

ANEXOS

ANEXO A. TRATAMIENTOS DE ELIMINACIÓN DE NITRATOS EN CORRIENTES ACUOSAS.

Se desarrollan en este anexo, diferentes tratamientos de eliminación de nitratos en corrientes acuosas, presentando las ventajas y desventajas que estos presentan.

Los métodos de eliminación se dividen en tres grandes grupos:

- Tratamientos físico-químicos
- Tratamientos biológicos
- Tratamientos catalíticos

A.1 TRATAMIENTOS FÍSICO-QUÍMICOS

Intercambio Iónico

El intercambio de ión es un proceso rápido y reversible en el cual los iones indeseados presentes en el agua son reemplazados por otro tipo de iones que despiende una resina de intercambio de iones. Los iones de los que nos queremos deshacer, son tomados por la resina que debe ser regenerada periódicamente para restaurarla a su forma iónica original. (Un ión es un átomo o grupo de átomos con una carga eléctrica. Los iones con carga positiva se llaman cationes y son generalmente metales, los iones con carga negativa se llaman aniones y son generalmente no metales).

Generalmente, los iones que se encuentran en las aguas son los cationes: calcio (Ca²⁺), magnesio (Mg²⁺), sodio (Na⁺), potasio (K⁺) y hierro (Fe²⁺); y los aniones: cloruro (Cl⁻), bicarbonato (HCO₃⁻), nitrato (NO₃⁻), carbonato (CO₃²⁻) y sulfato (SO₄²⁻).

Existen dos tipos básicos de resinas: de intercambio catiónico y de intercambio aniónico. Las resinas de intercambio de cationes emiten iones hidrógeno (H⁺) u otros iones como intercambio por cationes presentes en el agua. Las resinas de intercambio de aniones despiden iones hidróxido (OH⁻) u otros iones de cargas negativas en intercambio por los aniones que están presentes en el agua.

Las resinas de Intercambio de iones modernas se preparan con polímeros sintéticos, estas resinas se utilizan de tres maneras diferentes para el tratamiento del agua:

- resinas de intercambio catiónicas: se emplean para suavizar el agua por intercambio de bases.
- resinas de intercambio aniónicas: se pueden utilizar para la eliminación de nitratos.

- Combinaciones de resinas de intercambios de cationes y aniones: se utilizan para eliminar todas las impurezas iónicas presentes mediante un proceso conocido como desionización.

El método de operación más frecuente es el proceso de columna de relleno, constando este método de una serie de procesos intermitentes que incrementan la eficacia de las resina, estableciendo condiciones favorables para la fuerza impulsora de la transferencia de materia, dada por la diferencia de concentraciones.

La cuantificación del equilibrio de intercambio iónico puede tratarse de distintas formas, aunque normalmente se hace por analogía con una reacción química o con un fenómeno de exclusión de membrana. Si el equilibrio se trata como una simple reacción química, la ley fundamental de acción de masa puede utilizarse para describir la distribución de iones entre la fase resina y la fase disolución:



Siendo A, el ión que se quiere eliminar y B el ión que aporta la resina.

Las resinas comunes, no selectivas, que se utilizan habitualmente para la eliminación de nitratos son las resinas de intercambio de iones fuertemente alcalinas, ya que tienen una marcada afinidad para los nitratos y son fácilmente regeneradas con sal común. Todos los aniones que se encuentran en el agua potable tienen afinidades variadas a la resina, así que consumen cantidades variadas de la capacidad de la resina.

La cantidad de algún ión en particular que detiene la resina es proporcional a su afinidad para otros iones en el agua de alimentación y a su concentración relativa con respecto a otros iones.

Se han sintetizado una gran cantidad de resinas selectivas a los nitratos, pero solamente se disponen de dos de ellas a nivel comercial, las de tipo tributilamina y trietilamina. Aunque tanto las resinas tipo tributilamina y trietilamina se encuentran aprobadas por la mayoría de los países europeos para aplicaciones en el agua potable, no están aprobadas por la Administración de Alimentos y Fármacos de los Estados Unidos (FDA).

Los sistemas de intercambio de iones que eliminan los nitratos pueden eliminar más del 90% de los nitratos presentes. El proceso utiliza una resina de intercambio de aniones fuertemente alcalina, que se puede regenerar con sal común. El ion cloruro (Cl⁻) de la molécula de sal es utilizada por el sitio de intercambio aniónico; el ion sodio (Na⁺) pasa por el lecho de resina y no afecta el proceso.

Las resinas aniónicas en la forma de cloruro eliminan no solamente los nitratos, sino también los sulfatos y la alcalinidad. La eliminación de la alcalinidad puede conducir a una reducción en el pH del agua producto. Para minimizar este efecto y para restaurar la capacidad de amortiguamiento del agua, se puede agregar sosa comercial (Na₂CO₃) al tanque de salmuera, lo que convertirá una porción de la resina a forma de bicarbonato durante la regeneración.

En las resinas comunes, cuando los sulfatos son relativamente bajos, los nitratos toman la mayor parte de la capacidad de la resina, más o menos al mismo grado que lo hacen las resinas selectivas a los nitratos. En consecuencia, la mayor capacidad total de las resinas comunes ofrece capacidades de operación significativamente superiores, excepto donde hay sulfatos presentes en grandes cantidades.

Osmosis inversa

La Osmosis Inversa consiste en separar un componente de otro en una solución, mediante las fuerzas ejercidas sobre una membrana semi-permeable. Su nombre proviene de "osmosis", el fenómeno natural por el cual se proveen de agua las células vegetales y animales para mantener la vida.

En el caso de la Osmosis, el solvente (no el soluto) pasa espontáneamente de una solución menos concentrada a otra más concentrada, a través de una membrana semipermeable. Entre ambas soluciones existe una diferencia de energía, originada en la diferencia de concentraciones. El solvente pasará en el sentido indicado hasta alcanzar el equilibrio. Si se agrega a la solución más concentrada, energía en forma de presión, el flujo de solvente se detendrá cuando la presión aplicada sea igual a la presión Osmótica Aparente entre las 2 soluciones. Esta presión Osmótica Aparente es una medida de la diferencia de energía potencial entre ambas soluciones. Si se aplica una presión mayor a la solución más concentrada, el solvente comenzará a fluir en el sentido inverso. Se trata de la Osmosis Inversa. El flujo de solvente es una función de la presión aplicada, de la presión osmótica aparente y del área de la membrana presurizada.

Los componentes básicos de una instalación típica de osmosis inversa consisten en un tubo de presión conteniendo la membrana, aunque normalmente se utilizan varios de estos tubos, ordenados en serie o paralelo. Una bomba suministra en forma continua el fluido a tratar a los tubos de presión, y, además, es la encargada en la práctica de suministrar la presión necesaria para producir el proceso. Una válvula reguladora en la corriente de concentrado, es la encargada de controlar la misma dentro de los elementos (se denominan así a las membranas convenientemente dispuestas).

Hoy en día, hay 3 configuraciones posibles de la membrana: el elemento tubular, el elemento espiral y el elemento de fibras huecas. Más del 60% de los sistemas instalados en el mundo trabajan con elementos en espiral debido a 2 ventajas apreciables:

- Buena relación área de membrana/volumen del elemento.
- Diseño que le permite ser usado sin dificultades de operación en la mayoría de las aplicaciones, ya que admite un fluido con una turbiedad más de 3 veces mayor que los elementos de fibra hueca

Este elemento fue desarrollado a mediados de la década del 60, bajo contrato de la oficina de aguas salinas. En la actualidad estos elementos se fabrican con membranas de acetato de celulosa o poliamidas y con distinto grados de rechazo y producción.

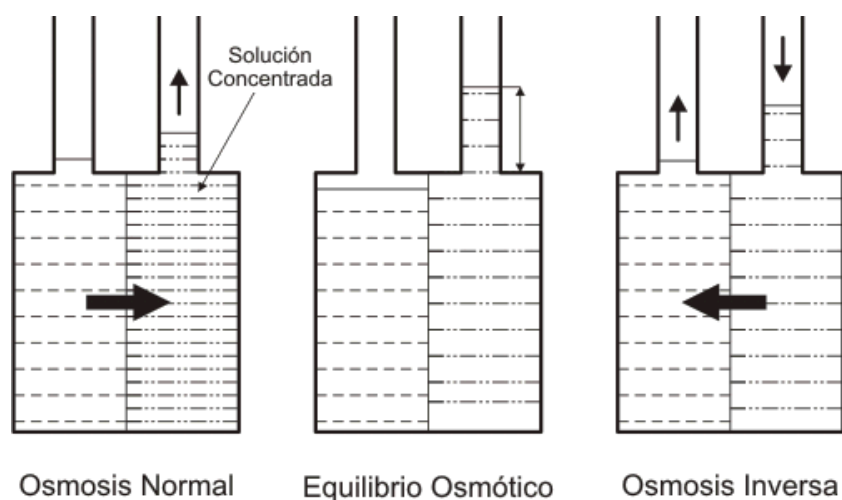


Figura A.1. Principios de las Osmosis Normal e Inversa.

A partir de 1970, esta técnica comenzó a ser competitiva, y en muchos casos superior a algunos de los procesos y operaciones unitarios usados en concentración, separación y purificación de fluidos. Hay razones para justificar esta creciente supremacía, ya que la osmosis inversa reúne características de excepción, como:

- Permite remover la mayoría de los sólidos (inorgánicos u orgánicos) disueltos en el agua (hasta el 99%).
- Remueve los materiales suspendidos y microorganismos.
- Realiza el proceso de purificación en una sola etapa y en forma continua.
- Es una tecnología extremadamente simple, que no requiere de mucho mantenimiento y puede operarse con personal no especializado.
- El proceso se realiza sin cambio de fase, con el consiguiente ahorro de energía.

- Es modular y necesita poco espacio, lo que le confiere una versatilidad excepcional en cuanto al tamaño de las plantas: desde 1 m³/día, a 1.000.000 m³/día.

La osmosis inversa puede aplicarse en un campo muy vasto y entre sus diversos usos podemos mencionar:

- Abastecimiento de aguas para usos industriales y consumo de poblaciones.
- Tratamiento de efluentes municipales e industriales para el control de la contaminación y/o recuperación de compuestos valiosos reutilizables.
- En la industria de la alimentación, para la concentración de alimentos (jugo de frutas, tomate, leche, etc.).
- En la industria farmacéutica, para la separación de proteínas, eliminación de virus, etc.

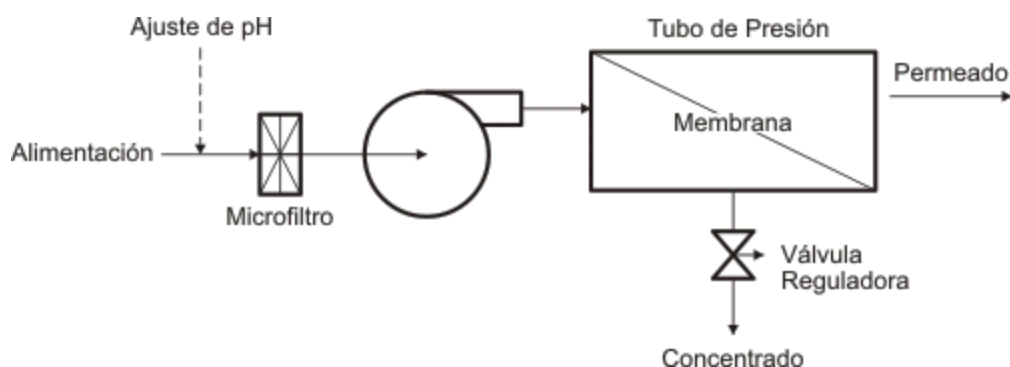


Figura A.2 Esquema de un sistema de Osmosis Inversa.

Electrodialisis

La electrodialisis es un proceso de difusión selectiva a través de una membrana (diálisis), que se logra estableciendo una diferencia de potencial eléctrico entre electrodos situados a ambos lados de la membrana.

Si un líquido rico en iones es sometido a un campo eléctrico por medio de dos electrodos entre los que se aplica una diferencia de potencial continuo, los cationes se desplazan hacia el electrodo negativo y los aniones se dirigen hacia el electrodo positivo.

Los cationes y los aniones emigran a través de las membranas, y los líquidos y las moléculas no ionizables quedan retenidos.

En una célula de Electrodialisis, que se desee mantener en correcto funcionamiento, la salinidad no se puede reducir en más de un 50% aproximadamente. Por ello, la mayor parte de los aparatos están constituidos por varias etapas en serie donde la reducción de salinidad deseada se alcanza en escalones sucesivos.

La Electrodialisis es ventajosa especialmente cuando la reducción deseada de salinidad no es muy fuerte. Pueden tratarse fácilmente por Electrodialisis para producir agua potable, aguas salobres cuya salinidad no sea superior a 3 g/l, aunque se han realizado ya algunos intentos de desalinización del agua de mar. En estos casos ha sido preciso multiplicar las etapas y admitir consumos de energía elevados, del orden de 40 kw/h por m³ producido, necesarios para limitar los gastos de instalación.

Los sistemas de electrodialisis y de inversión de electrodialisis requieren grandes cantidades de energía para producir la corriente constante que impulsa la purificación y bombea el agua a través del sistema. Por éste y otros motivos, estas opciones no se usan mucho en instalaciones de tratamiento de agua de gran escala. Por el contrario, éstas se utilizan con mayor frecuencia en aplicaciones médicas y de laboratorio que necesitan agua ultrapurificada. Un ejemplo de un sistema de ED se muestra en la Figura A.3:

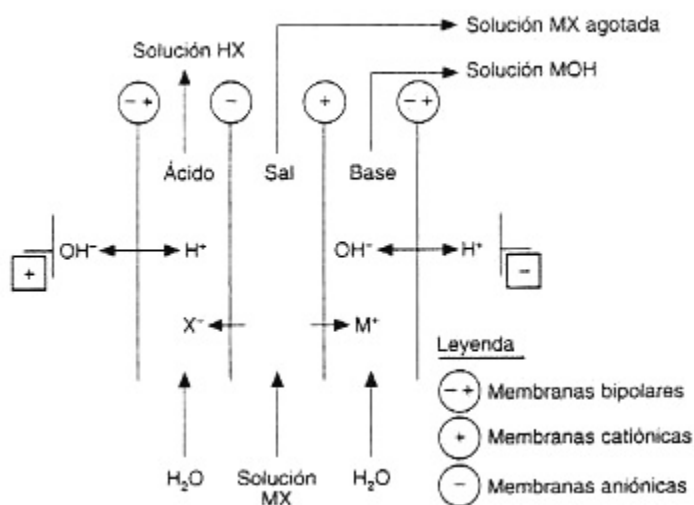


Fig. A.3. Celda bipolar de triple compartimiento de ED para conversión de sal en ácido y base. (Mani, Chianda y Byszewski, 1988).

A.2 TRATAMIENTOS BIOLÓGICOS

Existen dos tipos de tratamiento biológico por desnitrificación:

Desnitrificación heterótrofa

En el tratamiento biológico para la eliminación de nitratos se aplica un proceso de desnitrificación, en donde los nitratos son transformados a nitrógeno molecular que pasará de la fase líquida a la atmósfera. En este caso se trata de un proceso anóxico, es decir, los microorganismos que intervienen en esta etapa (bacterias heterótrofas facultativas) no necesitan consumir oxígeno, los niveles de oxígeno disuelto en este tipo de procesos se mantienen por debajo de las 0.5 ppm.

En la etapa de desnitrificación se produce también un consumo de materia orgánica (simbolizada en la ecuación como CH₃OH). Si esta materia orgánica contiene nitrógeno, el resultado será un incremento del nitrógeno amoniacal.



La desnitrificación se produce, como ya se ha comentado, por la acción de bacterias heterótrofas facultativas, que en ambiente anóxico son capaces de utilizar el oxígeno de los nitratos para oxidar carbón y producir CO₂, pero como el carbón se había oxidado en una etapa anterior para convertir el nitrógeno orgánico en amoníaco; por lo tanto, al no tener carbón disponible, es necesario aportar un compuesto carbonoso muy fácilmente y rápidamente metabolizable. Se suele utilizar metanol.

Las principales bacterias heterótrofas que intervienen en el proceso de desnitrificación son: *Pseudomonas*, *Paracoccus*, *Alcaligenes*, *Thiobacillus*, *Bacillus*, *Aerobacter*, *Alcalibacter*, *Flavobacterium*, *Spirillum* ...etc. Todas ellas usan un sustrato orgánico como fuente de carbono y energía.

En el proceso de desnitrificación existe además la posibilidad de acumulación de intermediarios (NO₂⁻, N₂O, NO) debido al tipo y concentración del sustrato empleado o a las condiciones de operación (temperatura, pH, tiempo de residencia hidráulico, tiempo de retención celular). En base a esto, para que la transformación culmine en N₂, deberán controlarse las condiciones ambientales como el nivel de O₂ disuelto, la fuente de carbono orgánico, la concentración de nitratos, la relación C/N, la disponibilidad de fósforo, pH, temperatura y posible presencia de tóxicos. (Cervantes et al., 1999; Moratalla, 1997).

Las condiciones de operación más adecuadas son:

- Ambiente anóxico, lo que significa concentración nula de oxígeno y tendencia a la oxidación. Tendremos una concentración casi nula de oxígeno disuelto y un potencial redox alto, causado por la acción de las bacterias heterótrofas facultativas.
- pH entre 6,5 a 8, con diferentes valores óptimos dependiendo de las distintas poblaciones bacterianas posibles.
- Relación DBO/N de 4 a 5. Además, la DBO debe ser muy fácilmente metabolizable.
- Temperatura. Óptima: 30-40 ° C.
- Oxígeno. Su presencia la inhibe.
- Relación C/N. Este parámetro es fundamental y varía en función de la fuente de carbono (DQO/N de 2-3, aprox.).

La desnitrificación heterótrofa es ampliamente aplicada por su alta eficiencia y bajo costo. La tasa de desnitrificación heterótrofica es alta, permitiendo el uso de reactores de poco volumen y bajos costes. Sin embargo, el carbón residual de este proceso causa diversos problemas para el tratamiento de aguas potables.

Desnitrificación autótrofa

Algunas bacterias desnitrificantes son quimiolitautótrofas y pueden oxidar compuestos inorgánicos de azufre como sulfhídrico, azufre elemental, tiosulfato o sulfito anaeróbicamente a expensas de la reducción del nitrato. Entre ellas, autótrofos obligados que crezcan a pHs neutros tan solo se conocen dos: *Thiobacillus denitrificans* y *Thiomicrospira denitrificans*.

Las ventajas de este proceso respecto a la heterótrofa son varias. Para el tratamiento de aguas residuales, evita tener que añadir materia orgánica, reduciéndose así los costes, y para tratamiento de aguas potables, evita carbono residual en el efluente, ya que reduce el riesgo de sobrecrecimiento en los sistemas a tratar y de desinfección de la zona por los productos producidos debido a que los organismos autótrofos crecen más despacio y producen menos biomasa, con la consiguiente formación de menos productos celulares. Además los organismos autótrofos están mejor adaptados para el tratamiento de aguas subterráneas porque crecen a bajas concentraciones de compuestos orgánicos biodegradables. También posee un gran interés comercial y desde el punto de vista de la biotecnología ambiental puesto que es uno de los pocos ejemplos en los que puede oxidarse biológicamente compuestos reducidos del azufre (sulfoxidación) en ausencia de oxígeno elemental. Pero la principal ventaja de este proceso es la aparición de la desnitrificación acoplada a la oxidación de compuestos reducidos del azufre, combinando la eliminación simultánea de dos tipos de contaminantes, los nitratos y los compuestos reducidos del azufre, teniendo así gran interés por sus aplicaciones biotecnológicas.

Otra clasificación se puede realizar teniendo en cuenta el tipo de cultivo en el que se lleva a cabo la desnitrificación:

- La desnitrificación con cultivos en suspensión: se suele llevar a cabo en sistemas de fangos activados de flujo en pistón. Las bacterias anaerobias obtienen la energía para el crecimiento a partir de la conversión de nitrato en nitrógeno gas, pero necesitan una fuente de carbono para la síntesis celular. Es necesario disponer de una fuente externa de carbono ya que los efluentes nitrificados suelen presentar concentraciones bajas de materia carbonosa. En algunos sistemas se emplea el agua residual cruda como fuente.
- La desnitrificación con cultivo fijo: se lleva a cabo en un reactor en columna que contiene piedras o alguno de los diversos materiales sintéticos sobre los que crecen las bacterias. El arrastre de sólidos con el efluente produce un efecto de purga de aquéllos. Al igual que sucedía con la desnitrificación de cultivos en suspensión, también suele ser necesaria alguna fuente externa de carbono. La mayoría de las aplicaciones de este proceso adoptan el sistema de flujo descendente, aunque también se emplean técnicas de lecho expandido.
-

Las principales ventajas del proceso de desnitrificación son:

- Elevado rendimiento potencial de eliminación.
- Alta estabilidad y fiabilidad del proceso.
- Relativa facilidad de control del proceso.
- Reducidas necesidades de espacio.
- Coste moderado.
- Reducción del consumo de Oxígeno.
- No consumo de metanol.
- Reducción del consumo de alcalinidad.
- Mejor decantabilidad de los fangos.

A.3 TRATAMIENTOS CATALÍTICOS

En la Figura A.4 se muestra el esquema de reacción para la desnitrificación del nitrato mediante la reducción selectiva catalítica. El proceso se lleva a cabo en dos etapas. En la primera, se reduce el nitrato a nitrito y en la segunda se reduce el nitrito a nitrógeno gaseoso (producto deseado) y amonio (producto no deseado). Por tanto, el objetivo que se persigue es favorecer la formación de nitrógeno gas.

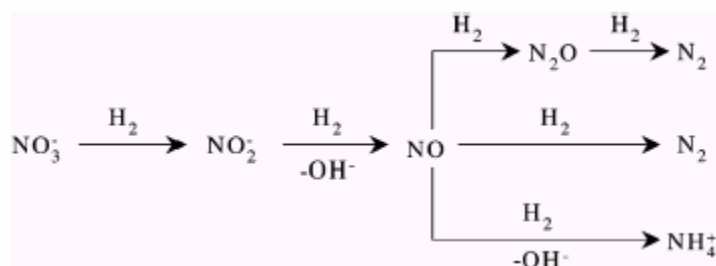


Fig. A.4. Reacción de desnitrificación catalítica del nitrato

La cantidad de nitrógeno gas formada se calcula mediante un balance de masa:

Nitrógeno formado= (nitrato inicial-nitrato residual-nitrito formado-amonio formado)/2 *concentraciones expresadas en moles/litro

Este proceso se aplica principalmente a desechos industriales con altas concentraciones de nitrato. Como agente reductor se utiliza el hidrógeno gas, pudiéndose utilizar también otros gases como ácido fórmico, hidrocarburos o combinaciones de los mismos. El ácido fórmico presenta la ventaja de que sirve también como tampón en la disolución para regular el pH.

Diversas investigaciones llevadas a cabo en los últimos años han llegado a la conclusión que para la reducción catalítica de nitratos los catalizadores bimetálicos son más efectivos que los monometálicos. Los catalizadores más efectivos que se han probado están formados por (**Ref. Epron et Al**): o un metal noble: Pd, Pt, Ru, Rh, Ir. La principal función del metal noble es regenerar el catalizador por quimisorción del hidrogeno. El metal noble por sí solo no presenta actividad en la reducción de nitratos, pero es efectivo en la eliminación de nitritos o metal no noble: Cu, Ni, Fe, Sn In. El metal no noble es el responsable de la reducción del nitrato por reacción redox.

Estos catalizadores están soportados en distintos soportes, como por ejemplo carbón activo, óxido metálico, material nanocarbonoso (espumas, monolitos.. etc.), alúmina, etc.

A.4 COMPARACIÓN DE TRATAMIENTOS: VENTAJAS E INCONVENIENTES

A continuación se muestra un resumen con las ventajas e inconvenientes de los tratamientos anteriores:

	<i>Intercambio iónico</i>	<i>Ósmosis inversa</i>	<i>Desnitrificación biológica</i>	<i>Reducción catalítica</i>
<i>Nitrato</i>	Absorbidos y concentrados	Concentrados	Transformados en N ₂	Transformados en N ₂
<i>Residuo</i>	Salmuera	Salmuera	Fango bacteriológico	Ninguno
<i>Aditivos químicos</i>	NaCl	H ₂ SO ₄ + base	EtOH + H ₂ SO ₄	H ₂
<i>% eficiencia en agua purificada</i>	95-98%	75-80%	98%	98-100%
<i>Flexibilidad de operación</i>	Media	Media	Baja	Alta
<i>Consumo de energía</i>	Bajo	Alto	Media	Bajo
<i>Tipo de operación</i>	Regeneración periódica	Continuo	Continuo	Continuo
<i>Sensibilidad a la desactivación</i>	Media	Alta	Alta	Media
<i>Selectividad</i>	Baja	Baja	Alta	Alta
<i>Coste</i>	Medio	Alto	Alto	Bajo

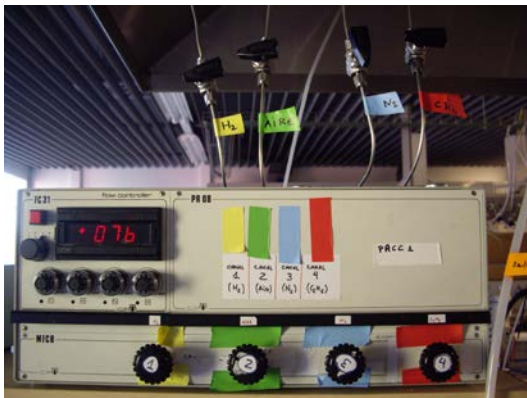
BIBLIOGRAFÍA

- Tratamiento de aguas residuales. R.S. Rawalho. Ed. Reverté, S.A. 1993 Barcelona.
- Tratamiento de vertidos industriales y peligrosos. Nelson L. Nemerow. Ed. Díaz de Santos. 1998 Madrid.
- Ingeniería de aguas residuales. Metcalf & Eddy Ed. Mc.Graw-Hill. 1998 Madrid.
- Los electrodos selectivos en el análisis de aguas. Godé, L. GPE 1996 Barcelona.
- Principios de Análisis Instrumental. Skoog, D.A., Holler, F.J. y Nieman, T.A. McGraw Hill. 2001. Madrid.
- Química Analítica. Skoog, D.A y West, D.M Ed. Mc Graw & Hill, 1988.

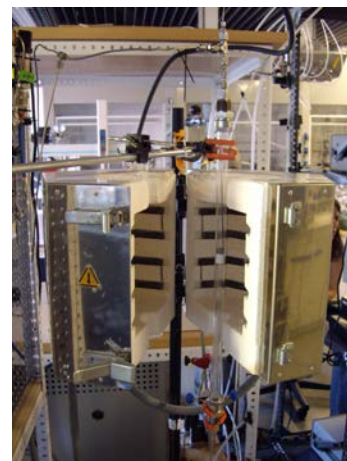
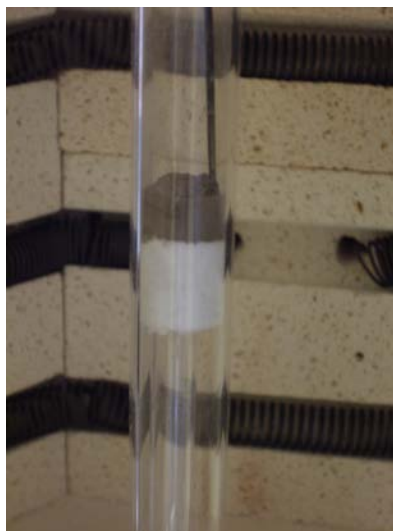
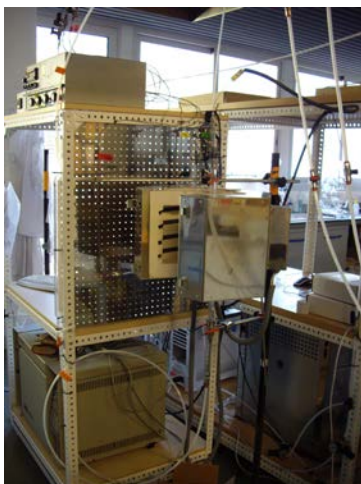
ANEXO B. FOTOS PLANTAS UTILIZADAS

En este anexo aparecen una serie de fotos de las plantas experimentales que se montaron (PRCN y PRyC) para la realización de este proyecto.

B.1 PLANTA DE REDUCCIÓN Y CALCINACIÓN:

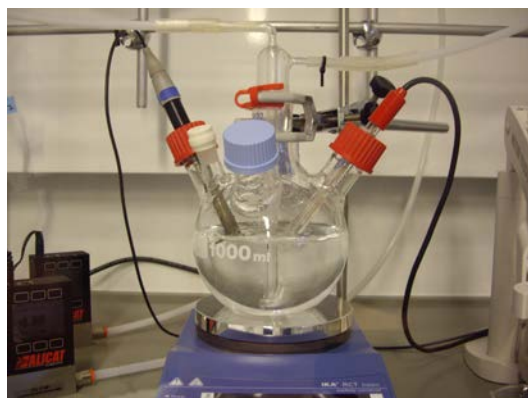


Imágenes de los controladores de flujo (izda.), y de presión y temperatura (dcha.).

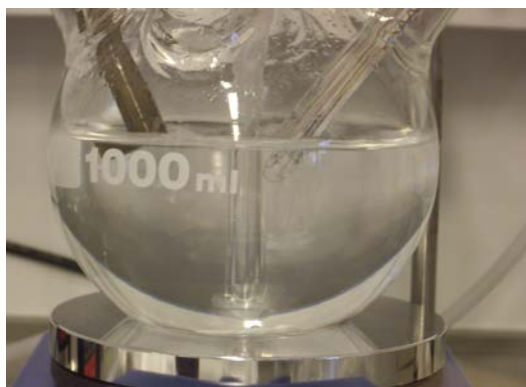


Imágenes de la vista general de la planta (izda.), reactor de lecho fijo cargado (centro), y sistema reactor-horno (dcha.).

B.2 PLANTA DE REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA DE NITRATOS



Vista general de la PRCN en el interior de la vitrina (izda.), y reactor discontinuo con los electrodos selectivos acoplados (dcha.).



Gases de alimentación borboteando en el medio acuoso (izda.) y controladores de flujo de las líneas H_2/N_2 y CO_2 (dcha.).



Unidades de control de los electrodos selectivos (izda.) y pH-metro (dcha.).

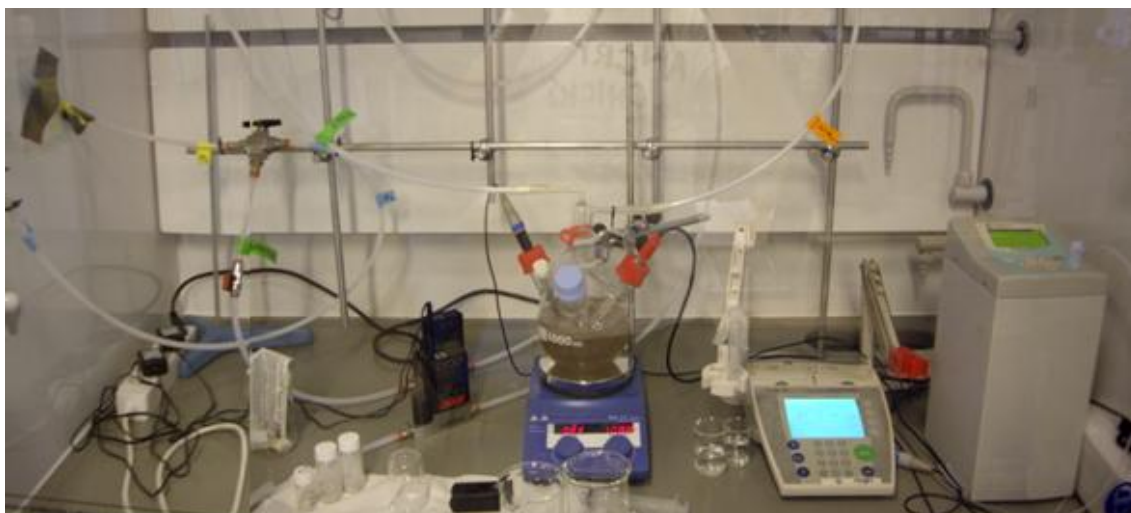
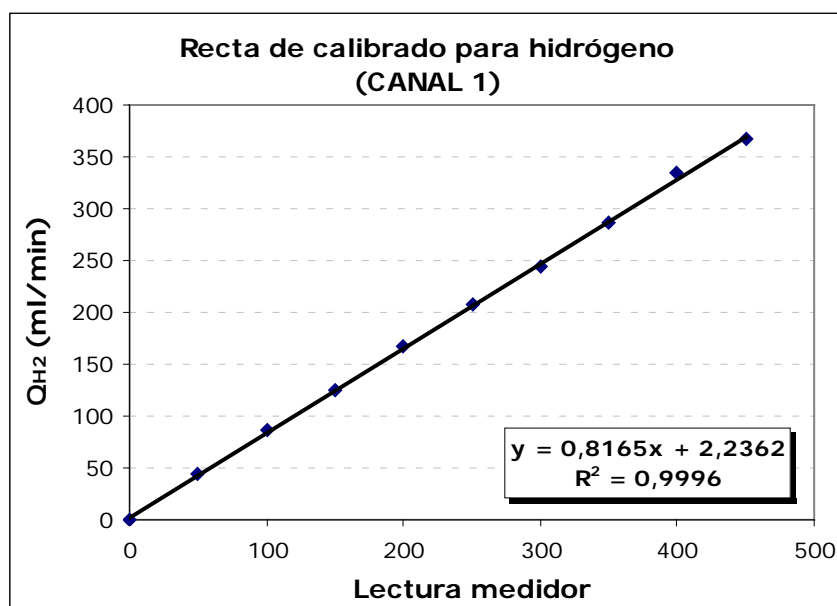


Imagen panorámica de la planta PRCN en el interior de la vitrina.

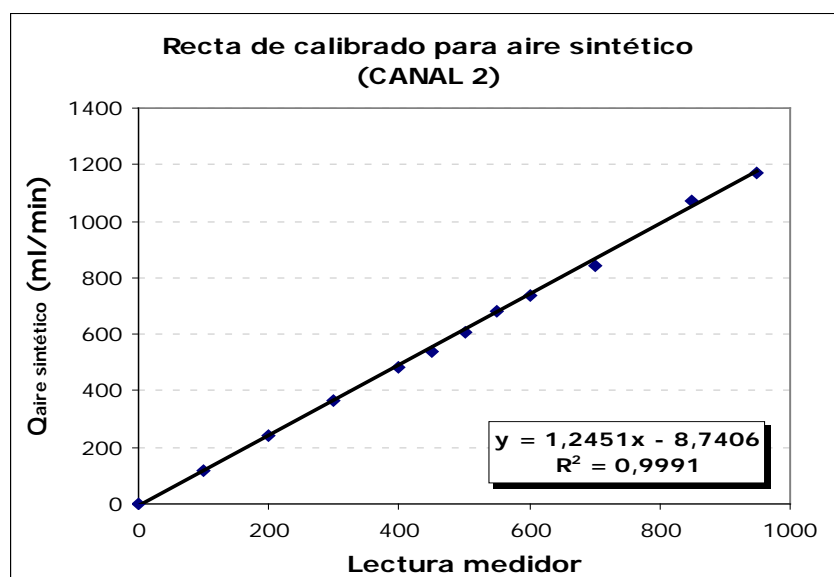
ANEXO C. RECTAS DE CALIBRADO CONTROLADOR DE FLUJO PRyC

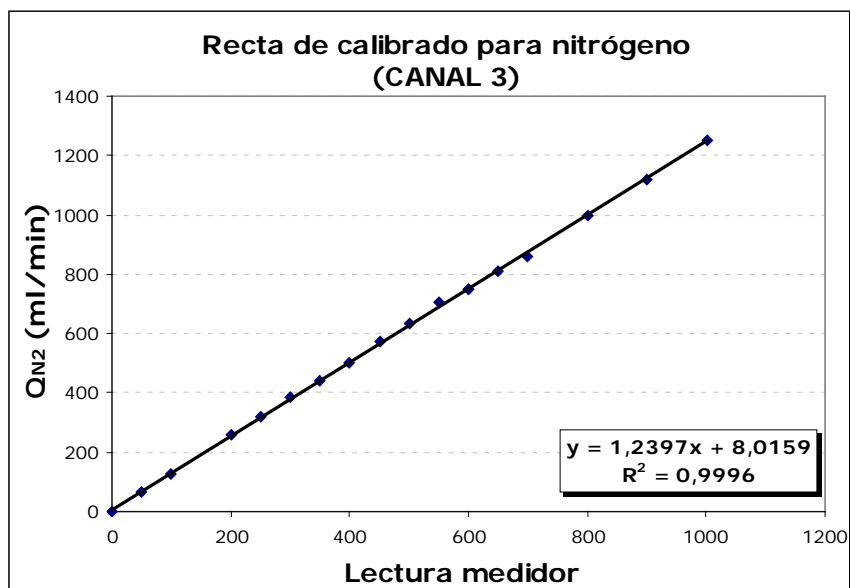
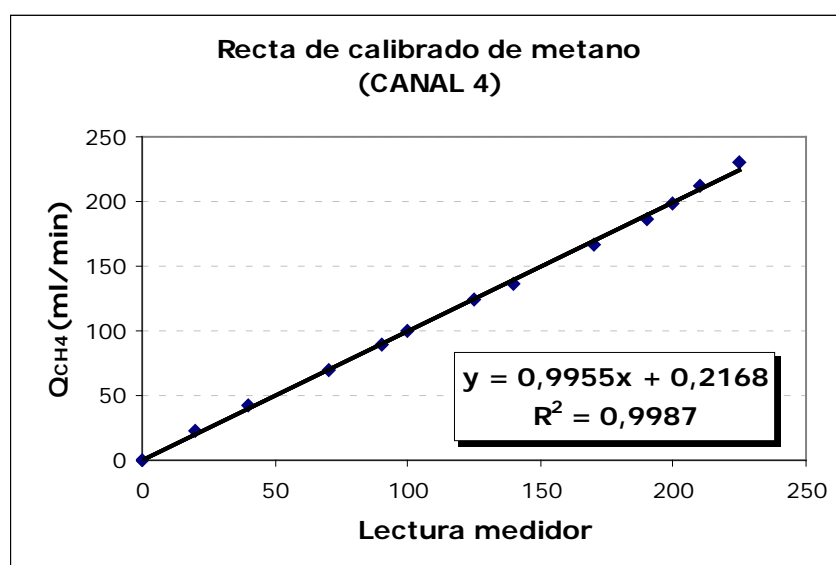
En este anexo se incluyen las rectas de calibrado de los cuatro canales habilitados en la planta de reducción y calcinación: hidrógeno, nitrógeno, aire sintético y metano.

Calibrado del canal 1 del medidor, hidrógeno



Calibrado del canal 2 del medidor, aire sintético



Calibrado del canal 3 del medidor, nitrógenoCalibrado del canal 4 del medidor, metano

ANEXO D. CÁLCULOS REALIZADOS PARA LA SÍNTESIS DE CATALIZADORES POR HUMEDAD INCIPIENTE.

En este anexo se incluyen los cálculos realizados para conocer la cantidad de sales precursoras de estaño, paladio y platino necesarias para realizar la impregnación de los catalizadores estudiados.

Se hacen los cálculos para impregnar 1,5 g de soporte de los siguientes catalizadores:

<i>Fórmula</i>	<i>Método impregnación</i>	<i>Pd ó Pt (%peso)</i>	<i>Sn (%peso)</i>
<i>Pt1Sn0,6/Al₂O₃</i>	A	1	0,6
<i>Pd1Sn0,2/Al₂O₃</i>	A	1	0,2
<i>Pd1Sn0,4/Al₂O₃</i>	A	1	0,4
<i>Sn0,4Pd1/Al₂O₃</i>	B	1	0,4
<i>Pd1Sn0,6/Al₂O₃</i>	A	1	0,6
<i>Pd1Sn0,8/Al₂O₃</i>	A	1	0,8
<i>Pd1Sn1/Al₂O₃</i>	A	1	1
<i>Pd1Sn1,2/Al₂O₃</i>	A	1	1,2
<i>Pd0,6Sn1,2/Al₂O₃</i>	A	0,6	1,2
<i>Pd2Sn1,2/Al₂O₃</i>	A	2	1,2
<i>Pd4Sn1,2/Al₂O₃</i>	A	4	1,2
<i>Pd1SnO₂</i>	A	1	
<i>Pt1Sn1,2/CFNs</i>	A	1	1,2
<i>Pd1Sn1,2/CFNs</i>	A	1	1,2

Los gramos de sal necesarios se calculan mediante la fórmula:

$$\text{g de sal precursora} = \text{Masa total} * \frac{\% \text{ pesodemetal}}{100} \cdot \frac{Pm_{\text{sal precursora}}}{Pm_{\text{metal puro}}} \cdot \frac{1}{\text{Pureza}}$$

Los datos de los reactivos utilizados son:

<i>Formula</i>	<i>PM</i>	<i>Pureza</i>
<i>H₂PtCl₆</i>	409,81	0,40
<i>(NH₄)₂PdCl₄</i>	284,22	0,36
<i>SnCl₄ x 5H₂O</i>	350,51	0,98
<i>H₂O</i>	18	
<i>Pt</i>	195,09	
<i>Pd</i>	106	
<i>Sn</i>	118,71	

Se obtienen los siguientes resultados:

<i>Fórmula</i>	<i>Pd ó Pt (%peso)</i>	<i>Sn (%peso)</i>	<i>Sal Sn (g)</i>	<i>Sal Pd ó Pt (g)</i>
<i>Pt1Sn0,6/Al₂O₃</i>	1	0,6	0,027	0,079
<i>Pd1Sn0,2/Al₂O₃</i>	1	0,2	0,009	0,111
<i>Pd1Sn0,4/Al₂O₃</i>	1	0,4	0,018	0,111
<i>Sn0,4Pd1/Al₂O₃</i>	1	0,4	0,018	0,111
<i>Pd1Sn0,6/Al₂O₃</i>	1	0,6	0,027	0,111
<i>Pd1Sn0,8/Al₂O₃</i>	1	0,8	0,036	0,111
<i>Pd1Sn1/Al₂O₃</i>	1	1	0,045	0,111
<i>Pd1Sn1,2/Al₂O₃</i>	1	1,2	0,054	0,111
<i>Pd0,6Sn1,2/Al₂O₃</i>	0,6	1,2	0,054	0,067
<i>Pd2Sn1,2/Al₂O₃</i>	2	1,2	0,054	0,223
<i>Pd4Sn1,2/Al₂O₃</i>	4	1,2	0,054	0,445
<i>Pd1SnO₂</i>	1		0,000	0,111
<i>Pt1Sn1,2/CFNs</i>	1	1,2	0,054	0,079
<i>Pd1Sn1,2/CFNs</i>	1	1,2	0,054	0,111

ANEXO E. REACTIVOS Y EQUIPOS UTILIZADOS

E.1 EQUIPOS UTILIZADOS

- FTIR: IRAffinity-1 FTIR Spectrometer, Shimadzu.
- BET: Nova 2200e Surface area & Pore size analyzer, Quantachrome Instruments
- SEM: Inspect™ Scanning Electron Microscope, FEI Company
- Espectrofotómetro UV/VIS: Hach-Lange DR 2800
- pH-metro: Crison pH burette 24
- Electrodos selectivos: NO₃⁻: Crison 96 62 de membrana polimérica Escala de medida: 0,4 mg/l – 62 g/l.

E.2 REACTIVOS UTILIZADOS

Sal para la preparación de las disoluciones patrón de iones nitrato (NO₃⁻), Nitrato de sodio (NaNO₃), 99 % pureza, (Panreac).

Sales precursoras de los metales impregnados en los catalizadores.

Tabla E.1. Características de las sales precursoras.

<i>Sal</i>	<i>PM</i>	<i>pureza</i>
<i>H₂PtCl₆</i>	409,81	0,40
<i>(NH₄)₂PdCl₄</i>	284,22	0,36
<i>SnCl₄ x 5H₂O</i>	350,51	0,98

Kits para espectrofotómetro Hach-Lange utilizados.

Nitratos

LCK342 rango 2-20 mg/l

LCK339 rango 1-60 mg/l

Nitritos

LCK341 rango 0.05-2 mg/l NO₂

LCK342 rango 2-20 mg/l

Amonio

LCK304 rango 0.02-2,5 mg/l

LCK305 rango 1.0-12 mg/l

LCK303 rango 2.5-60 mg/l

E.3 MÉTODOS DE MEDIDA EN EL ESPECTROFOTÓMETRO

Todas las medidas realizadas en el espectrofotómetro fueron en el espectro visible y se basan en la ley de Beer que relaciona la concentración con la absorbancia de muestras coloreadas. En cada medida se disolvió la cantidad de muestra indicada en el kit correspondiente y se dejó reaccionar el tiempo recomendado en dicho kit. Después de ese tiempo la muestra se introducía en el espectrofotómetro y la concentración en mg/l aparecía de forma directa en la pantalla del instrumento. Este tipo de espectrofotómetros ya están diseñados especialmente para análisis de aguas residuales, minerales y de redes de abastecimiento.

Nitratos (método dimetilfenol):

Los iones de nitrato en disoluciones que contienen ácido sulfúrico y ácido fosfórico reaccionan con 2,6-dimetilfenol para formar 4-nitro-2,6-dimetilfenol, un compuesto que colorea la muestra de forma directamente proporcional a la concentración de nitratos presente. Los resultados del ensayo se miden a 345 nm.

Nitritos (método de diazotación):

El nitrito de la muestra reacciona con una amina aromática primaria en solución ácida y forma una sal de diazonio. Ésta se combina con un compuesto aromático para formar un complejo de color que es directamente proporcional a la cantidad de nitrito presente. Los resultados del análisis se miden a 515 nm.

Amonio (método de salicilato):

Los iones de amonio reaccionan a un pH de 12,6 con iones hipoclorito y salicilato en presencia de nitroprusiato sódico como catalizador para formar indofenol. La coloración formada es directamente proporcional al nitrógeno amoniacal existente en la muestra. Los resultados del ensayo se miden a 690 nm.

ANEXO F. RESOLUCIÓN ANALÍTICA DEL ESTUDIO CINÉTICO.

F.1 MECANISMO DE REACCIÓN

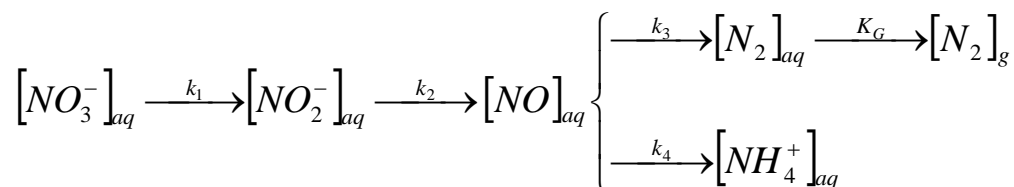


Figura F.1 Esquema del mecanismo de reacción de la reducción de nitratos.

Las hipótesis básicas del mecanismo considerado (figura F.1) son las siguientes:

- La reducción de las especies NO_3^- sigue un proceso en serie hasta la formación de la especie NO , pasando por la formación de iones nitrito (NO_2^-)
- A partir de este punto, el NO se transforma mediante un proceso en paralelo en N_2 molecular, el cual se desorbe a la fase gas, o bien en iones amonio por hidrogenación sucesiva en fase acuosa del NO .

A partir de este esquema se ha planteado el siguiente modelo cinético, en el que se han considerado las siguientes hipótesis:

- Se supone que todas las reacciones siguen una cinética de primer orden.
- Se supone que la reacción de NO_2^- para dar NO , es irreversible.

$$\begin{aligned} \frac{d[NO_3^-]}{dt} &= -k_1 \times [NO_3^-] \\ \frac{d[NO_2^-]}{dt} &= k_1 \times [NO_3^-] - k_2 \times [NO_2^-] \\ \frac{d[NO]}{dt} &= k_2 \times [NO_2^-] - ((k_3 + k_4) \times [NO]) \\ \frac{d[NH_4^+]}{dt} &= k_4 \times [NO] \\ \frac{d[N_2]}{dt} &= k_3 \times [NO] \end{aligned}$$

Siendo:

- A nitratos
- B nitritos
- C monóxido de nitrógeno
- D nitrógeno
- E amonio

Despejando, se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$Ca^* = \frac{Ca}{Ca0} = e^{-k_1 t}$$

$$Cb^* = K0 \times (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$Cc^* = K1 \times (\tau_1 \times e^{-k_1 t} - \tau_2 \times e^{-k_2 t} + \tau_3 \times e^{-k_3 t})$$

$$Ce^* = K2 \times (\alpha_1(1 - e^{-k_1 t}) - \alpha_2(1 - e^{-k_2 t}) + \alpha_3(1 - e^{-k_3 t}))$$

$$Cd^* = (1 - Cb^* - Cc^* - Ce^*)/2$$

Siendo:

$$K0 = \frac{k_1}{k_2 - k_1}$$

$$kc = k_3 + k_4$$

$$K1 = \frac{k_1 \times k_2}{k_2 - k_1}$$

$$K2 = \frac{k_1 \times k_2 \times k_4}{k_2 - k_1}$$

$$\tau_1 = \frac{1}{kc - k_1}$$

$$\tau_2 = \frac{1}{kc - k_2}$$

$$\tau_3 = \frac{k_2 - k_1}{[(kc - k_1)(kc - k_2)]}$$

$$\alpha_i = \frac{\tau_i}{k_i} \quad i: 1, 2.$$

$$\alpha_3 = \frac{\tau_3}{kc}$$

Resolviendo estas ecuaciones, se obtienen los resultados de la tabla F.1, y la figura F.2:

Tabla F.1. Valores constantes cinéticas.

%Sn	$k_1(\text{NO}_3^-)$	$k_2(\text{NO}_2^-)$	$k_3(\text{N}_2)$	$k_4(\text{NH}_4^+)$	STCPT
0,20	0,0169	12,6278	0,0130	0,0148	3,444
0,40	0,0219	11,6657	0,0179	0,0124	2,550
0,60	0,0387	20,0000	0,0141	0,0113	0,050
0,80	0,0277	20,0000	0,0072	0,0061	0,053
1,00	0,0200	20,0000	0,0081	0,0043	0,071
1,20	0,0484	20,0000	0,0113	0,0054	0,048

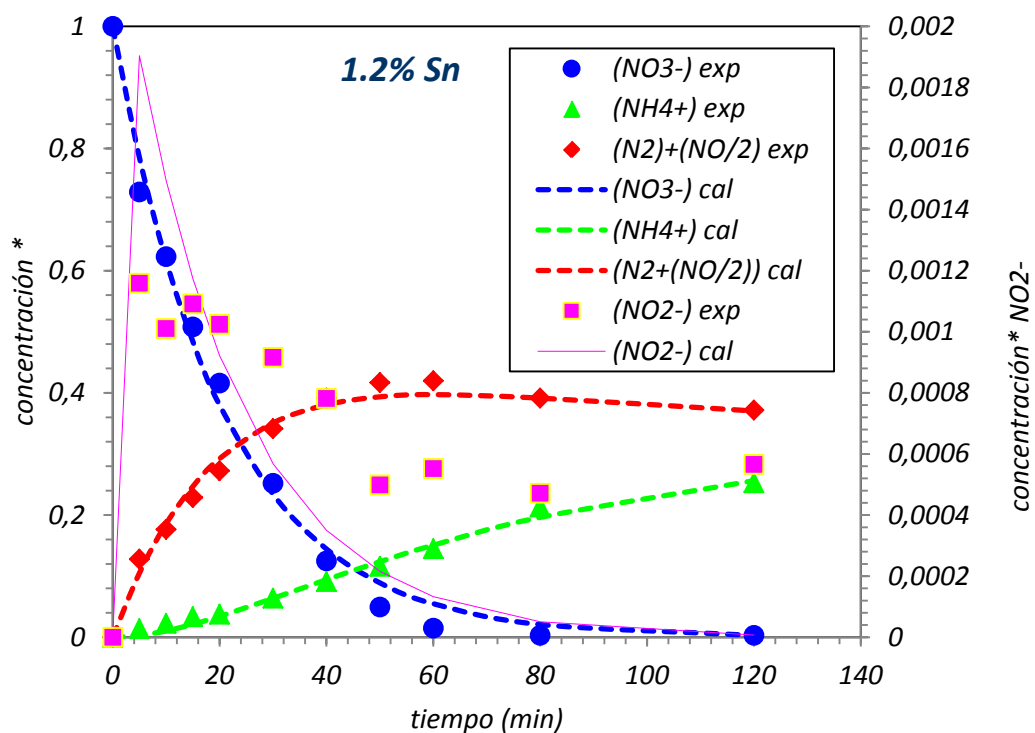


Figura F.2. Evolución experimental y teórica de las concentraciones de las especies en función del tiempo.

ANEXO G. RESULTADOS ESTUDIO CINÉTICO RCSN.

Se ha realizado el estudio cinético para distintas cargas de Sn en el catalizador. Los valores de las constantes cinéticas obtenidos, se muestran en la tabla G.1.

Tabla G.1. Valores de las constantes cinéticas de la RCSN para distintas cargas de Sn. $K_2 \neq 0$.

%Sn	$k_1(\text{NO}_3^-)$	$k_2(\text{NO}_2^-)$	$k_2^*(\text{NO}_2^-)$	$k_3(\text{N}_2)$	$k_4(\text{NH}_4^+)$	STCPT
0,20	0,0168	20,0180	0,0385	0,0114	0,0137	0,071
0,40	0,0218	20,0417	0,0450	0,0162	0,0118	0,053
0,60	0,0387	20,1882	0,0117	0,0139	0,0113	0,08
0,80	0,0277	20,0935	0,0041	0,0072	0,0061	0,086
1,00	0,0200	20,0629	0,0142	0,0080	0,0043	0,112
1,20	0,0483	20,1216	0,0079	0,0113	0,0054	0,077

Las figuras G.1-G.6, muestran la evolución de las concentraciones de las especies presentes en la reacción en función del tiempo.

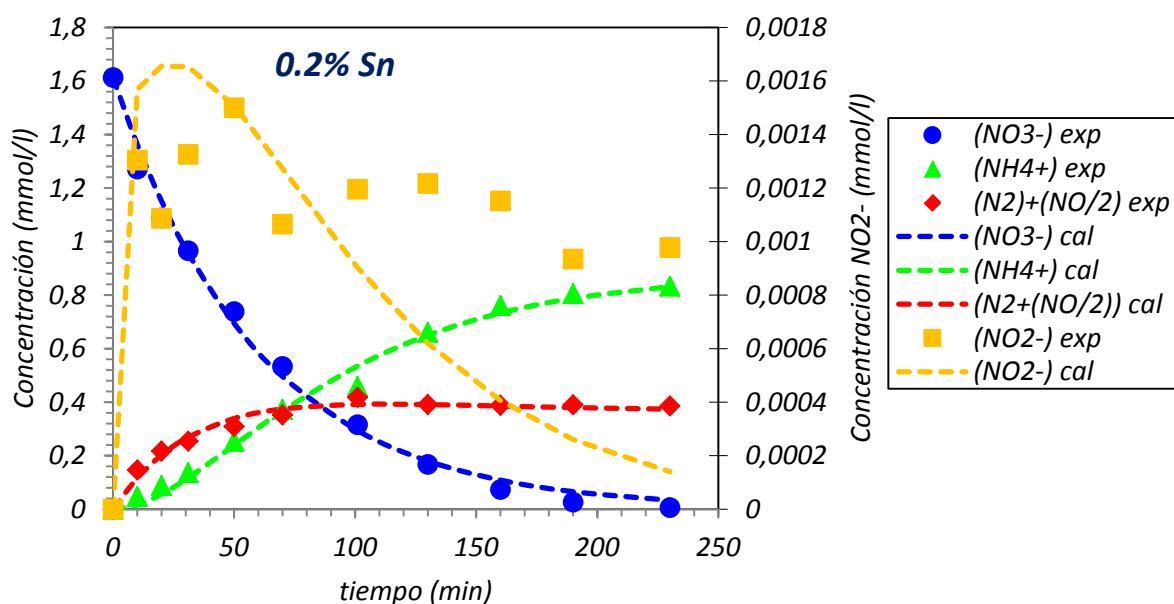


Figura G.1. Evolución de la concentración para una carga de Sn 0,2% en peso.

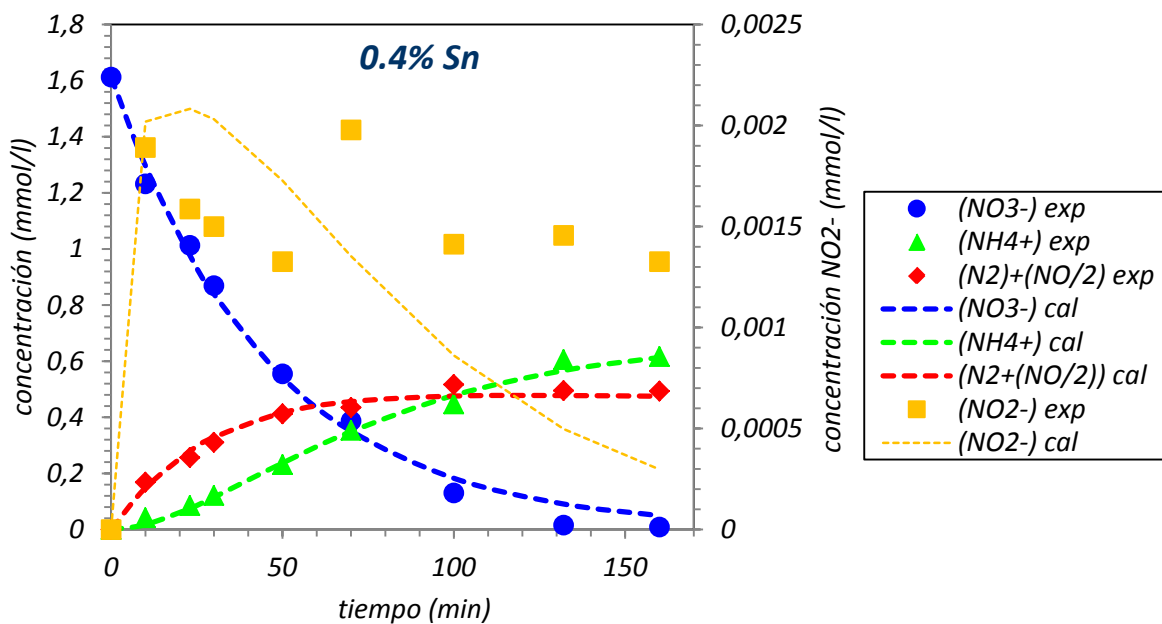


Figura G.2. Evolución de la concentración para una carga de Sn 0,4% en peso.

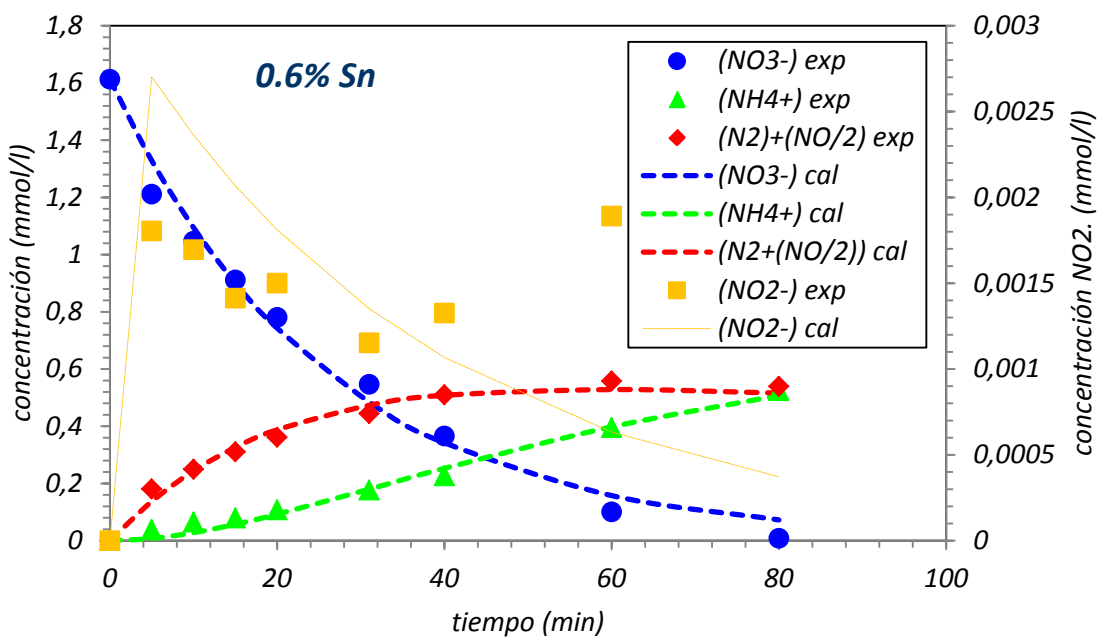


Figura G.3. Evolución de la concentración para una carga de Sn 0,6% en peso.

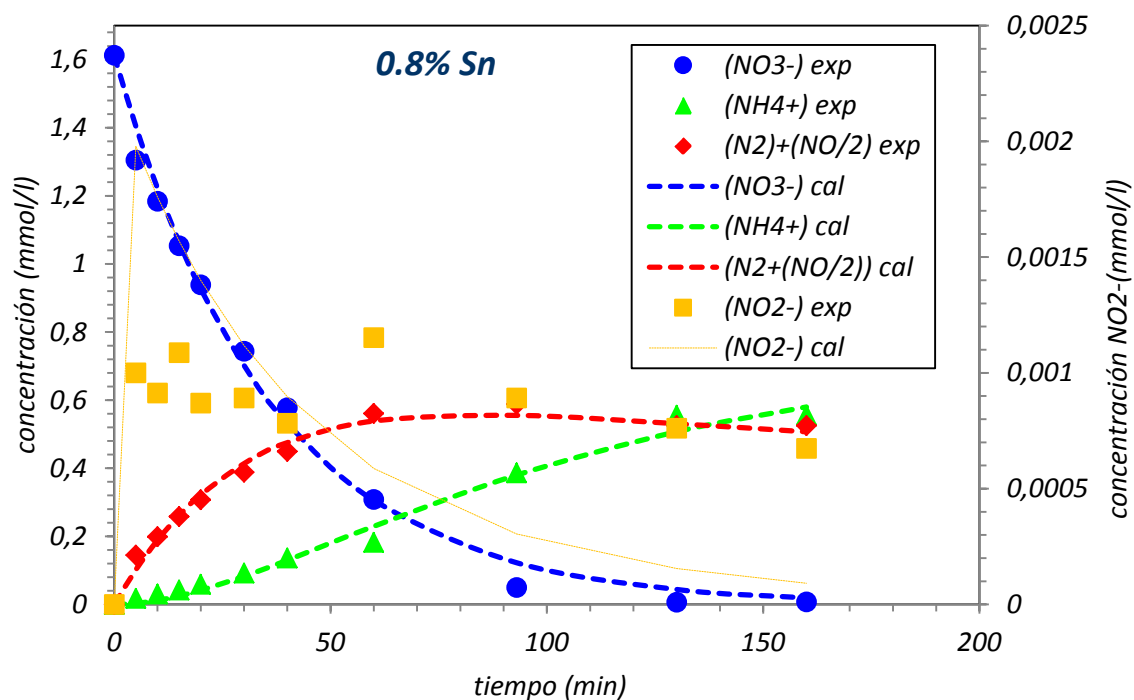


Figura G.4. Evolución de la concentración para una carga de Sn 0,8% en peso.

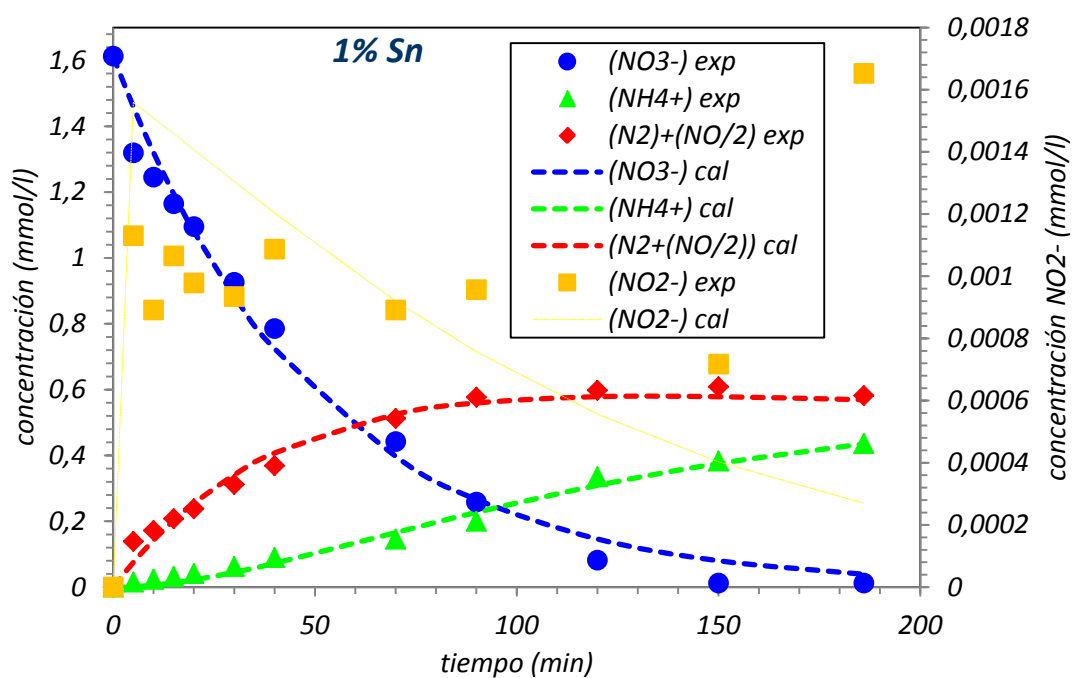


Figura G.5. Evolución de la concentración para una carga de Sn 1% en peso.

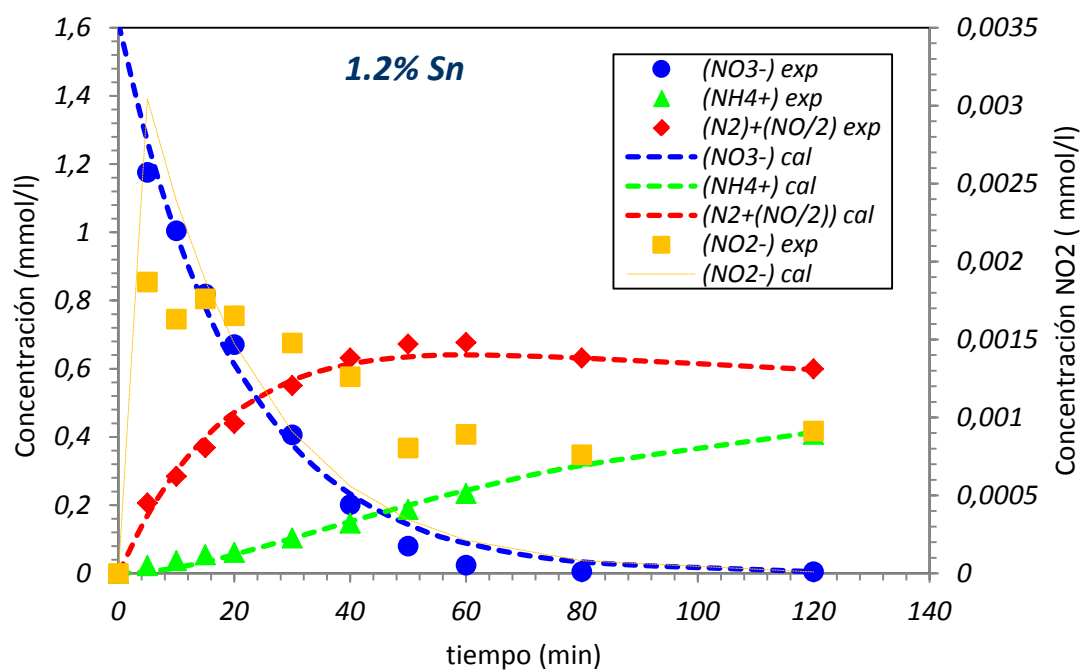


Figura G.6. Evolución de la concentración para una carga de Sn 1,2% en peso.