1	2,5	2,5
ud	Bureta de 10 ml	1	15,8	15,8
ud	Soporte pie	1	30,9	30,9
ud	Pinza para sujeción en soporte	1	7,3	7,3
ud	Pipeta graduada de 5 ml	1	4,5	4,5
ud	Pera de goma	1	12,95	12,95
ud	Nitrato de plata (AgNO <sub>3</sub> ) suministrado por Scharlau. Bote de 50g	1	152,95	152,950
ud	Dicromato potásico (K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) de la casa comercial Sigma-Aldrich. Bote de 100g	1	31,4	31,400
ud	Jeringuilla de 50 ml	1	0,67	0,670
ud	Aguja para jeringuilla	1	0,13	0,130
ud	Tubo de acero de 1/8'	1	10,8	10,800

Diseño de un equipo para determinar la actividad en la eliminación de bromatos de catalizadores de Pd

ud	Cánula de 1/8'	1	3,21	3,210
ud	Tubo flexible de goma	1	1,6	1,600
ud	Válvula de macho cilíndrico Swagelok	1	77,24	77,240
ud	Válvula ajustable de aguja Swagelok	1	135,79	135,790
ud	Válvula antirretorno de presión de tarado de 5 psi Swagelok	1	70,79	70,790
ud	Conector macho Swagelok de acero 1/8 pulgadas	1	7,9	7,900
ud	Unión recta Swagelok de acero inox 1/8 pulgadas	1	11,69	11,690
ud	Manoreductor	1	176,32	176,320
ud	Adaptador de tubo de acero de 8 octavos	1	8,01	8,010
h	Ingeniero químico	5	15	75,000
			<b>PRECIO TOTAL:</b>	<b>975,30</b>

### ANEXO.2 PRESUPUESTO POR EXPERIENCIA

En el presupuesto se han incluido los materiales y reactivos necesarios, así como la mano de obra para la experiencia. Además, los equipos como el manómetro, válvulas y tuberías, se han calculado como precio por hora teniendo en cuenta la amortización a un plazo de 5 años.

Nº	ud	Descripción	Cantidad	Precio (€/ud)	Subtotal (€)
<b>Presupuesto por alumno de la práctica de laboratorio</b>					
1. Precio del catalizador utilizado para realizar la experiencia					
Precios descompuestos	g	Alúmina	2	0,070	0,140
	g	Nitrato de paladio (II) dihidratado	0,377	80,400	30,311
	L	Agua destilada	0,5	0,450	0,225
	ud	Máscara de sólidos	0,1	14,500	1,450
	ud	Bata de laboratorio	0,1	18,760	1,876
	ud	Guantes de nitrilo	4	0,099	0,396
	h	Balanza analítica	0,5	0,016	0,008
	h	Rotavapor	2,5	0,031	0,078
	h	Estufa de laboratorio	5	0,020	0,100
	h	Horno de calcinación	10	0,052	0,520
	h	Horno de reducción	5,5	0,019	0,105
	h	Ingeniero químico	15	15,000	225,000
				<b>TOTAL:</b>	260,208
g	Catalizador 7%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2	130,104	26,0208	
2. Reacción de reducción catalítica					
Precios	L	Hidrógeno	39	0,0347	1,353
	L	Agua destilada	0,3	0,25	0,075
	g	Nitrato de plata	0,064	3,059	0,196
	g	Dicromato potásico	0,1	0,314	0,031
	ud	Papel de filtro	0,5	0,41	0,205
	ud	Jeringuilla de 50 ml	0,5	0,67	0,335

Diseño de un equipo para determinar la actividad en la eliminación de bromatos de catalizadores de Pd

ud	Aguja para jeringuilla	0,5	0,13	0,065
h	Tubo de acero de 1/8'	2,5	0,0018	0,005
h	Cánula de 1/8'	2,5	0,00008	0,000
h	Tubo flexible de goma	2,5	0,000032	0,000
h	Válvula de macho cilíndrico Swagelok	2,5	0,0053	0,013
h	Válvula ajustable de aguja Swagelok	2,5	0,0093	0,023
h	Válvula antirretorno de presión de tarado de 5 psi Swagelok	2,5	0,0048	0,012
h	Conector macho Swagelok de acero 1/8 pulgadas	2,5	0,000541	0,001
h	Unión recta Swagelok de acero inox 1/8 pulgadas	2,5	0,0008	0,002
h	Manoreductor	2,5	0,012	0,030
h	Adaptador de tubo de acero de 8 octavos	2,5	0,00054	0,001
ud	Bata de laboratorio	0,25	18,760	4,690
ud	Guantes de nitrilo	4	0,099	0,396
ud	Placa agitadora	2,5	0,002	0,005
			<b>TOTAL:</b>	7,439
g	Ensayo reacción	1	7,439	7,439
%	Costes directos complementarios	3	33,460	1,004
%	Costes indirectos	3	34,464	1,034
			<b>PRECIO TOTAL POR ALUMNO:</b>	<b>35,498</b>

Diseño de un equipo para determinar la actividad en la eliminación de bromatos de catalizadores de Pd

---