



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Eliminación de nitratos en aguas subterráneas
mediante hidrogenación catalítica

Denitrification in groundwater by catalytic
hydrogenation

Autor/es

Javier Carrascón Rubio

Director/es

Eva María Francés Pérez
Miguel Menéndez Sastre

Escuela de Ingeniería y Arquitectura
Curso 2018



DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

(Este documento debe acompañar al Trabajo Fin de Grado (TFG)/Trabajo Fin de Máster (TFM) cuando sea depositado para su evaluación).

D./D^a. Javier Carrasón Rubio,

con nº de DNI 16629258-H en aplicación de lo dispuesto en el art.

14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de septiembre de 2014, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba el Reglamento de los TFG y TFM de la Universidad de Zaragoza,

Declaro que el presente Trabajo de Fin de (Grado/Máster)

Grado en Ingeniería Química, (Título del Trabajo)

Eliminación de nitratos en aguas subterráneas mediante
Hidrogenación catalítica

es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser citada debidamente.

Zaragoza, 21 de Septiembre de 2018

Fdo: 

Resumen

La contaminación por nitratos en las aguas subterráneas, debido fundamentalmente al uso de fertilizantes en la agricultura extensiva, es un problema importante en determinadas regiones que ha impulsado el estudio de tecnologías para la reducción de nitratos, siendo una de ellas la hidrogenación catalítica de los mismos, tecnología en la que se enfoca este Trabajo Fin de Grado.

El producto final que se quiere obtener mediante la hidrogenación es el nitrógeno molecular, pero dependiendo del catalizador usado y las condiciones de operación se pueden producir otros productos no deseados como nitritos y amonio. Por ello, es importante la selección de un buen catalizador, pudiendo estar formado por metales nobles como Pd y Pt, además de promotores como Cu o Sn.

En este TFG, el catalizador usado está formado por Cu y Pt en forma de nanopartículas soportadas en una manta de fibra de carbono. Se han realizado diferentes ensayos, variando variables como la superficie específica de la manta de carbono, la relación de Pt/Cu, la concentración de nitratos, o el método de activación del catalizador, estudiándose la actividad y selectividad a los productos formados.

A partir de los resultados experimentales de uno de los ensayos, se ha calculado la cinética de la reacción ajustándose a una cinética de primer orden con respecto a la concentración de nitratos. A partir de dicha ecuación cinética, se ha diseñado una planta desnitrificadora en la localidad riojana de Haro, en la cual se trata un agua subterránea con un contenido en NO_3^- de 56 ppm superior al que marca la normativa vigente (50 ppm). Dicha planta está formada principalmente por un reactor de lecho fijo catalítico y una columna de relleno para absorber el hidrógeno en el agua a tratar.

Índice

1. Introducción.....	1
1.1 Contaminación de las aguas por compuestos nitrogenados.	1
1.2. Sistemas de reducción de nitratos en las aguas.....	2
1.3. Hidrogenación catalítica de nitratos	2
2.Objetivos y estructura del Trabajo Fin de Grado	5
3.Experimentación	6
3.1. Síntesis del catalizador.....	6
3.2. Descripción de la instalación	7
3.3. Desarrollo de los ensayos	8
3.4. Resultados experimentales.....	10
3.5. Cinética de la reacción	15
4.Diseño de la planta potabilizadora	19
4.1 Ubicación de la planta	19
4.2 Instalación Hidráulica.....	20
4.3 Descripción de la planta desnitrificadora	23
4.3.1. Tanque de almacenamiento	24
4.3.2. Columna de absorción	24
4.3.3. Diseño del reactor de flujo pistón.	29
4.3.4. Diseño del sistema de control para la planta desnitrificadora.	30
5.Conclusiones	33
6. Bibliografía y referencias	35
7. Anexos	39

Índice de tablas

Tabla 1. Límites máximos de concentración de compuestos nitrogenados para consumo humano.....	1
Tabla 2. Condiciones de operación de la instalación.....	8
Tabla 3. Campo de medición del fotómetro sobre los compuestos.....	9
Tabla 4. Condiciones de operación de los experimentos realizado.....	10
Tabla 5. Datos experimentales del primer ensayo.....	11
Tabla 6. Datos experimentales del tercero ensayo.....	11
Tabla 7. Datos experimentales del cuarto ensayo.....	12
Tabla 8. Datos experimentales del quinto ensayo.....	12
Tabla 9. Datos experimentales del séptimo ensayo.....	13
Tabla 10. Datos experimentales del octavo ensayo.....	13
Tabla 11. Resumen de los resultados obtenidos.....	15
Tabla 12. Datos experimento 1.....	16
Tabla 13. Datos ciudad de Haro.....	20
Tabla 14. Datos del agua de pozo.....	20
Tabla 15. Variables utilizadas.....	21

Índice de figuras

Figura 1. Esquema de reacciones de reducción de nitratos.....	3
Figura 2. Mecanismos de reacción de la reducción catalítica de nitratos.....	3
Figura 3. Reactor de activación.....	6
Figura 4. Esquema de la instalación.....	7
Figura 5. Fotómetro.....	9
Figura 6. Ajuste de la concentración frente al tiempo.....	16
Figura 7. Representación de los datos frente al tiempo método diferencial.....	17
Figura 8. Representación de los datos frente al tiempo método integral.....	17
Figura 9. Comparación de ajuste para orden 1.....	19

Figura 10. Zonas de vulnerabilidad de nitratos en La Rioja.....	19
Figura 11. Instalación Hidráulica.....	21
Figura 12. Bomba de la instalación.....	22
Figura 13. Esquema del proceso de desnitrificación de la ETAP.....	23
Figura 14. Esquema columna de absorción.....	24
Figura 15. Caudales y composiciones en la columna de absorción.....	25
Figura 16. Correlación entre el flujo de líquido y vapor.....	26
Figura 17. Distribución del catalizador en el reactor.....	30

Índice de Anexos

Anexo A. Sistemas de reducción de nitratos.....	39
Anexo B. Rellenos de la columna de absorción.....	42
Anexo C. Extracto de uva (GAE).....	43
Anexo D. Puntos de red de seguimiento de contaminación de nitratos en La Rioja.....	44
Anexo E. Punto de muestra.....	46
Anexo F. Aluvial del Oja.....	47
Anexo G. Tuberías.....	49
Anexo H. Potabilizadora de Haro.....	51
Anexo I. Características del soporte.....	53

1. Introducción

1.1 Contaminación de las aguas por compuestos nitrogenados.

El agua es uno de los componentes más abundantes de la Naturaleza [1], pero solo un 0,5% de ella es accesible para el consumo humano. Esta agua, que procede del agua subterránea o superficial, en ocasiones está contaminada por compuestos nitrogenados formados como producto final de la descomposición de productos animales y vegetales y sobre todo por el uso de abonos y fertilizantes.

Un exceso de compuestos nitrogenados puede generar condiciones que dificulten la supervivencia de peces e insectos acuáticos, además de un crecimiento desenfrenado de algas, produciéndose eutrofización [2].

Con respecto a los efectos de los nitratos en la salud, estos pueden inferir con la capacidad de los glóbulos rojos para transportar la sangre, por lo que la recomendación de la FAO/OMS es una ingesta inferior a 3,7 mg NO₃⁻ /kg de peso corporal [3].

La contaminación producida por los nitratos utilizados en la agricultura viene regulada por la directiva 676/1991 [4] que se ha transcrito a la legalidad española por medio del RD 261/1996 [5]. La concentración de compuestos nitrogenados en las aguas destinadas a consumo humano viene limitada por la Directiva 98/83/CE [6] y el RD 140/2003 [7]: La Organización Mundial de la Salud (OMS) propone valores más bajos de estos límites [8], como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Límites de concentración de compuestos nitrogenados.

Compuestos	Concentración (ppm)	
	RD 140/2003	O.M.S.
Nitratos	50	10
Nitritos	0,1	0,03
Amonio	0,5	0,4

1.2. Sistemas de reducción de nitratos en las aguas

En ocasiones, un agua superficial y/o subterránea se encuentra contaminada debido al uso indiscriminado de fertilizantes. Para que dicha agua pueda ser utilizada para consumo humano debe ser tratada para reducir su concentración de nitratos. Para ello existen varias técnicas de tratamiento, que se dividen en técnicas de separación y técnicas de transformación. Las técnicas de separación concentran los nitratos en un segundo desecho que habría que tratar o almacenar en un depósito, en este grupo están la electrodiálisis, la ósmosis inversa y las resinas de intercambio iónico. Por otra parte, se encuentran las técnicas de transformación, en las cuales se transforman los nitratos en otros compuestos químicos inocuos, normalmente N_2 , siendo éstas la eliminación biológica y la reducción catalítica, (véase Anexo A). La degradación biológica es bastante económica, pero es lenta y poco eficiente.

Con respecto a la reducción catalítica de nitratos, existen varias técnicas para su eliminación del agua:

- I. La electrocatálisis, consiste en la utilización de un electrodo, normalmente de carbono, soportado con un metal activo para la reducción de los nitratos presentes en el agua. Este proceso presenta eficiencias bastante bajas en comparación con el uso de la reducción catalítica. [9-10]
- II. La fotocatalisis, utilizada para la eliminación de nitratos de aguas residuales. En este caso se usa metanol como agente reductor, obteniendo conversiones de nitratos inferiores al 5% [11]. En este proceso es necesaria la optimización de factores como el tiempo de irradiación, el pH de la disolución, la naturaleza del agente reductor y la naturaleza del metal depositado sobre el catalizador [12] lo que hace difícil su utilización para la potabilización del agua.
- III. La hidrogenación catalítica de nitratos a nitrógeno. Esta es una manera atractiva de desnitrificar el agua, pues es un proceso en el que el nitrato es reducido a una sustancia inerte como el nitrógeno gaseoso mediante hidrogenación y no se genera ningún residuo que deba ser tratado. Esta técnica es la que se va a utilizar en este trabajo fin de grado para la eliminación de nitratos y se desarrolla a continuación.

1.3. Hidrogenación catalítica de nitratos

La eliminación catalítica de nitratos utilizando hidrógeno como agente reductor fue descrita por primera vez en 1989 por Vorlop y col. [13] y consiste en la reducción de los nitratos por el hidrógeno transformándolos en nitrógeno y agua mediante un catalizador sólido. Sin embargo, durante la reacción se pueden producir también nitritos como producto intermedio y amonio como subproducto [14]. Estas reacciones se pueden resumir como las mostradas en la figura 1.

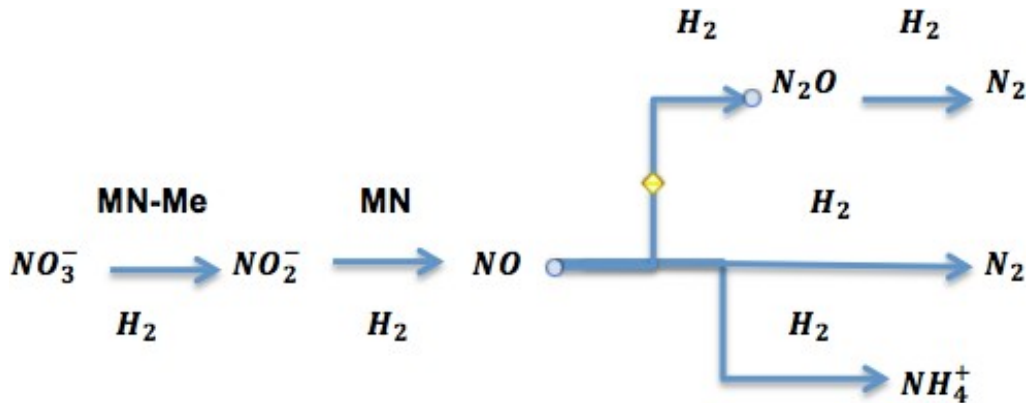


Figura 1. Reacciones de reducción de nitratos

Existen muchas variables que afectan a estas reacciones, desde el tipo de catalizador, hasta las condiciones de reacción; siendo los catalizadores empleados en esta reacción, mayoritariamente, catalizadores bimetálicos constituidos por una combinación entre un metal de transición y un metal noble. [15] [16]

Gauthard y cols [17] confirmaron que la reducción del nitrato se produce de acuerdo con un mecanismo bifuncional que implica un mecanismo redox directo sobre el promotor, seguido de una reacción catalítica clásica sobre el metal noble. Un sistema activo para la reducción de nitratos se compone necesariamente de un (i) promotor fácilmente oxidable y reducible en las condiciones de reacción y (ii) un metal noble capaz de absorber hidrógeno. Un esquema del mecanismo de reducción de los nitratos se muestra en la figura 2.



Figura 2. Mecanismos de reacción de la reducción catalítica de nitratos.

Como metales nobles se suelen utilizar platino y paladio debido a su alta capacidad de adsorción de hidrógeno, mientras que como promotores metálicos se usan metales de transición (Cu, Sn, In) capaces de reducir los nitratos mediante un proceso redox. El paladio muestra una mayor actividad, sin embargo produce una mayor cantidad de nitritos comparado con el platino [16].

Según el mecanismo mostrado en la figura 2, los nitratos se reducen en el cobre metálico para producir nitritos [18], lo que implica una reacción redox en la que el Cu (el promotor en general) se oxide. El metal noble, Pd o Pt, juega dos papeles importantes en la

reacción: (1) para regenerar el óxido de cobre por reducción a cobre metálico, y (2) para reducir el producto intermedio (nitrito), a nitrógeno. Además, los sitios de Pt-Cu pueden reducir el nitrito a nitrógeno en una tasa más alta en comparación con los sitios monometálicos de Pt [19]. En consecuencia, dado que Pt no está preferentemente en estrecho contacto con sitios de cobre en la superficie de estos catalizadores, parece que el nitrito generado no entra en contacto con el tiempo suficiente para que los sitios Pt o los sitios bimetálicos de Pt-Cu se reduzcan a nitrógeno o amonio [20]. En este caso, los sitios de Pt en los catalizadores están lo suficientemente cerca para regenerar cobre por adsorción de hidrógeno, pero no lo suficiente para reducir todos los nitritos, lo que confirma que la interacción entre cobre y platino es de gran importancia para reducir nitratos y nitritos.

Un parámetro importante a tener en cuenta es la ratio metal noble a promotor, ya que influye en la selectividad y actividad del catalizador [21]. Cuando la cantidad de promotor es baja, la actividad para la reducción de nitratos es reducida, sin embargo; si dicha cantidad es alta con respecto a la cantidad de metal noble, se produce una alta conversión de nitratos, pero dicha reducción conlleva altas selectividades a amonio [22]. La ratio adecuada dependerá del tipo de metal noble, promotor utilizado y del soporte elegido, por lo que no se puede generalizar.

El material y estructura del soporte utilizado para fijar los metales activos también cobra una gran importancia en la reducción de nitratos. En un principio, el soporte más ampliamente utilizado ha sido la alúmina y sus distintas combinaciones, llegando a alcanzar conversiones del 100% y selectividades del 97% a N_2 de disolución con 200 ppm de NO_3^- , utilizando catalizadores de Pd-Cu sobre alúmina [23].

Otros autores han explorado el uso de diferentes soportes, como SiO_2 [24,25], TiO_2 [26,27] o distintos materiales de carbón (nanotubo de carbono, carbón activo,...). En particular, Sakamoto [28] observó que la actividad para la reducción de nitratos usando Pd:Cu sobre carbón activo, era mayor que cuando estos metales estaban soportados en un óxido metálico (SiO_2 , TiO_2 o ZrO_2).

Finalmente, hay que tener en cuenta que el pH juega un papel muy importante en la reacción de reducción de NO_3^- . La reducción de NO_3^- conduce a la formación de iones OH^- que se adsorben en la superficie del soporte, este hecho tiene un efecto repulsivo sobre la adsorción de nitratos y nitritos, e implica una disminución de la actividad y selectividad a nitrógeno [29,30], por lo que se usan compuestos como ácido fórmico, ácido clorhídrico o CO_2 para acidificar la solución y evitar la adsorción de dichos hidroxilos. [21]

De estos compuestos, el CO_2 es el compuesto que mejor permite controlar el pH en el interior de los poros y tiene la ventaja de que puede distribuir al sistema conjuntamente con el H_2 [31].

2. Objetivos y estructura del Trabajo Fin de Grado

El objetivo de este Trabajo Fin de Grado (TFG) es intentar reducir la concentración de nitratos en el agua por medio de un catalizador formado por una manta de carbón activo, impregnada con una solución de nanopartículas de Pt-Cu, utilizando la técnica de impregnación incipiente.

Para ello se realizarán una serie de ensayos utilizando disoluciones sintéticas de concentración conocida de nitratos en una planta experimental con el catalizador descrito con el objeto de la obtención de la cinética de dicha reacción.

Posteriormente se aplicará dicha cinética para el diseño de una planta desnitrificadora, como ampliación de una planta potabilizadora, en una localidad donde se cumplan los siguientes requisitos:

- ✓ Utilización de agua proveniente de pozos subterráneos.
- ✓ Contenido de nitratos superior al permitido por la Ley.
- ✓ Posibilidad de utilizar el catalizador ensayado en la planta potabilizadora.

Para ello se establecen una serie de hitos que se detallan a continuación de manera cronológica:

1. Ensayos experimentales:
 - a. Montaje y puesta a punto de la instalación a utilizar.
 - b. Síntesis y caracterización del catalizador.
 - c. Ejecución de los experimentos.
 - d. Estudio de los resultados obtenidos y cálculo de la cinética de la reacción.
2. Diseño de la planta desnitrificadora:
 - a. Selección de la planta potabilizadora a modificar.
 - b. Cálculos de la planta desnitrificadora.
3. Conclusiones.

3. Experimentación

En este apartado se describe la parte experimental del TFG que engloba la preparación del catalizador, el desarrollo de los ensayos y la obtención de la cinética de la reacción.

3.1. Síntesis del catalizador

El catalizador utilizado para la reacción catalítica de nitratos es un catalizador bimetálico, utilizando como metal noble Pt y como promotor, Cu. La relación Pt/Cu es 1:2700 o 1:100. Ambos metales se han preparado en forma de nanopartículas, depositándose un 5% en peso de las mismas en mantas de carbón activo que actúa de soporte.

El catalizador se ha desarrollado por el grupo de investigación CREG, de la universidad de Zaragoza, por medio de unos reactivos [32][33], el soporte de carbon activo [34] y la impregnación de las nanopartículas en el soporte se ha realizado por la técnica de impregnación incipiente [35]. La activación del catalizador se ha realizado por medio del siguiente reactor:



Figura 3. Reactor de activación.

3.2. Descripción de la instalación

Un esquema de la instalación que se ha usado para la reducción de nitratos se muestra en la figura 4. Dicha planta se encuentra en un laboratorio del grupo CREG en el edificio Torres Quevedo de la EINA.

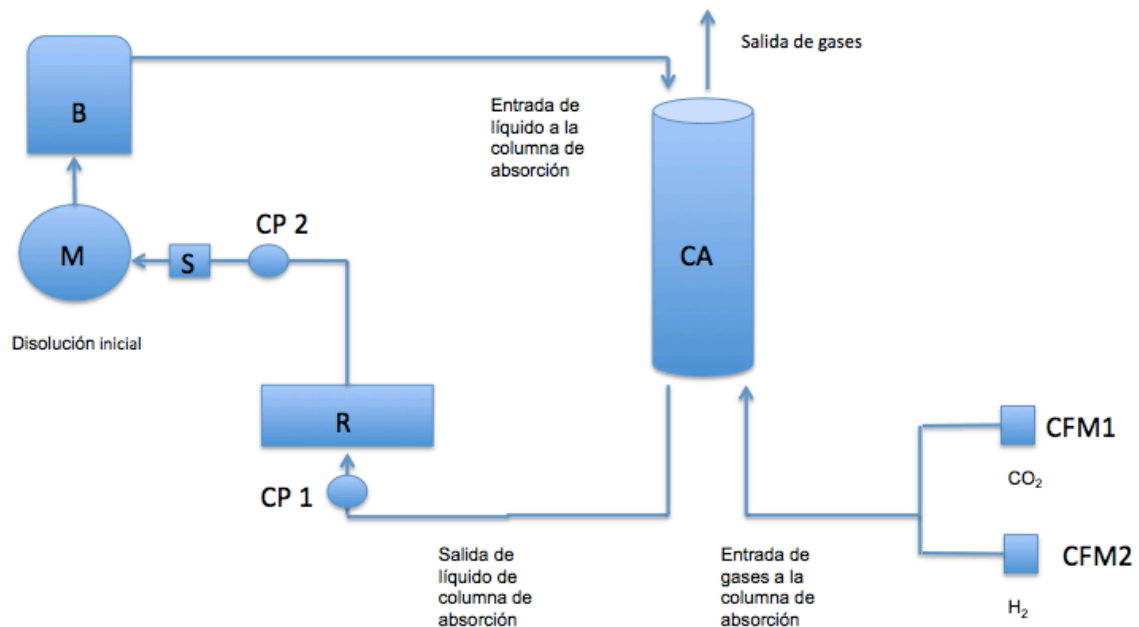


Figura 4. Esquema de la Instalación.

Las diferentes partes de la instalación son las siguientes:

- Un matraz (M) de 250 ml donde se introduce la disolución inicial con una concentración entre 100 y 200 ppm de nitratos.
- Bomba dosificadora (B) para impulsar la disolución inicial desde el matraz hasta la columna de absorción.
- Columna de absorción (CA), para absorber el H_2 en la disolución. La columna tiene unas dimensiones de 60 cm de altura de relleno y 4 cm de diámetro. El relleno son anillos Rasching de vidrio de 3x3 mm.
- Dos Controladores de flujo másico (CFM1 y CFM2) para introducir los diferentes gases que se van a utilizar en los experimentos, con sus respectivas bombonas. Los gases que se introducen por los controladores de flujo son CO_2 y H_2 .
- Reactor (R). En este sistema se fija el catalizador adsorbido en la manta de carbón activo de forma que la disolución lo atraviesa una vez que ha salido de la columna de absorción.
- Septum (S), que permite recoger por medio de una jeringuilla una muestra para

analizar las concentraciones de NO_3^- , NO_2^- y NH_4^+ .

- Dos medidores de presión (CP1 y CP2), colocados a la entrada y salida del reactor.

3.3. Desarrollo de los ensayos

La instalación está diseñada como un sistema cerrado en el que la disolución inicial se recircula durante el periodo que dura el experimento (normalmente 2 horas), provocando que dicha disolución tenga diferentes pasos por el reactor y así reaccione de forma continua, comportándose el reactor como un reactor de flujo pistón con recirculación total, de forma que su ecuación de diseño será asimilable a mezcla perfecta continuo.

Las condiciones de operación con las que se ha trabajado en la instalación se pueden observar en la tabla 2.

Tabla 2. Condiciones de operación de la instalación.

Componentes	valor
Controlador de CO_2 (ml/min)	50
Controlador de H_2 (ml/min)	100
Q_{Bomba} (ml/min)	10
Presión entrada reactor (bar)	1,9
Presión salida reactor (bar)	1,8

El método operativo que se ha seguido para el desarrollo de los ensayos es el siguiente:

1. Colocar el catalizador en el reactor cerrado herméticamente donde tiene lugar la reacción.
2. Preparar la disolución inicial de una concentración determinada de nitratos y verterla sobre el matraz.
3. Encender los controladores de flujo másico y dejar circular por la instalación el H_2 y a continuación el CO_2 .
4. Conectar la Bomba que se utiliza para impulsar la disolución inicial que se encuentra en el matraz.
5. Encender el temporizador y dar paso al comienzo del experimento y la toma de muestras para su posterior estudio.
6. Una vez que se ha acabado el experimento, se desconecta la bomba y se apagan los controladores de flujo másico.
7. Desmontaje del catalizador del reactor para que se seque e impedir su contaminación.
8. Análisis de las muestras obtenidas.

Eliminación de nitratos en agua subterráneas mediante hidrogenación catalítica

Las muestras tomadas se analizan mediante un fotómetro AL400 (figura 5), cuantificándose las concentraciones de nitratos, nitritos y amonio cuyos límites de detección para este ejemplo se indican en la tabla 3.



Figura 5. Fotómetro.

Tabla 3. Campo de medición del fotómetro

Compuesto	Campo de medición
Nitratos	1-30 mg/l N
Nitritos	0,01-0,5 mg/l N
Amonio LR	0,02-2,5 mg/l N
Amonio HR	1-50 mg/l N

De cada muestra tomada, se calcula la conversión de nitratos (X_{NO_3}) y la selectividad a nitritos ($S_{NO_2^-}$) y amonio ($S_{NH_4^+}$); mediante las siguientes expresiones:

$$X_{NO_3} = \frac{\text{moles de } NO_3 \text{ reaccionados}}{\text{moles de } NO_3 \text{ alimentados}} \quad (\text{Ecuación 1})$$

La selectividad se calcula en relación a los pesos moleculares de la siguiente manera:

$$S_{NO_2^-} = \frac{\text{moles de } NO_2^- \text{ producidos}}{\text{moles de } NO_3^- \text{ reaccionados}} \times 100 \quad (\text{Ecuación 2})$$

$$S_{NH_4^+} = \frac{\text{moles de } NH_4^+ \text{ producidos}}{\text{moles de } NO_3^- \text{ reaccionados}} \times 100 \quad (\text{Ecuación 3})$$

La selectividad a N_2 se calculará como:

$$S_{N_2} = 1 - (S_{NO_2^-}) - (S_{NH_4^+}) \quad (\text{Ecuación 4})$$

Las variables se han relacionado con los pasos a través de la manta catalítica que se calcula mediante la ecuación 5.

$$\text{Paso por la manta} = \frac{Q \cdot t}{V} \quad (\text{Ecuación 5})$$

Donde:

Caudal (Q): 10 mL/min.

Tiempo (t): El correspondiente a la toma de la muestra en minutos.

Volumen (V): 250 mL.

3.4. Resultados experimentales

Los experimentos consisten en la hidrogenación catalítica de un agua sintética con una concentración determinada de nitratos, con el objeto de formar mayoritariamente N_2 , e intentando evitar la formación de NO_2^- y NH_4^+ .

Se realizaron 11 ensayos diferentes, de forma que en la tabla 4 se muestran las condiciones de operación utilizadas, en concreto, la concentración inicial de nitratos (C_{NO_3}), duración del ensayo, relación atómica Pt/Cu y superficie específica de la manta utilizada (Se).

Tabla 4. Condiciones de operación de los experimentos realizados.

Ensayos	C_{NO_3} -Inicial (ppm)	Duración (min)	Pt/Cu	Se (m^2/g)
1	100	120	1:2700	1500
2	100	120	1:2700	1500
3	105	120	1:2700	1500
4	200	120	1:2700	1500
5	110	120	1:2700	1500
6	100	120	1:2700	1500
7	120	120	1:100	1500
8	125	180	1:100	1500
9	100	120	1:100	1500
10	100	120	1:100	2000
11	100	120	1:100	2000

De los once ensayos realizados, tan solo de seis de ellos se pudieron obtener resultados válidos, dichos experimentos fueron los números: 1, 3, 4, 5, 7 y 8, y son los que se muestran a continuación.

Experimentos 1 y 3

En estos ensayos se utilizó una manta de carbón activo(sin calcinar) con una superficie específica de $1500 m^2/g$. La relación de Pt: Cu elegida es de 1:2700 y la concentración de NO_3^- del agua sintética estaba en torno a 100 ppm. Los resultados de ambos experimentos se muestran en las tablas 5 y 6.

Tabla 5. Datos experimentales del ensayo nº1.

t (min)	Paso por membrana	C _{NO3-} (ppm)	C _{NO2-} (ppm)	C _{NH4+} (ppm)	X _{NO3-} (%)	S _{NO2-} (%)	S _{NH4+} (%)
0	0	100	-	-	-	-	-
30	1,2	52,5	*	1,5	47,5	*	10,88
60	2,4	37,5	*	1,8	62,5	*	9,92
90	3,6	40	*	1,4	60	*	8,04
120	4,8	32,5	*	1,7	67,5	*	8,67

* En este caso las concentraciones de NO₂⁻ se encuentra fuera del rango (< 0,01 mg/l), como consecuencia la selectividad a NO₂⁻ es inferior a 0,02%.

Tabla 6. Datos experimentales del ensayo nº3.

t (min)	Paso por membrana	C _{NO3-} (ppm)	C _{NO2-} (ppm)	C _{NH4+} (ppm)	X _{NO3-} (%)	S _{NO2-} (%)	S _{NH4+} (%)
0	0	105	-	-	-	-	-
30	1,2	80	1*	2*	24	1*	2*
50	2	85	1*	2*	19	1*	2*
80	3,2	85	1*	2*	19	1*	2*
120	4,8	75	1*	2*	29	1*	2*

1* En este caso las concentraciones de nitritos se encuentra fuera del rango (< 0,01 mg/l), como consecuencia la selectividad a nitritos es inferior a 0,043%.

2* En este caso las concentraciones de NH₄⁺ se encuentra fuera del rango (< 0,02 mg/l), como consecuencia la selectividad a NH₄⁺ es inferior a 0,23%.

Como se observa en ambos ensayos se obtienen bajas selectividades a NO₂⁻ y NH₄⁺ y conversiones que pueden alcanzar valores cercanos al 70%.

Experimento 4

En este experimento se duplica la concentración de nitratos para observar si afecta a la selectividad de nitritos y amonio. El resto de parámetros se mantienen constantes. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 7.

Tabla 7. Datos experimentales del ensayo nº4.

t (min)	Paso por membrana	C _{NO3-} (ppm)	C _{NO2-} (ppm)	C _{NH4+} (ppm)	X _{NO3-} (%)	S _{NO2-} (%)	S _{NH4+} (%)
0	0	200	-	-	-	-	-
30	1,2	140	*	2,8	30	*	16,07
50	2	140	*	2,6	30	*	14,93
80	3,2	135	*	4	33	*	21,20
120	4,8	130	*	2,2	35	*	10,83

* En este caso las concentraciones de NO₂⁻ se encuentra fuera del rango (< 0,01 mg/l), como consecuencia la selectividad a NO₂⁻ es inferior a 0,018%.

Como se aprecia en la tabla 7, la selectividad a NO₂⁻ es inapreciable, y la selectividad a NH₄⁺ se ha incrementado ligeramente. Por otro lado, se observa que en los ensayos 3 y 4 las conversiones son inferiores a las obtenidas en el primer experimento, lo que hace pensar que se ha producido una desactivación del catalizador.

Experimento 5

Teniendo en cuenta la posible desactivación de la manta se procede a su reactivación siguiendo el procedimiento mencionado en el apartado 3.1, punto c. Una vez regenerada la manta, se procede a su utilización de igual manera que los ensayos anteriores. Al regenerar la manta, se obtienen conversiones algo mayores, pero sin alcanzar los valores del primer ensayo. Se producen en este caso altas selectividades a N₂ como se confirma en los valores de la tabla 8.

Tabla 8. Datos experimentales del ensayo nº5.

t (min)	Paso por membrana	C _{NO3-} (ppm)	C _{NO2-} (ppm)	C _{NH4+} (ppm)	X _{NO3-} (%)	S _{NO2-} (%)	S _{NH4+} (%)
0	0	110	-	-	-	-	-
15	0,6	105	1*	2*	5	1*	2*
30	1,2	100	1*	2*	9	1*	2*
50	2	80	1*	2*	27	1*	2*
80	3,2	70	1*	2*	36	1*	2*
120	4,8	65	1*	2*	41	1*	2*

1* En este caso las concentraciones de NO₂⁻ se encuentra fuera del rango (< 0,01 mg/l), como consecuencia la selectividad a NO₂⁻ es inferior a 0,028%.

Eliminación de nitratos en agua subterráneas mediante hidrogenación catalítica

2* En este caso las concentraciones de NH_4^+ se encuentra fuera del rango ($< 0,02 \text{ mg/l}$), como consecuencia la selectividad a NH_4^+ es inferior a 0,15%.

Experimento 7

Dado que los valores de conversión no son excesivamente altos, se decide aumentar la cantidad de platino en el catalizador, siendo ahora la relación Pt: Cu a 1:100. Como se aprecia en la tabla 9, la conversión no se ve afectada por la relación Pt: Cu y las selectividades a NO_2^- y NH_4^+ se encuentran por debajo del límite de detección.

Tabla 9. Datos experimentales del ensayo nº7.

t (min)	Paso por membrana	$C_{\text{NO}_3^-}$ (ppm)	$C_{\text{NO}_2^-}$ (ppm)	$C_{\text{NH}_4^+}$ (ppm)	$X_{\text{NO}_3^-}$ (%)	$S_{\text{NO}_2^-}$ (%)	$S_{\text{NH}_4^+}$ (%)
0	0	120	-	-	-	-	-
30	1,2	105	1*	2*	13	1*	2*
50	2	85	1*	2*	29	1*	2*
80	3,2	80	1*	2*	33	1*	2*
120	4,8	75	1*	2*	38	1*	2*

1* En este caso las concentraciones de NO_2^- se encuentra fuera del rango ($< 0,01 \text{ mg/l}$), como consecuencia la selectividad a NO_2^- es inferior a 0,028%.

2* En este caso las concentraciones de NH_4^+ se encuentra fuera del rango ($< 0,02 \text{ mg/l}$), como consecuencia la selectividad a NH_4^+ es inferior a 0,15%.

Experimento 8

En este ensayo se aumenta el tiempo de operación a 180 minutos, trabajando con relación Pt: Cu de 1:100. Los resultados se muestran en la tabla 10.

Tabla 10. Datos experimentales del ensayo nº8.

t (min)	Paso por membrana	$C_{\text{NO}_3^-}$ (ppm)	$C_{\text{NO}_2^-}$ (ppm)	$C_{\text{NH}_4^+}$ (ppm)	$X_{\text{NO}_3^-}$ (%)	$S_{\text{NO}_2^-}$ (%)	$S_{\text{NH}_4^+}$ (%)
0	0	125	-	-	-	-	-
30	1,2	110	1*	2*	12	1*	2*
50	2	105	1*	2*	16	1*	2*
80	3,2	105	1*	2*	16	1*	2*
120	4,8	100	1*	2*	20	1*	2*
180	7,2	95	1*	2*	24	1*	2*

Eliminación de nitratos en agua subterráneas mediante hidrogenación catalítica

- 1* *En este caso las concentraciones de NO_2^- se encuentra fuera del rango ($< 0,01 \text{ mg/l}$), como consecuencia la selectividad a NO_2^- es inferior a 0,043%.*
- 2* *En este caso las concentraciones de NH_4^+ se encuentra fuera del rango ($< 0,02 \text{ mg/l}$), como consecuencia la selectividad a NH_4^+ es inferior a 0,23%.*

Tras realizar los experimentos 7 y 8 con la nueva relación de Pt-Cu en las nanopartículas, no se observan modificaciones en cuanto a la conversión de los nitratos. Una posible causa de esto es que, durante los experimentos, las nanopartículas impregnadas en la manta se desprenden de las mismas, produciendo estas conversiones tan bajas.

Para intentar evitar esto, se modifica el tipo de soporte. Para estos nuevos experimentos se trabaja con una nueva manta de carbón activo con un área superficial de 2000 m²/g. Además, la manta es calcinada previamente a su activación con el objetivo de ver si las nanopartículas no se desprenden y como consecuencia se mantiene la actividad del catalizador, (véase apartado 3.1.).

Los experimentos realizados tras estas modificaciones no dieron los resultados esperados y no se presentan en esta memoria.

Un resumen de los resultados finales obtenidos en los distintos experimentos se muestra en la tabla 11.

Tabla 11. Resumen de los resultados obtenidos.

Experimento nº	Conversión NO ₃ ⁻ (%)	Selectividad NO ₂ ⁻ (%)	Selectividad NH ₄ ⁺ (%)
1	67,5	<0,02	8,67
3	29	<0,043	<0,23
4	35	<0,018	10,8
5	41	<0,028	<0,15
7	38	<0,028	<0,15
8	24	<0,043	<0,23

Como se puede apreciar en la tabla 11 es en el experimento 1 donde se ha obtenido conversiones más elevadas, sin embargo, la selectividad a NH₄⁺ también es alta y como consecuencia se tienen concentraciones finales de NH₄⁺ superiores a las que permite la normativa (0,5 ppm).

Como consecuencia hay que seleccionar unas condiciones que permitan cumplir la normativa, por lo tanto, no se deberá trabajar a altas conversiones de nitratos para que la concentración de NH₄⁺ no sobrepase los límites marcados por la legislación vigente.

3.5. Cinética de la reacción

En este apartado se va a estudiar la cinética de hidrogenación de nitratos. Para ello se han utilizado los resultados del mejor experimento, el número 1, que se muestran en la tabla 12.

Tabla 12. Datos experimento 1.

Concentración (ppm)	Tiempo (min)
100	0
52,5	30
37,5	60
40	90
32,5	120

Para calcular la expresión de velocidad de este reactor se aplica el método diferencial para calcular el orden de reacción y el método integral para el cálculo de la constante cinética.

A) Método diferencial

Se procede a la representación de la concentración de nitratos frente al tiempo en el que se ha tomado la muestra (tabla 12) y se ajusta a un polinomio de 2º grado como se muestra en la figura 6. Este ajuste no es bueno, ya que las pendientes de los dos últimos puntos son nulas o positivas, por lo que se deberán eliminar en el siguiente paso.

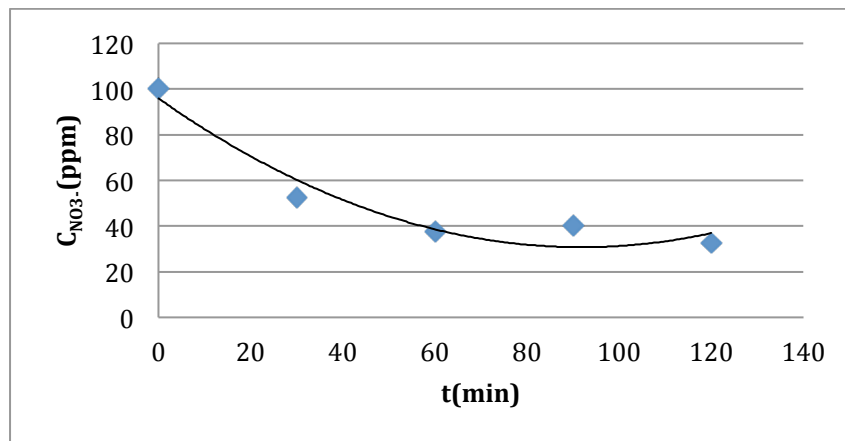


Figura 6. Ajuste de la concentración frente al tiempo.

La ecuación de la curva polinómica que ajusta esta gráfica es:

$$y = 0,0077x^2 - 1,4202x + 95,929 \quad R^2 = 0,9398$$

La expresión de la velocidad correspondiente a este ajuste será:

$$\frac{-dC_{NO_3^-}}{dt} = 1,4202 - 0,00155t$$

De forma que representando $\ln \left[\frac{-dC_{NO_3^-}}{dt} \right]$ frente a $\ln [C_{NO_3^-}]$ se puede obtener el orden de la reacción (figura 7).

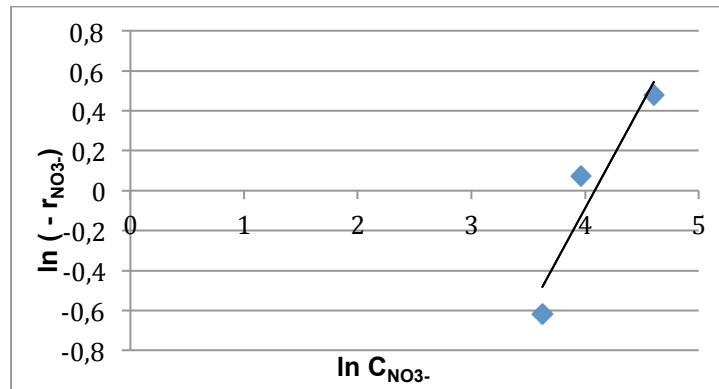


Figura 7. Método diferencial.

La ecuación de la línea recta que ajusta esta gráfica es:

$$y = 1,047x - 4,2769 \quad R^2 = 0,896$$

Como se aprecia en la figura 7, se obtiene un orden de reacción 1, lo cual corresponde con lo hallado por Fan y cobs [36] y Ramavandi y cobs[37]

B) Método integral

La ecuación de velocidad obtenida mediante el método diferencial es:

$$(-ra) = \frac{-dC_{NO_3^-}}{dt} = k_{observ.} C_{NO_3^-} \quad (\text{Ecuación 6})$$

Donde $C_{NO_3^-}$ es la concentración de nitratos en ppm, t es el tiempo de reacción (min) y k_{observ} representa la constante cinética (min^{-1}), que se obtiene mediante la utilización del método integral como se muestra en la figura 8.

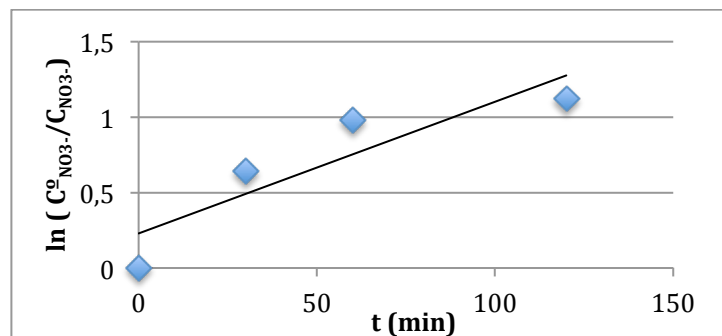


Figura 8. Método integral.

Representación que al ajustarla a una línea recta :

$$y = 0,0084x + 0,2291 \quad R^2 = 0,7985$$

Como consecuencia la constante cinética toma el valor de $k_{\text{observ}} = 0,0084 \text{ min}^{-1}$. Se puede optimizar el valor de la constante cinética utilizando "Solver", obteniéndose en este caso un valor de $k_{\text{observ}} = 0,013 \text{ min}^{-1}$. Una comparación de la bondad del ajuste se muestra en la figura 9.

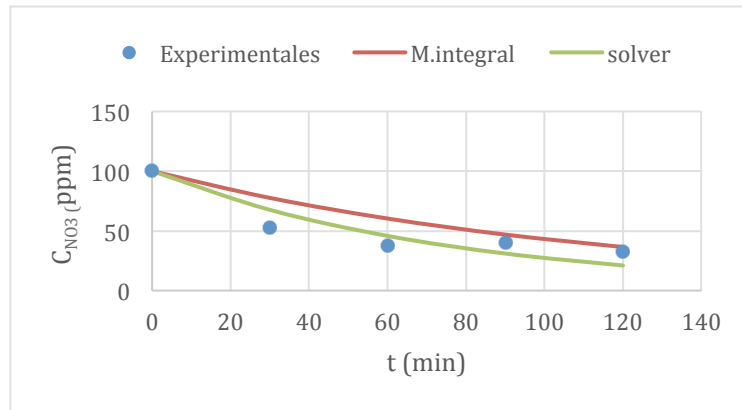


Figura 9. Comparación de ajuste para orden 1.

Por lo que se toma como valor de la constante cinética el obtenido mediante "Solver", ya que aunque predice conversiones finales mayores, ajusta mejor los datos para conversiones inferiores. En cualquier caso el valor de la constante cinética es mismo orden de magnitud que lo encontrado por Fan y cobs [36] y Ramavandi y cobs [37]

Por otro lado, al tratarse de un reactor catalítico heterogéneo, la constante cinética se debe referir al peso de catalizador utilizado por litro de disolución, como consecuencia se debe calcular una constante k' mediante la ecuación 7.

$$k' = \frac{k_{\text{observ}}}{\left(\frac{m_{\text{catal}}}{V_{\text{disol}}}\right)} \quad (\text{Ecuación 7})$$

Donde:

$$k_{\text{observ}} = 0,013 \text{ min}^{-1}$$

$$m_{\text{catal}} = \text{masa de catalizador} = \text{sección (m}^2\text{)} \times \text{peso (g/ m}^2\text{)} = 10^{-2} \text{ m}^2 \times 165 \text{ g/ m}^2 = 1,65 \text{ g.}$$

$$V_{\text{disol}} = 250 \text{ ml} = 0,25 \text{ l.}$$

Sustituyendo, la k' alcanza un valor de $1,97 \cdot 10^{-3} \text{ L/ g min}$ y la ecuación de velocidad que se obtiene será:

$$-r_{\text{NO}_3^-} = 1,97 \cdot 10^{-3} \left(\frac{\text{l}}{\text{gcat min}}\right) \cdot C_{\text{NO}_3^-} \text{ (ppm)}$$

4. Diseño de la planta potabilizadora

4.1 Ubicación de la planta

Para la selección de la localización de la planta desnitrificadora se ha elegido como zona de estudio uno de los lugares de España con alto nivel de explotación agraria y en la que se conocen datos de la contaminación que genera la misma. Se ha decidido centrarse en la Comunidad Autónoma de La Rioja, ya que la actividad más importante de esta región es la agricultura, principalmente el cultivo de la uva.

El Gobierno de La Rioja dispone de una red de control operativa desde el año 1996 para la información sobre el estudio de las aguas subterráneas, atendiendo a los requerimientos de la Directiva 91/676/CEE, de 12 de diciembre de 1991, relativa a la protección de las aguas contra la contaminación producida por nitratos procedentes de fuentes agrarias. Desde entonces, ha evolucionado en criterios y objetivos y se ha ampliado con nuevos puntos de control [38].

En la figura 10 se muestra la ubicación de las tres Zonas Vulnerables designadas en la Comunidad Autónoma de La Rioja: [39]

- Zona 1. Masa de agua subterránea del aluvial del Oja (9.429 ha).
- Zona 2. Glacis de Aldeanueva de Ebro (869 ha).
- Zona 3. Masa de agua subterránea del aluvial bajo del Najerilla (777 ha).

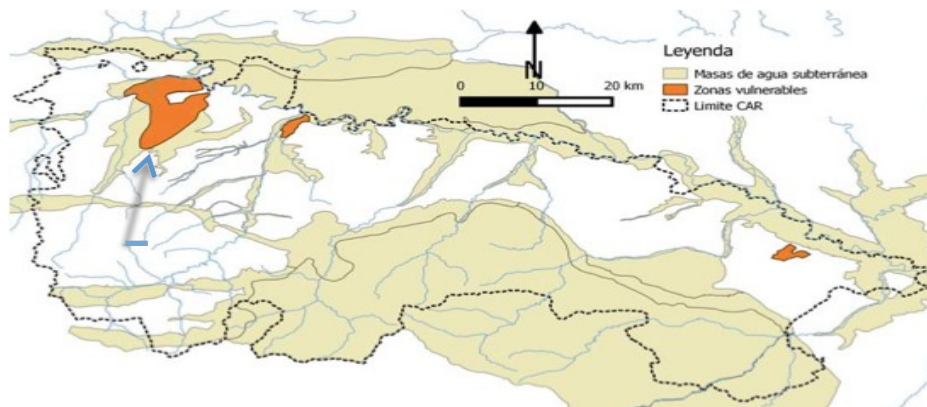


Figura 10. Ubicación de las tres zonas vulnerables designadas en La Rioja.

Uno de los requisitos de la planta desnitrificadora es que debe tratar agua procedente de pozos subterráneos con un contenido superior al marcado por el BOE, por lo que se seleccionará uno de los 45 puntos de muestreo que se pueden ver en el Anexo D. [40]

El punto que se ha elegido dentro de la zona vulnerable 1, correspondiente al aluvial del Oja y señalado en la figura 10, emplazado al norte de la Sierra de la Demanda. Se localiza en su totalidad en la Comunidad Autónoma de La Rioja y coincide con la cuenca hidrográfica del río Oja, aguas abajo del núcleo de Ezcaray. La zona corresponde a la unidad hidrogeológica 09.04.03. Más información acerca de las características del punto elegido, así como del aluvial al que pertenece se detalla en el Anexo E. Las características de la población donde se encuentra el pozo y las condiciones del agua de este pozo a tratar se muestran en las tablas 13 y 14.

Tabla 13. Datos de la Ciudad de Haro.

Población	11.305 habitantes
Superficie	40.53 km ²
Elevación	478 m
Ubicación	noroeste de La Rioja
Economía	Viticultora

Tabla 14. Datos del agua de pozo.

Parámetro	Unidad	Valor
Alcalinidad	mg/L CO ₃ Ca	157
Amonio total	mg/L NH ₄	<0.13
Calcio	mg/L Ca	118
Cloruros	mg/L Cl	57.8
CO ₂ libre	mg/L	16
Conductividad a 20 °C	µs/cm	743
Fosfatos	mg/L PO ₄	<0.05
Magnesio	mg/L Mg	18.8
Nitratos	mg/L NO ₃	56
Nitritos	mg/L NO ₂	<0.020
Oxígeno disuelto	mg/L O ₂	11.1
Oxígeno disuelto(% sat)	% sat	106
pH		7.1
Potasio	mg/L K	2.3
Potencial redox	mV	73
Sodio	mg/L Na	18.9
Sulfatos	mg/L SO ₄	138
Temperatura del agua	°C	14.7
Temperatura del aire	°C	21.7

La ubicación que se ha elegido para la planta desnitrificadora, se encuentra en el municipio de Haro lo que permite reducir el coste de la instalación hidráulica. Es preciso indicar que esta planta desnitrificadora se instala como ampliación de la planta potabilizadora de Haro, descrita en el anexo H.

4.2 Instalación Hidráulica

El caudal que se admite por habitante es diferente en función del tamaño de la población según dicta el BOE. Así pues, en el municipio de Haro, cuya población es de 11.305 habitantes, permite un rango de admisión de 180-670 L/hab*día y el valor referencia sobre el que se basan los cálculos es de 340 L/hab*día. Esto implica un consumo de 44,5 litros por segundo, de los cuales la tercera parte se obtendrá de agua de pozo (14,8 L/ s), que es el caudal que se utiliza para el diseño de la instalación.

La instalación hidráulica que se va a diseñar se va a dividir en dos tramos, esquematizados en la figura 11.

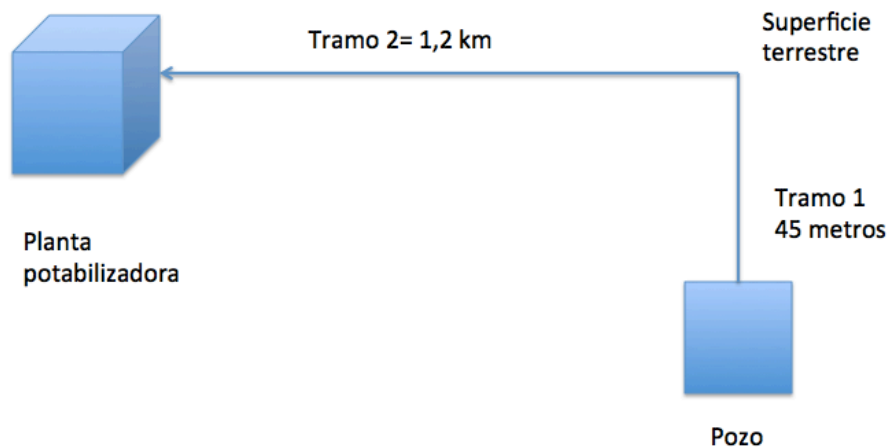


Figura 11. Instalación hidráulica de la planta.

El primero de ellos hace referencia a las tuberías que se encargan de impulsar el agua desde el pozo, el cual tiene una profundidad de 93 metros [41], hasta el codo de 90°, después de éste da comienzo el segundo tramo de tuberías. A una profundidad de 45 metros se sumerge la bomba de pozo encargada de impulsar el agua para su posterior tratamiento.

El segundo tramo se encarga de unir desde el codo de 90° del primer tramo hasta el lugar donde se encuentra la planta. La planta se construirá en un terreno cercano, dentro del recinto municipal donde se encuentran las diferentes estructuras encargadas de potabilizar el agua, a una distancia de 1,2 km del pozo.

El material de la tubería elegida es PVC por sus buenas prestaciones en relación a su coste, más información en Anexo G. Para determinar el diámetro interno de la tubería y así conseguir que la instalación no se encuentre sobredimensionada, se utiliza como base de cálculo la velocidad del fluido, que se toma 1 m/s.

En la tabla 15 se puede encontrar las variables que se utilizan para calcular las pérdidas de carga y la potencia de la bomba.

Tabla 15. Variables utilizadas.

Variable	Valor
Densidad (kg/m ³)	1000
Viscosidad (kg/ms)	0,001
Diámetro interno (m)	0,137
Rugosidad (m)	0,002
Superficie (m ²)	0,0148
Velocidad (m/s)	1
Caudal (m ³ /s)	0,0148

Conocidos el caudal y la velocidad, el diámetro interno calculado es de 137,4 mm, tomando de diámetro nominal 140 mm.

Para calcular el valor de las pérdidas de carga se aplica la ecuación de Darcy-Weisbach.

$$h=f(\text{Re}, E/D) \quad (\text{Ecuación 8})$$

Para poder obtener el factor de fricción, que será el mismo para los dos tramos, se utiliza el Diagrama de Moody. Se precisa conocer el valor del Reynolds y el cociente de E/D, la E hace referencia a la rugosidad de la tubería [42].

Con los datos de la tabla 15, la longitud de los tramos y el diámetro interno se obtienen unos valores de Reynolds de $1,37 \cdot 10^{+5}$ y E/D de 0,0145. Con estos valores se observa en el Diagrama de Moody y se obtiene que el factor de fricción es de $f=0,042$.

Como consecuencia de todos estos cálculos, las pérdidas de carga son:

- Tramo 1: 0,70 metros de agua.
- Tramo 2: 18,76 metros de agua.
- Totales=0,12 + 1,59 = 19,46 metros de pérdidas totales de agua.

Para la selección de la bomba que se colocará sumergida en el pozo hay que tener en cuenta dos variables: la altura ($H=45$ metros) y el caudal ($Q= 0,0148 \text{ m}^3/\text{s}$). En la determinación de la altura influyen las pérdidas de carga que adquiere ese tramo, por lo que se deberá de coger una bomba que sea capaz de impulsar el agua a una altura superior para así trabajar en unas condiciones que permitan evitar problemas. Se ha seleccionado como bomba impulsora, una bomba centrífuga multietapa de eje horizontal de la casa Remagua S.L. [43]

En la figura 12 se puede observar el campo de actuación de la bomba.

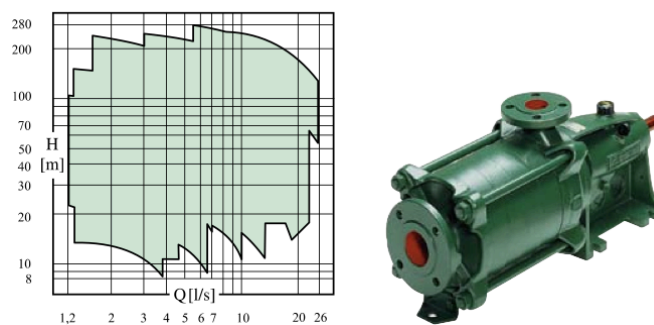


Figura 12. Bomba de agua con su gráfica de actuación.

Como se puede observar cumple con las condiciones de trabajo que se necesitan, pudiendo incluso llegar a impulsar el agua hasta una altura máxima de 280 metros y un caudal máximo de 26 l/s. La potencia puede alcanzar hasta los 55 kW. Se debe tener en cuenta la posibilidad de que la bomba cavite, luego es preciso elegir bien la bomba, dentro de este tipo, teniendo en cuenta el coste que eso genera.

4.3 Descripción de la planta desnitrificadora

En la figura 13 se puede observar, de forma esquemática, la distribución de diferentes equipos que forman parte en el proceso de desnitrificación :

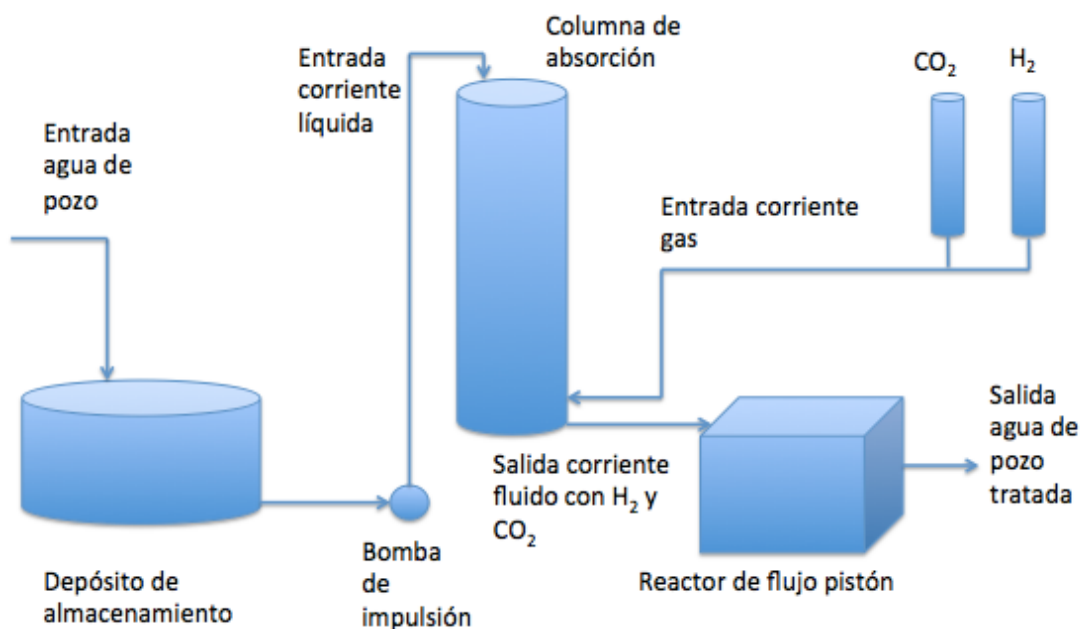


Figura 13. Esquema del proceso de desnitrificación de la ETAP.

El proceso de desnitrificación comienza con la entrada del agua a tratar a un tanque de almacenamiento, localizado a la entrada de la planta potabilizadora. En este depósito se almacena el agua proveniente del pozo subterráneo del que se desea reducir el contenido de nitratos para hacerla potable.

Posteriormente el agua es impulsada por una bomba, a la salida del depósito, hacia una columna de absorción, donde también se introduce una corriente gaseosa con hidrógeno y dióxido de carbono en una relación 2:1. En esta columna es donde se produce la absorción del hidrógeno en el agua contaminada.

La corriente líquida sale de la columna de absorción hacia el reactor de flujo pistón, donde se encuentra el catalizador desarrollado en la fase experimental. En este reactor se produce la desnitrificación de los nitratos en el agua haciendo una reducción selectiva hacia nitrógeno

evitando, en la medida de lo posible, la formación de productos secundarios nocivos para la salud, como el amonio y los nitritos.

4.3.1. Tanque de almacenamiento

Este equipo se utiliza para almacenar el agua a tratar proveniente del pozo. El tanque se utiliza para asegurar un caudal constante para la planta desnitrificadora durante su funcionamiento, evitando que la planta deje de funcionar. Para el tanque se ha fijado un volumen de 60.000 litros y una altura de 2 metros, la base del tanque es circular. Con estas dimensiones la planta podría estar funcionando únicamente con el caudal proveniente del tanque más de una hora sin necesidad que el tanque este siendo alimentado. En resumen, las dimensiones del tanque son de:

Volumen: 60.000 litros.

Radio: 3 metros → Diámetro: 6 metros.

Altura: 2 metros.

El material elegido para este tanque es un material polimérico, polietileno.[44]

4.3.2. Columna de absorción

El propósito de este equipo es permitir y promover el contacto íntimo entre la fases acuosas (agua de pozo con 56 ppm de NO_3^-) y la fase gas (H_2 y CO_2 en una relación 2/1). [45]

Un esquema de la columna se muestra en la figura 14.

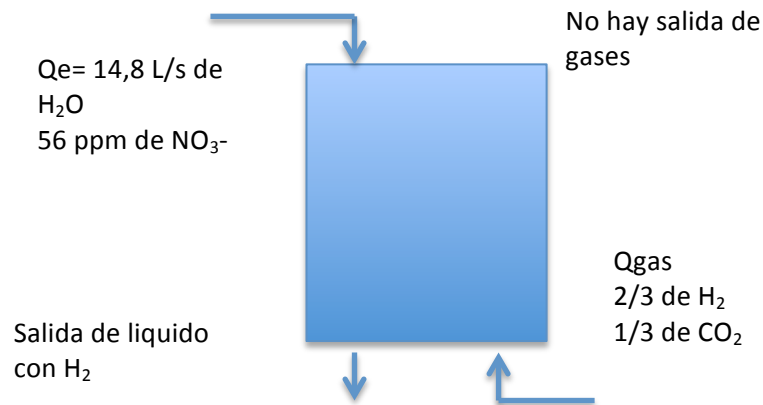
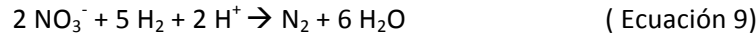


Figura 14. Esquema columna de absorción.

El proceso de absorción se ve favorecido por la presión de forma que la columna trabajará a una presión de 3 atm y a 20°C. En estas condiciones, las concentraciones de saturación de H_2 y CO_2 en agua son 3,25 y 17,21 ppm respectivamente.

Eliminación de nitratos en agua subterráneas mediante hidrogenación catalítica

Como consecuencia las dimensiones de la columna de absorción vendrán limitadas por la cantidad de H₂ que se quiere disolver. La cantidad necesaria de H₂ disuelto viene determinada por la estequiometría y la conversión de la reacción de reducción de nitratos (ecuación 9) en medio ácido.



De tal forma que para una conversión del 40% y una concentración de 56 ppm de nitratos se necesitan 1,8 ppm de H₂ disuelto, valor inferior al de saturación. Suponiendo una eficacia de absorción del 80%, la concentración de H₂ que se desea alcanzar será de 2,6 ppm, como consecuencia la cantidad de H₂ que se deberá introducir se calcula como:

$$F_{\text{H}_2} \left(\frac{\text{kmol}}{\text{h}} \right) = F_{\text{H}_2\text{O}} \left(\frac{\text{kmol}}{\text{h}} \right) \cdot x_{\text{H}_2} \left(\frac{\text{kmol H}_2}{\text{kmol H}_2\text{O}} \right)$$

Siendo:

$$F_{\text{H}_2\text{O}} \text{ el caudal molar de agua a tratar, es decir: } 14,8 \frac{\text{L}}{\text{s}} \times 1 \frac{\text{kg}}{\text{L}} \times \frac{1}{18} \frac{\text{kmol}}{\text{kg}} \times \frac{1}{3600} \frac{\text{s}}{\text{h}} = 2960 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}$$

$$x_{\text{H}_2} \text{ la fracción molar de hidrógeno en agua, que tiene el valor de } \frac{\frac{2,6 \times 10^{-3} \frac{\text{g}}{\text{L}}}{2} \frac{\text{mol}}{\text{mol}}}{55,55 \frac{\text{moles H}_2\text{O}}{\text{L H}_2\text{O}}} = 2,34 \cdot 10^{-5}$$

De esta forma, el caudal de H₂ que se disuelve y que hay que introducir a la columna será 69,27 mol/h y teniendo en cuenta que el caudal de introducido CO₂ es la mitad de H₂, el caudal total de la corriente gaseosa será de 103,9 mol/h. En la figura 15 se esquematizan los caudales y composiciones de cada una de las corrientes.

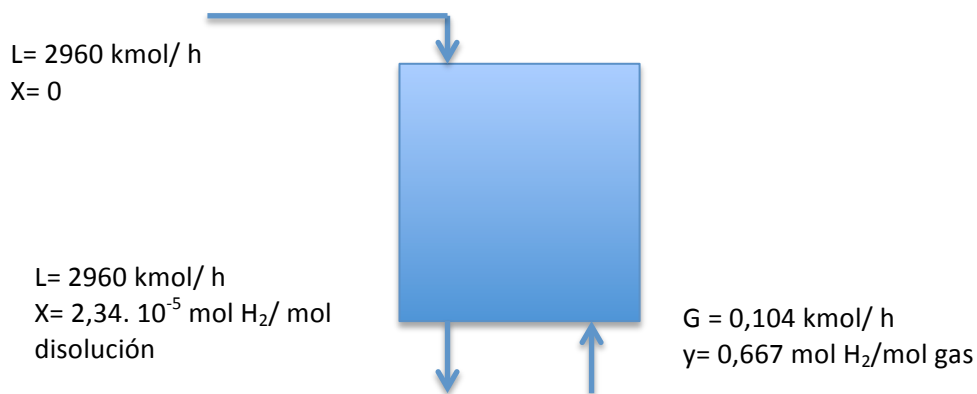


Figura 15. Caudales y composiciones en la columna de absorción.

Para dimensionar la columna se debe calcular el diámetro y la altura de la columna, así como especificar el tipo y dimensiones del relleno (Anexo B).

Para el cálculo del diámetro, se utiliza la correlación que viene dada por la figura 16, de tal forma que se determina el diámetro para el cual la velocidad del gas es el 80 % de la velocidad de inundación.

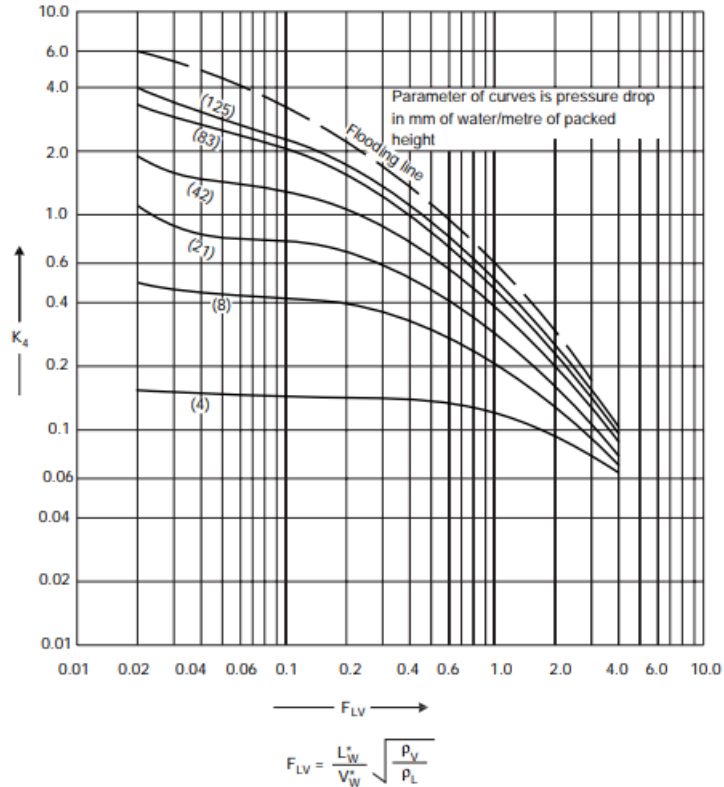


Figura 16. Correlación entre las tasas de flujo de líquido y vapor, propiedades físicas del sistemas y características del empaque [46].

Debido a que el caudal de gas es muy pequeño con respecto al caudal de líquido ($L_W/V_W = 32.000$), el valor de F_{LV} que se representa en las abscisas toma el valor de 1432, valor muy superior al máximo valor de la gráfica. Esto implica, que la pérdida de carga es despreciable, y no se va a producir inundación en ninguno de los casos, pudiéndose seleccionar el diámetro que más interese. Para cálculos sucesivos se ha supuesto un área transversal de la torre de 1 m^2 .

Respecto al cálculo de la altura de la torre, hay que determinar si controla la película gaseosa o la líquida y para ello se deben calcular los coeficientes de transferencia de materia tanto en la película líquida (k_L) como en la gaseosa (k_G) Para su cálculo se utiliza el método de Onda [46] de forma que k_L viene determinado por la ecuación 10 y k_G por la ecuación 11.

$$k_L \left(\frac{\rho_L}{\mu_L g} \right)^{1/3} = 0.0051 \left(\frac{L}{a_W \mu_L} \right)^{2/3} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_L} \right)^{-0.5} (a_t d_p)^{0.4} \quad (\text{Ecuación 10})$$

$$\frac{k_G R T}{a_t D_V} = K_5 \left(\frac{G}{a_t \mu_G} \right)^{0.7} \left(\frac{\mu_G}{\rho_G D_G} \right)^{1/3} (a_t d_p)^{-2.0} \quad (\text{Ecuación 11})$$

Donde:

$$\rho_L = \text{Densidad del líquido} = 1000 \text{ kg/m}^3.$$

$$\rho_G = \text{Densidad del gas} = 2 \text{ kg/m}^3.$$

$$\mu_L = \text{Viscosidad del líquido} = 10^{-3} \text{ N.s/m}^2$$

$$\mu_G = \text{Viscosidad del gas} = 2,37 \cdot 10^{-5} \text{ N.s/m}^2$$

$$g = \text{gravedad} = 9.8 \text{ m/s}^2$$

$$L_w^* = \text{Caudal másico del líquido por unidad de sección} = 14,8 \text{ kg/s.m}^2 \text{ (Se ha supuesto una sección de } 1 \text{ m}^2 \text{)}$$

$$V_w^* = \text{Caudal másico de gas por unidad de sección} = 4,62 \cdot 10^{-4} \text{ kg/s.m}^2$$

$$A_w = \text{Área efectiva de empaquetamiento que se calcula por la ecuación 12, m}^2/\text{m}^3.$$

$$\frac{a_w}{a_t} = 1 - \exp \left[-1.45 \left(\frac{\sigma_c}{\sigma_L} \right)^{0.75} \left(\frac{L_w^*}{a \mu_L} \right)^{0.1} \left(\frac{L_w^{*2} a_t}{\rho_L^2 g} \right)^{-0.05} \left(\frac{L_w^{*2}}{\rho_L \sigma_L a} \right)^{0.2} \right] \quad (\text{Ecuación 12})$$

En donde, σ_L , σ_c = tensión superficial del líquido (agua) y del material de relleno (cerámica) = $70 \cdot 10^{-3}$ y $61 \cdot 10^{-3}$ N/m, respectivamente

$$\text{Tomando anillos intalox de cerámica de 2 pulgadas: } a_w = 81,96 \text{ m}^2/\text{m}^3.$$

$$D_L = \text{coeficiente de difusión del H}_2 \text{ en agua, valor estimado } 3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}.$$

$$D_V = \text{Coeficiente de difusión del gas, valor estimado } 2.07 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}.$$

$$a_t = \text{Área/ volumen para el relleno seleccionado (intalox de cerámica de 2 pulgadas)} = 108 \text{ m}^2/\text{m}^3.$$

$$d_p = \text{Tamaño de relleno (intalox de cerámica de 2 pulgadas)} = 0,051 \text{ m}$$

$$k_s = 5,23 \text{ para diámetro de relleno superior a 15 mm.}$$

$$T = \text{temperatura } 293 \text{ K}$$

$$R = \text{Constante de los gases ideales} = 0,082 \frac{\text{atm m}^3}{\text{kmol.K}}$$

Con estas ecuaciones se obtiene los siguientes valores para los coeficientes de transferencia en las películas líquidas y gaseosas:

$$k_L = 3,78 \cdot 10^{-4} \text{ m/s.}$$

$$k_G = 1,142 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \text{s atm}}$$

Para ver cuál es la resistencia controlante se comparan las resistencias de la película líquida con la gaseosa.

$$\text{Resistencia de la película líquida} = \frac{1}{k_L} = 264.6 \text{ s/m.}$$

Eliminación de nitratos en agua subterráneas mediante hidrogenación catalítica

$$\text{Resistencia de la película gaseosa} = \frac{1}{k_G H} = 0.71 \text{ s/m.}$$

Por lo que se ve controla la resistencia en la fase líquida y el coeficiente global de transferencia se calcula a partir de la ecuación 13.

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_G H} + \frac{1}{k_L} \quad (\text{Ecuación 13})$$

El valor del coeficiente global calculado es $K_L = 3,78 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$.

La altura de la columna se calculará como:

$$Z = \frac{L}{K_L C_T a_W} \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx_A}{x^* - x} \quad (\text{Ecuación 14})$$

La integral se calcula entre los valores de fracción molar de hidrógeno en agua a la entrada ($x_1 = 0$) y a la salida (x_2 igual al 80% de la saturación, es decir $x_2 = 2,34 \cdot 10^{-5}$). Para el cálculo de dicha integral se ha supuesto que la fracción de H_2 en el gas permanece aproximadamente constante e igual a $y = 0,667$, como consecuencia, el valor de x^* es el valor en equilibrio con y , es decir $2,92 \cdot 10^{-5}$ y permanece constante. Luego el valor de la integral, que proporciona el valor del número de etapas sería:

$$\text{Nº Etapas} = \int_0^{2,34 \cdot 10^{-5}} \frac{dx_A}{2,92 \cdot 10^{-5} - x_A} = \ln \left[\frac{[2,92 \cdot 10^{-5} - 0]}{[2,92 \cdot 10^{-5} - 2,34 \cdot 10^{-5}]} \right] = 1,616$$

Y por otro lado la altura de cada etapa:

$$\frac{\text{Altura}}{\text{Etapa}} = \frac{L}{K_L \cdot a_W \cdot C_T} = \frac{0,822 \frac{\text{kmol}}{\text{s} \cdot \text{m}^2}}{3,78 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}}{\text{s}} \times 81,96 \frac{\text{m}^2}{\text{m}^3} \times 55,55 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}} = 0,478 \text{ m/etapa.}$$

La altura de la columna será el producto del número de etapas por la altura de cada etapa, es decir 0,772 m.

Si se prefiere utilizar un diámetro más pequeño, por ejemplo 0,5 m, en este caso:

El caudal de líquido por unidad de sección será: $L_w = 75,4 \text{ kg/ s m}^2$. El tamaño del relleno tendrá que ser 1,5 pulgadas y su sección por unidad de volumen $a_t = 194 \text{ m}^2/\text{m}^3$ y tamaño dp = 38 mm

Otros parámetros que cambian son: $a_w = 147,4 \text{ m}^2/\text{m}^3$,

$K_L = 8,5 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$. Con lo que se obtiene una altura de $z = 0,973 \text{ m}$, valores más apropiados para una columna de relleno.

Como consecuencia, se dispondrá de una columna de relleno (intalox 1,5 pulgadas de cerámica) con una altura de 1 m aproximadamente y 0,5 m de diámetro. El material de la columna de absorción será de PVC. .

4.3.3. Diseño del reactor de flujo pistón.

El reactor con el que se va a trabajar en la planta desnitrificadora es de tipo flujo pistón sin recirculación. Para el diseño del reactor se conoce la concentración inicial de nitratos (56 ppm) y la cinética del proceso obtenida en la fase experimental. La conversión se fija en un 40%, ya que con estos valores se obtienen concentraciones de nitratos inferiores a los límites que marca la normativa y se evita la aparición de nitritos que se forman al trabajar a altas conversiones.

La ecuación de diseño para un reactor de flujo pistón es la mostrada en la ecuación 15.

$$\frac{M_{cat}}{m^0_{NO_3^-}} = \int_0^{X_{NO_3^-}} \frac{dX_{NO_3^-}}{(-r_{NO_3^-})} \quad (\text{Ecuación 15})$$

Donde para este caso:

M_{cat} : Masa de catalizador a determinar en g.

$m^0_{NO_3^-}$: Caudal másico de nitratos a la entrada, que se calcula como:

$$C_{NO_3^-} \cdot Q = 56 \text{ g/m}^3 \times 0,0148 \text{ m}^3/\text{s} = 0,829 \text{ g/s} = 49,74 \text{ g/min.}$$

$X_{NO_3^-}$: Conversión en la desnitrificación, que se fija en un 40%.

$-r_{NO_3^-}$: Velocidad de reacción obtenida a partir de la experimentación (apartado 3.5) y que toma el valor de:

$$-r_{NO_3^-} = 1,97 \cdot 10^{-3} \left(\frac{l}{g_{cat} \cdot \text{min}} \right) \cdot C_{NO_3^-} \text{ (ppm)}$$

La ecuación 15 integrada en función de la conversión sería:

$$M_{cat} = m^0_{NO_3^-} \cdot \left[\frac{-\ln(1-X_{AS})}{K C_{NO_3^-}} \right] \quad (\text{Ecuación 16})$$

Sustituyendo:

$$M_{cat} = 49,74 \text{ g NO}_3^- / \text{min} \cdot \left[\frac{-\ln(1-0,4)}{1,97 \cdot 10^{-3} \left(\frac{l}{g_{cat} \cdot \text{min}} \right) \cdot 56 \cdot 10^{-3} \left(\frac{g_{NO_3^-}}{l} \right)} \right]$$

$$M_{cat} = 2,30 \cdot 10^5 \text{ g} = 230 \text{ kg de catalizador.}$$

El catalizador se dispondrá dentro del reactor con las mantas en paralelo tal como se muestra en la figura 17 y el flujo se introducirá perpendicularmente a dichas mantas.

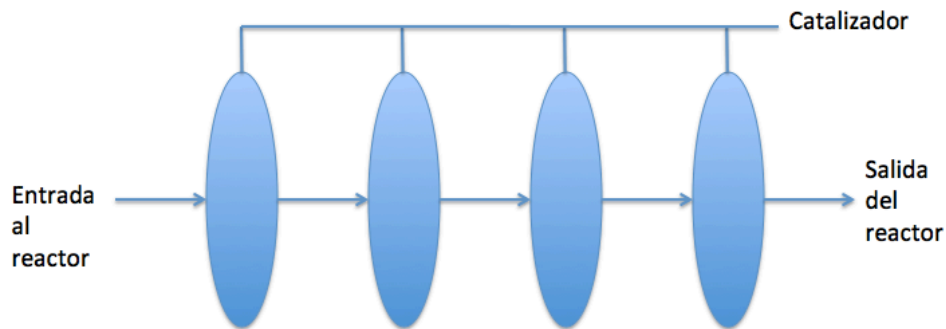


Figura 17. Distribución del catalizador en el reactor.

Si se selecciona un reactor cilíndrico, dispuesto horizontalmente, conocida la densidad (véase anexo I) y fijando el diámetro se puede calcular la longitud del mismo.

$$V(\text{reactor}) = \frac{m_{cat}}{\rho_{cat}} = \frac{230 \text{ kg}}{275 \text{ kg/m}^3} = 0,836 \text{ m}^3.$$

Suponiendo que el diámetro es 1 metro, la longitud necesaria será 1,06 m.

El material utilizado para el reactor es PVC, ya que en el reactor se trabaja a temperatura ambiente y a una presión de 3 atmosferas. La ficha técnica del PVC se puede mirar en el Anexo C.

4.3.4. Diseño del sistema de control para la planta desnitrificadora.

Para la planta desnitrificadora se propone un control regulatorio, así como un diseño de la seguridad que la planta debería de tener para así poder trabajar dentro de ella en un régimen de máxima seguridad previniendo posibles fallos que puedan poner en peligro la seguridad tanto de los trabajadores como de la planta.

- Diseño del control regulatorio de la planta

Para el control de la planta hay que tener en cuenta aquellas variables que se deben mantenerse en su punto de consigna (set point), como por ejemplo el caudal que es preciso tratar en la planta, que viene fijado.

El control del tanque de almacenamiento se va a basar en un control de nivel, donde el sensor de nivel es un medidor de sonda, se utiliza este tipo de medidor por su bajo coste económico si se compara con otros como el medidor de membrana o manométrico. El elemento final de control es una válvula tipo ATC, se encuentra localizada en la corriente de salida al tanque. También se controla el caudal de entrada al tanque con un controlador de caudal donde el elemento final de control está alojado en la misma corriente de entrada, es

una válvula ATO y el medidor utilizado es de flujo volumétrico.

Para el control de la columna de absorción es importante tener en cuenta la influencia que tiene la temperatura y la presión en el equipo. La temperatura es una variable importante ya que la solubilidad depende de la temperatura y la presión, pero ambos parámetros se mantienen aproximadamente constantes.

La presión en cambio si es preciso medirla y controlarla ya que influye en el proceso de hidrogenación. Para el control de presión se mide la presión en el interior de la columna de absorción con un medidor de membrana, son los utilizados habitualmente para el control y se basa en la presión ejercida sobre esta membrana, se transforma en una señal eléctrica mediante un elemento piezoeléctrico. El elemento final de control es una válvula ATO y se encuentra en la corriente de entrada de gases a la columna. También se controla el nivel de la columna de absorción manipulando la corriente de salida. El lazo de control de nivel es idéntico al utilizado en el tanque de almacenamiento, incluido la válvula que es de tipo ATC.

La corriente de gases que entra a la columna previamente ha sido fijada por un control ratio sobre las corrientes gaseosas de CO_2 y H_2 . Se utiliza un control ratio ya que se conoce la relación entre el CO_2 y H_2 , 1:2. Este control ratio cuenta con dos medidores de caudal de presión diferencial, estos medidores están basados en que un elemento primario (tubo Pitot) genera una diferencia de presión en el tubo, constituyendo esta diferencia de presión una medida directa del caudal volumétrico. Este tipo de control tiene la característica de que solo cuenta con un elemento final de control, este se encuentra en la corriente de CO_2 . Al controlador se le introduce como consigna la relación de caudales que se ha fijado.

Por último, se tiene el control del reactor donde se encuentra en catalizador. En el reactor se deben controlar la presión en el interior y la concentración de nitratos a la salida del reactor. En el control de presión, que tiene un medidor de tipo membrana, su elemento final de control, una válvula de tipo ATC, se encuentra localizada en la salida del reactor.

Para controlar la concentración de nitratos se realiza otro control en cascada en donde el lazo de control de la concentración tenga un medidor en la salida del reactor. Este control le envía el set point al controlador de caudal, explicado en el control del tanque de almacenamiento. Si la concentración es superior a la permitida por la legislación, el controlador de concentración le enviara una señal al control de caudal para que cierre la válvula de entrada de agua. Esto puede ser debido a la desactivación de los catalizadores. El control de concentración tiene una desventaja su elevado coste.

- Diseño de la seguridad de la planta.

La seguridad que se va a utilizar en el tanque de almacenamiento va a consistir en dos alarmas, una de alto y otra de bajo nivel colocadas en la parte superior e inferior del tanque respectivamente. Se colocará también un enclavamiento de bajo nivel sobre la bomba colocada a la salida del tanque y para más seguridad se instalará un rebosadero.

Eliminación de nitratos en agua subterráneas mediante hidrogenación catalítica

Para la columna de absorción es preciso colocar alarmas de alta y baja presión, así como alarmas de alto y bajo nivel, estas últimas para prevenir problemas de funcionamiento como la inundación de la columna. Se instalará un enclavamiento de bajo nivel sobre la válvula de salida. Para una mayor seguridad se añadirán un venteo y un vaciado en caso de que haya una circunstancia de alta presión y alto nivel respectivamente.

En el reactor se colocarán alarmas de alta y baja presión. Para prevenir posibles problemas se colocará una alarma de alta temperatura, aunque se trabaja a temperatura ambiente. Como enclavamientos destacar un aliviadero e presión y un vaciado.

5. Conclusiones

En este trabajo se van a distinguir una serie de conclusiones relativas a las diferentes partes que ha tenido el trabajo, por un lado, se tendrán las conclusiones de la fase experimental y por otro lado las relativas a la planta desnitrificadora.

En la parte experimental se han obtenido diferentes conversiones de nitratos entre unos experimentos y otros. Estos valores han oscilado entre el 24 % y el 67,5 % en condiciones de operación similares. Este hecho puede ser debido a una desactivación del catalizador debido a la pérdida de nanopartículas de Pt/Cu impregnadas en el soporte de carbón activo.

Con respecto a la producción de compuestos no deseados como nitritos o amonio, se ha apreciado que las concentraciones de nitritos siempre se encuentran por debajo del límite de detección, lo que implica selectividades inferiores al 0,05 %. Por otro lado, la selectividad a amonio puede alcanzar valores del 10 %, lo que implicaría un incumplimiento de la normativa que las concentraciones serían superiores al límite vigente.

Con todo ello se puede destacar que a conversiones de nitratos inferiores al 40% la formación de nitritos y amonio es prácticamente nula, por lo que se ha utilizado este valor para el diseño del reactor de flujo pistón de la planta desnitrificadora.

Teniendo en cuenta los valores experimentales, se ha ajustado la cinética de hidrogenación de nitratos a una cinética de primer orden respecto a la concentración de nitratos y una constante de $1,97 \cdot 10^{-3} \text{ l/min. g}_{\text{cat}}$.

En cuanto a la parte de la planta desnitrificadora se ha decido elegir como localización la comunidad autónoma de La Rioja, ya que cuenta con gran cantidad de pozos con concentraciones de nitratos superiores a las que indica la normativa (50 ppm) debido en gran parte por su actividad viticultora. Entre las zonas de vulnerabilidad se ha elegido la perteneciente a la zona 1, Masa de agua subterránea del aluvial del Oja. La zona corresponde a la unidad hidrogeológica 09.04.03. La potabilizadora que se ha seleccionado para ampliar se encuentra en el municipio riojano de Haro.

La planta desnitrificadora cuenta con una instalación hidráulica con dos partes claramente diferenciadas (45 m sumergidos y 1,2 km hasta la planta desnitrificadora) con unas pérdidas de carga de 19,5 m de agua. Para la extracción del agua se utiliza una bomba centrífuga multietapa

La columna de absorción que forma parte de la planta desnitrificadora se ha utilizado como relleno, tipo intalox cerámico de 1.5 pulgadas y se trabaja a una presión de 3 atmosferas. Las dimensiones de este equipo son: una altura de 1 metros de altura y un diámetro de 0.5 m.

Eliminación de nitratos en agua subterráneas mediante hidrogenación catalítica

En cuanto al diseño del reactor se ha trabajado siguiendo el modelo de un reactor de flujo pistón. Para obtener una conversión del 40 % a partir de una agua subterránea con 56 ppm de nitratos, son necesarios 230 kg de catalizador en forma de mantas, y dispuestas en serie en un reactor cilíndrico de 1 metro de diámetro y 1,1 m de longitud.

6. Bibliografía y referencias

- [1] C. FRANCH MARTÍ. *PhD thesis*. Universidad Politécnica de Valencia (Valencia), 2011.
- [2] *Wheatley River Improvement Group: a community-based environmental/watershed group in North Central Queens County*. Prince Edward Island (Canadá), [consulta: 14 enero 2018]. Disponible en: <http://www.wheatleyriver.ca/media/nitrates-and-their-effect-on-water-quality-a-quick-study/>
- [3] Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. Resumen de Salud Pública, *Nitrato y Nitrito*. DEPARTAMENTO DE SALUD Y LOS DERECHOS HUMANOS de los EE.UU., Servicio de Salud Pública, Septiembre 2015 [consulta: 21 de enero de 2018]. Disponible en: https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs204.pdf
- [4] FERNÁNDEZ RUIZ, L. *Enseñanzas de la Tierra*, 15 (2007) 255-257.
- [5] Organización Mundial de la Salud, *Metahemoglobinemia*, 2010. [consulta: 18 de febrero 2018]. Disponible en: http://www.who.int/topics/child_health/es/
- [6] *Real Decreto 140/2003*, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano, BOE 45, 2003.
- [7] Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino, Perfil Ambiental de España, 2009. [consulta: 6 de marzo de 2018]. Disponible en: <http://www.hacienda.gob.es/ES/Areas%20Tematicas/Presupuestos%20Generales%20del%20Estado/Paginas/Ministeriod eMedioAmbienteyMedioRuralymarinoFondoparaelest%C3%ADmulodelaEconom%C3%ADAyelEmpleo.aspx>
- [8] Organización Mundial de la Salud –OMS [consulta:10 noviembre de 2018]. Disponible en: <http://www.who.int/es>
- [9] Peel, J.W.; Reddy, K. J.; Sullivan, B. P.; Bowen, J. M. “Electrocatalytic reduction of nitrate in water”. *Water Research*, 37 (2003) 2512-2519.
- [10] Groot, M. T; Koper, M. T. M;” The influence of nitrate concentration and acidity in the electrocatalytic reduction of nitrate on platinum”. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 562 (2004) 81-94.
- [11] Mori, T; Suzuki, J; Fujimoto, K; Watanabe, M; Hasegawa, Y; “Reductive decomposition of nitrate ion to nitrogen in water on a unique hollandite photocatalyst”. *Applied Catalysis B: Environmental*, 23 (1999) 283-289.
- [12] Gao, W; Guan, N; Chen, J; Guan, X; Jin, R; Zeng, H; Liu, Z; Zhang, F; *Applied Catalysis B: Environmental*, 46 (2003) 341-349.
- [13] Vorlop, K. D; Tacke, T; “ Kinetic characterization of catalysts for selective removal of nitrate and nitrite from water”. *Chemie Ingenieur Technik*, 65 (1993) 1500-1500.
- [14] D’arino, M; Pinna, F; Strukul, G; “ Nitrate and nitrite hydrogenation with Pd and Pt/ SnO₂ catalysts: The effect of the support porosity and the role of carbon dioxide in the control of selectivity”. *Applied Catalysis B: Environmental*, 53 (2004) 161-168.

- [15] Gauthard, F; Epron, F; Barbier, J; " Palladium and platinum based catalysts in the catalytic reduction of nitrate in water: effect of copper, silver, or gold addition". En: *Journal of Catalysis* 220 (2003) 182-191.
- [16] Barrabés, N; Just, J; Dafinov, A; Meddina, F; Fierro, J.L.G; Sueiras, J.E; Salagre, P; Cesteros, Y; " Catalytic reduction of nitrate on Pt-Cu and Pd-Cu on active carbon using continuous reactor. The effect of copper nanoparticles". En: *Applied Catalysis B: Environmental* 110(2011)58-70 [consulta: 21 enero 2018]. Disponible en: <http://www.elsevier.com/locate/apcatb>
- [17] Matatov-Meytal, U; " Radial-Flow reactor packed with catalytic cloth: nitrate reduction in hydrogen-saturated water". En: *Ing. Eng. Chem. Res.* 2500,44, 9575-9580.
- [18] Prusse, U; Vorlop, K. D; Hahnlein, M; Daum, J; " Improving the catalytic nitrate reduction". *Studies in surface science and catalysis.* (2000) 2237-2242.
- [19] Epron, F; Gauthard, F; Pineda, C; Barbier, J; " Catalytic reduction of nitrate and nitrite on Pt-Cu/Al₂O₃ catalysts in aqueous solution: Role of the interaction between copper and platinum in the reaction". *Journal of Catalysis.* 198 (2001) 309-318.
- [20] Yoshinaga, Y; Akita, T; Mikami, I; Okuhara, T; "Hydrogenation of nitrate in water to nitrogen over Pd-Cu supported on active carbon". *Journal of Catalysis.* 207 (2002) 37-45.
- [21] Martinez, J; Ortiz, A; Ortiz, I; " State of the art and perspectives of the catalytic and electrocatalytic reduction of aqueous nitrates". *Environ* 207 (2017) 42-59.
- [22] Guías para la calidad del agua potable. Volumen 1 Recomendaciones. Organización Mundial de la Salud 3ª edición 2006. [consulta el 17 de octubre de 2018]. Disponible en: www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/es
- [23] Pintar, A; Batista, j; Levec, J; Kajiuchi, T; "Kinetics of the catalytic liquid-phase hydrogenation of aqueous nitrate solutions". *Appl. Catal. B Environ.* 11 (1996) 81–98.
- [24] Mendow, G; Marchesini, F.A; Mir, E.E; Querini, C.A; "Evaluation of Pd-in supported catalysts for water nitrate abatement in a fixed-bed continuous reactor". *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 1911–1920.
- [25] Garron, A; Lázár, K; Epron, F; "Effect of the support on tin distribution in Pd-Sn/Al₂O₃ and Pd-Sn/SiO₂ catalysts for application in water denitration". *Appl. Catal. B Environ.* 59 (2005) 57–69.
- [26] Bae, S; Jung, J; Lee, W; "The effect of pH and zwitterionic buffers on catalytic nitrate reduction by TiO₂-supported bimetallic catalyst". *Chem. Eng. J.* 232 (2013) 327–337.
- [27] Bou-Orm, N; Iorgu, A; Daniele, S; Guilhaume, N; " Modification of acid-base properties of TiO₂ by Nb and Mg dopants: influence on the activity of Pd-Cu/(Mg, Nb)-TiO₂ catalysts for nitrate hydrogenation". *Appl. Catal. A Gen.* 467 (2013) 414–420.
- [28] Y. Sakamoto, Y. Kamiya, T. Okuhara. "Selective hydrogenation of nitrate to nitrite in water over Cu-Pd bimetallic clusters supported on active carbon". *J. Mol. Catal. A Chem.* 250 (2006) 80–86.

- [29] Liou, Y.H.; Lin, C.J; Weng, S.C.; Ou, H.H; Lo, S.L; “Selective decomposition of aqueous nitrate into nitrogen using iron deposited bimetal”. *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009), 2482–2288.
- [30] Mikami I; Sakamoto Y; Yoshinaga Y; Okuhara T;” Kinetic and adsorption studies on the hydrogenation of nitrate and nitrite in water using Pd-Cu on active carbon support”. *Appl. Catal. B Environ.* 44 (2003) 79–86.
- [31] Gao, W; Guan, N; Chen, J; Guan, X; Jin, R; Zeng, H; Liu, Z; Zhang, F. “Titanium supported Pd-Cu bimetallic catalyst for the reduction of nitrate in drinking water”. En: *Applied Catalysis B: Environmental* 110(2011)58-70 [consulta: 18 enero 2018]. Disponible en: <http://www.elsevier.com/locate/apcatb>
- [32] *PanReac Applichem*. ITW Reagents [consulta: 28 noviembre 2017]. Disponible en: <https://www.itwreagents.com/rest-of-world/en/product/hexachloroplatinic%28iv%29+acid+6-hydrate+%28reag.+ph.+eur.%29+for+analysis%2C+acs/134433>
- [33] *Bodegas Familiares Matarromera*, [consulta: 3 diciembre 2017]. Disponible en: <http://matarromera.es/vinesenti/?age-verified=1b9b872c04>
- [34] *Products*, Kynol [consulta: 29 noviembre 2018]. Disponible en: <http://www.kynol.de/products.html>
- [35] Precipitación incipiente. En: *Preparación y caracterización de precursores y catalizadores*. [Consulta: 6 de marzo de 2018]. Disponible en: <https://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/10685/3de5.VKcap3.pdf;jsessionid=ACEE44A6B111EA742B60C9A70653A17D?sequence=4>
- [36] Fan L; Wang, S; Liu, Y; Yang, W; Hou, X; Su, Y; Zhao, Y; Zhou, X; Chen, Q; Liu, Y; “ Selective reduction of NO₃⁻-N from wastewater to N₂ by Zn/Ag bimetallic particles combined with wet ammonia oxidation process”. *Separation and purification technology* 197 (2018) 325-335
- [37] Ramavandi, B; Mortazavi, S.B; Moussavi, G; Khoshgard, A; Jahangiri, M; “Experimental investigation of the chemical reduction of nitrate ion in aqueous solution by Mg/Cu bimetallic particles”. *Reac kinet Mech Cat* (2011) 102 313-329.
- [38] *Informe sobre la aplicación de la Directiva 91/676/CEE, relativa a la protección de las aguas contra la contaminación producida por nitratos procedentes de fuentes agrarias, correspondiente al cuatrienio 2012-2015 en la Comunidad Autónoma de La Rioja. Evaluación de la calidad en las aguas*. Agricultura, Ganadería y Medio Ambiente, Gobierno de La Rioja.
- [39] *Consejería de agricultura y agronomía* de La Rioja [consulta: 8 abril 2018]. Disponible en: <http://www.larioja.org/agricultura/es>
- [40] *Consejería de agricultura y ganadería* de La Rioja [consulta: 11 abril 2018]. Disponible en: <https://www.larioja.org/ciudadanos/en/oficinas-registro/direccion-horario/consejeria-agricultura-ganaderia-medio-ambiente>

- [41] *Ayuntamiento de la Ciudad de Haro, La Rioja* [consulta: 16 abril 2018]. Disponible en: <https://www.haro.org/es>
- [42] *Apuntes de la asignatura de Fluidotecnia*. Prof. Javier Ballester, Escuela de Ingeniería y Arquitectura, Universidad de Zaragoza, 2017.
- [43] *Remagua S.L.* [consulta: 22 abril 2018]. Disponible en: <http://www.remagua.es/>
- [44] Técnica industrial. [consulta: 7 noviembre 2018]. Disponible en : <http://www.tecnicaindustrial.es/tifrontal/a-5219-material-polimerico-avanzado-construir-grandes-tanques-agua.aspx>
- [45] *Columnas de absorción*. Prof. Jack Zavaleta Ortiz, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Callao. Disponible en: <http://jackzavaleta.galeon.com/balw4.pdf>
- [46] J. M. COULSON Y J. F. RICHARDSON'S CHEMICAL ENGINEERING SERIES volumen 6. EDICIÓN 4. R K SINNOTT
- [47] BOGÁRDI, ISTVAN KUZELKA, ROBERT D. *Nitrate contamination. Exposure, consequence and control, Vol. 30*. NATO ASI Series, 1990.
- [48] Mollinari, R; Argurio, P; Romeo, L; "Studies on interactions between membranes and pollutants in water". *Desalination*, 138 (2001) 271-282.
- [49] Bohdziewicz, J; Bodzek, M; Wassik, E; " The application of reverse osmosis and nanofiltration to the removal of nitrates from groundwater". *Desalination*, 121 (1999) 139-147.
- [50] Aslan, S; Turkman, A; " Combined biological removal of nitrate and pesticides using wheat straw as substrates" *Process Biochemistry*, 40 (2005) 935-943.
- [51] Aslan, S; Turkman, A; " Nitrate and pesticides removal from contaminated water using biodenitrification reactor". *Process Biochemistry*, 41 (2006) 882-886.
- [52] Aslan, S; Turkman, A; "Combined biological removal of nitrate and pesticides using wheat straw as substrates". *Process Biochemistry*, 40 (2005) 417-425.
- [53] *Confederación Hidrográfica del Ebro*, [consulta: 26 marzo 2018]. Disponible en: <http://www.chebro.es/>

7. Anexos

A. Sistemas de reducción de nitratos.

Las técnicas de eliminación de nitratos están basadas en diferentes fundamentos químicos. A continuación, se detallan todas las técnicas a excepción de la reducción catalítica que ya se ha explicado en la introducción debido a que es la base de este trabajo.

A.1. Electrodialisis

La electrodialisis es un proceso de separación electroquímico que se basa en el transporte selectivo de iones como consecuencia de la aplicación de un campo eléctrico a través de un sistema de membranas cargadas. El sistema consiste en una serie de membranas selectivas de aniones y cationes, dispuestas de forma alternativa y limitadas por separadores, formando compartimentos independientes, situados entre dos electrodos cargados.

Al aplicar una diferencia de potencial eléctrico entre los electrodos, los cationes de la disolución emigran hacia el electrodo negativo, pasando a través de las membranas que son selectivas a los cationes y siendo bloqueados en aquellas que no lo son. Al mismo tiempo los aniones, como por ejemplo los nitratos, se mueven en sentido contrario, hacia el electrodo positivo, pasando a través de las membranas selectivas a aniones, y son bloqueados por las que no lo son.

La ventaja de este método es que para llevar a cabo la eliminación no es necesario el uso de productos químicos, además el proceso de operación y mantenimiento de una planta de electrodialisis es muy simple y completamente automático. Por el contrario, el principal inconveniente del sistema, además de no eliminar los nitratos (sólo los concentra), es su alto coste.

A.2. Ósmosis inversa

La ósmosis inversa es un proceso en el cual las especies iónicas presentes en el agua se eliminan forzando al agua a pasar a través de una membrana semipermeable [47]. Se basa en el proceso de ósmosis, que es un fenómeno natural por el cual dos soluciones con distintas concentraciones salinas puestas en contacto a través de una membrana semipermeable tienden a igualar sus concentraciones.

El funcionamiento del proceso es el siguiente: al aplicar una presión superior a la presión osmótica se produce el fenómeno de ósmosis inversa, de forma que, si se hace pasar a esa presión una corriente de agua a través de una membrana semipermeable, el agua pura fluirá desde la parte más concentrada a la menos concentrada, quedando

retenidas las sales por membranas [48]. Se debe señalar que tanto la ósmosis inversa como la electrodiálisis son los tratamientos comerciales actuales más utilizados para la eliminación de nitratos de las aguas naturales. [49]

A.3. Resinas de intercambio iónico

Se basa en el intercambio de iones de una solución (el agua contaminada) por un número químicamente equivalente de iones asociados con el material de intercambio (la resina). La técnica consiste en hacer pasar el agua contaminada a través de una resina de modo que los nitratos presentes en el agua se intercambien con los cloruros de la resina, obteniéndose el agua tratada. El problema de esta técnica es que cuando la resina se agota debe ser regenerada con una disolución concentrada de sales, generándose una salmuera que debe ser tratada. Por otro lado, la mayoría de las resinas son más selectivas para atrapar los sulfatos que los nitratos.

A.4. Desnitrificación biológica

Los procesos de desnitrificación biológica se suelen utilizar en el tratamiento de las aguas residuales e industriales, dando buenos resultados en las depuradoras de aguas residuales urbanas. Sin embargo, esta técnica no se ha desarrollado en el sector de las aguas potables porque tiene el peligro de la contaminación bacteriana y de la presencia de residuos orgánicos tras el tratamiento del agua.

Existen dos tipos de desnitrificación biológica, los procesos autótrofos y los procesos heterótrofos. La desnitrificación autótrofa utiliza H_2CO_3 como fuente de carbono e hidrógeno y azufre como fuente energética. La desnitrificación heterótrofa es más común y más simple y en ella la digestión de la bacteria se produce añadiendo un compuesto orgánico (metal, etanol o ácido acético) que sirve tanto de fuente de carbono como de fuente energética.

El tratamiento consiste en combinar en un reactor biológico una zona anóxica con una zona aireada. En la zona anóxica se desarrollan algunos tipos de bacterias que reducen los nitratos a nitrógeno con el fin de obtener la energía suficiente para su metabolismo cuando les falta el oxígeno molecular. [50-51]. En algunos casos, se debe situar después del tratamiento biológico un post-tratamiento para eliminar el exceso de carbono orgánico añadido, como puede ser una adsorción con carbón activo.

Se puede observar que para el cumplimiento del objetivo hay algunas técnicas que no son adecuadas. Por ejemplo, las técnicas de separación concentran los nitratos en un segundo desecho que debe ser tratado, lo que puede generar un mayor coste para la eliminación total de los nitratos. Una de estas técnicas que tiene un elevado coste es la electrodiálisis pero también en el caso de las resinas de intercambio iónico tienen un elevado precio por el tratamiento que se le realiza a la salmuera formada en la regeneración de la resina. Destacar que las resinas son más eficientes para la eliminación

de sulfatos que de nitratos.

En el caso de las técnicas de transformación, la desnitrificación biológica no es adecuada utilizarla, ya que corremos el riesgo de que se produzca una contaminación bacteriana y una presencia de residuos orgánicos tras el tratamiento del agua. Por todo lo mencionado hasta ahora elegimos la técnica catalítica de hidrogenación ya que las otras dos opciones, que se verán a continuación, tienen conversiones relativamente bajas en comparación con la hidrogenación.

Anexo B. Relleno de la columna de absorción.

La siguiente cuestión es identificar el tipo de relleno a emplear. Tradicionalmente se han distinguido tres tipos de distribuciones: al azar, estructurado y rejillas.

- Relleno al azar: Consiste en piezas discretas de una determinada forma geométrica que se dispone al azar en el interior de la carcasa. Son los más comunes en el mercado.
- Relleno estructurado: Formado por capas de tejido metálico arrugado o láminas acanaladas. Varias secciones de este relleno se disponen apilados en la columna. Su uso es menos común que de relleno al azar, aunque en los últimos años se ha visto aumentado.
- Rejillas: Es un relleno que también está apilado pero en este caso va formando cuadrícula abierta. Su aplicación se limita a operaciones de transferencia de calor y a servicios de limpieza, en los que se requiere una gran resistencia al ensuciamiento.

En la tabla B1 se muestran las características que hacen apropiados a los tipos de rellenos en operaciones de absorción. Es importante resaltar el hecho de que el empleo de cualquier tipo de relleno disminuye la caída de presión en comparación con los platos.

Tabla B1. Características de los rellenos.

<i>Tipo</i>	<i>Ventaja</i>	<i>Desventaja</i>
Relleno estructurado	<ul style="list-style-type: none"> - Baja caída de presión. - Elevada capacidad de vapor. - Elevada eficiencia. - Poco arrastre. - Adecuado para servicios con espuma - Instalación rápida. - Puede fabricarse con materiales resistentes a la corrosión. 	<ul style="list-style-type: none"> - Sensible a la espuma - Elevada relación coste/volumen. - Baja resistencia mecánica. - Pobre ante cargas grandes de líquido. - Elevada mezcla axial en algunos casos. - Inhabilitado para la inspección. - Desmontaje complejo.
Rejilla Relleno al azar	<ul style="list-style-type: none"> - Baja caída de presión. - Gran resistencia a ensuciarse. - Elevada capacidad para el líquido y vapor. - Caída de presión moderada. - Escaso arrastre. - Puede fabricarse con materiales resistentes a la corrosión. - Relación coste / volumen moderados. - Adecuado para servicios con espuma. - Fácil de instalar y desmontar. 	<ul style="list-style-type: none"> - Eficiencia muy baja. - Muy sensible a las espumas. - Sustitución dificultosa. - Mezclado axial.

Anexo C. GAE.

El extracto de uva o como en nuestro experimento lo denominamos GAE, tiene como principal característica el contenido en polifenoles, cuya principal función es reducir y proteger. Este proceso se encargará de reducir el cobre de Cu^{2+} a Cu^0 . Utilizamos este agente reductor porque resulta más económico y más ecológico que cualquier producto químico.

La presencia de polifenoles en la uva y su cantidad están determinada por factores que pueden ser ambientales, como el clima o las condiciones del suelo, o estar relacionados con la variedad y madurez del fruto. Los polifenoles de la uva no se encuentran distribuidos de forma homogénea en el fruto si no que se concentran principalmente en la semilla (60%), la piel (30%), y en menor grado en la pulpa y tallos (menos de 10%).

Los polifenoles son compuestos derivados de la estructura química del fenol que se caracterizan por la presencia de al menos un grupo aromático y una sustancia hidroxilo como mínimo, que puede estar libre o formando parte de otra función: éter, ester.

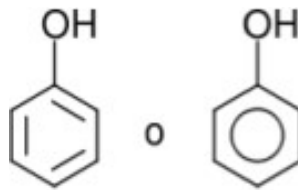


Figura C1. Estructura química del fenol.

En la tabla C1 se observa la ficha técnica del PVC, material elegido para el reactor.

Tabla C1. Ficha técnica del PVC.

Ductilidad	Elevada
Resistencia a tracción	450-500 Kg/cm ²
Resistencia a compresión	610 kg/cm ²
Temperatura máx. trabajo	50-75°C
Temperatura mín. trabajo	-20°C
Módulo elástico	30.000 kg/cm ²
Densidad	1,4 g/cm ³
Resistencia al fuego	M2 según UNE 23-727-90 Inflamabilidad moderada
Resistencia agentes químicos	Excelente UNE 53-029-82 (*ver aptdo. ensayos)
Reciclable	Sí

Anexo D. Puntos de la red de seguimiento de contaminación de nitratos en La Rioja.

En el periodo de 2012-2017 se han controlado 45 puntos de la red operativa de nitratos del Gobierno de La Rioja. Estos puntos están ubicados sobre todas las masas de agua subterránea de la Comunidad susceptible de presentar contaminación por nitratos de origen agrícola, con la excepción de los puntos del Glacis de Aldeanueva de Ebro, adscrito a un pequeño recubrimiento detrítico epitelial de escasos recursos y renovación para el que no se ha identificado masas de agua subterránea.

Los puntos de la red operativa se controlan con una cadena aproximadamente mensual y son los que se relacionan en la tabla D1.

Tabla D1. Puntos de la red de seguimiento de la comunidad de La Rioja.

Código	Denominación punto	Masa de agua subterránea
OPB-023	SN 1 Tormantos	44 Aluvial del Tirón
OPB-001	Manantial de Patagallina	45 Aluvial del Oja
OPB-002	Hormigones Rioja	45 Aluvial del Oja
OPB-004	Pozo Castañares	45 Aluvial del Oja
OPB-005	Abastecimiento a Sajazarra	45 Aluvial del Oja
OPB-009	Antiguo abastecimiento a Bañares	45 Aluvial del Oja
OPB-010	Pozo Castañares de Rioja	45 Aluvial del Oja
OPB-011	Pozo Tirgo	45 Aluvial del Oja
OPB-013	Fuente del Pobe	45 Aluvial del Oja
OPB-014	Abastecimiento a Haro	45 Aluvial del Oja
OPB-015	Fuente el Caño	45 Aluvial del Oja
OPB-016	Fuente Cidamón	45 Aluvial del Oja
OPB-017	Pozo Zarratón	45 Aluvial del Oja
OPB-024	SN 2 Cihuri	45 Aluvial del Oja
OPB-025	SN 3 Haro	45 Aluvial del Oja
OPB-039	IGME Bañares	45 Aluvial del Oja
OPB-040	IGME Casalarreina 2	45 Aluvial del Oja
OPB-003	Abastecimiento Alesón	47 Aluvial del Najerilla-Ebro
OPB-006	Fuente Edesa	47 Aluvial del Najerilla-Ebro
OPB-019	Manantial de la Trucha	47 Aluvial del Najerilla-Ebro
OPB-026	SN 5 Torremontalbo	47 Aluvial del Najerilla-Ebro
OPB-027	SN 6 Baños de río Tobía	47 Aluvial del Najerilla-Ebro
OPB-043	Fuenmayor MMA	47 Aluvial del Najerilla-Ebro
OPB-045	SN 25 Torremontalvo III Najerilla-Yalde	47 Aluvial del Najerilla-Ebro
OPB-029	SN 8 Murillo de río Leza	48 Aluvial de La Rioja-Mendavia
OPB-034	SN 13 Logroño	48 Aluvial de La Rioja-Mendavia
OPB-046	SN26 Albelda de Iregua	48 Aluvial de La Rioja-Mendavia
OPB-047	SN 27 Arrubal	48 Aluvial de La Rioja-Mendavia
OPB-048	SN 28 Alcanadre II EBRO	48 Aluvial de La Rioja-Mendavia
OPB-007	Pozo Torrescas	49 Aluvial del Ebro-Aragón: Lodosa-Tudela
OPB-008	Manantial de los 13 caños	49 Aluvial del Ebro-Aragón: Lodosa-Tudela
OPB-035	SN 15 Murillo Calahorra	49 Aluvial del Ebro-Aragón: Lodosa-Tudela
OPB-036	SN 16 Calahorra 2	49 Aluvial del Ebro-Aragón: Lodosa-Tudela
OPB-037	SN 16 Alfaro	49 Aluvial del Ebro-Aragón: Lodosa-Tudela
OPB-049	SN 29 Calahorra III	49 Aluvial del Ebro-Aragón: Lodosa-Tudela
OPB-050	SN 30 Alfaro II-Alhama	49 Aluvial del Ebro-Aragón: Lodosa-Tudela
OPB-030	SN 9 Autol	67 Detrítico de Arnedo
OPB-031	SN 10 Arnedo	67 Detrítico de Arnedo
OPB-032	SN 11 Quel	67 Detrítico de Arnedo
OPB-052	Pozo Coronas - Quel	67 Detrítico de Arnedo
OPB-051	SN 31 Cornago – Valdeperillo	69 Cameros
OPB-033	SN 12 Cervera	70 Añavieja-Valdegutur
OPB-020	Pozo Buitrago	Sin definir
OPB-021	Pozo de las escuelas	Sin definir
OPB-022	Manantial Fuente del Cura	Sin definir

Anexo E. Punto de muestra.

El punto que se ha decidido elegir es el correspondiente al NºIPA 220950028 dedicado al abastecimiento de la ciudad de Haro cuyo nombre del pozo es Calle el Mazo. Esta denominación hace referencia a este punto en la red de seguimiento de la CHE, ya que para el Gobierno de la Rioja este punto está denominado con el código OPB-014 cuyo número operativo es el 81.

Este punto se ha elegido porque su contenido de nitratos es superior al límite legal permitido por el BOE. El valor promedio de dicho contenido es de 56 mg/l, teniendo picos superiores en ciertas etapas del año, manteniéndose todo el año en valores superiores a 50 mg/l.

Para conocer más datos sobre el funcionamiento del acuífero elegido es preciso acudir al Anexo F. Aluvial del Oja, donde se puede encontrar los diferentes puntos que forman parte de este acuífero, así como del diagnóstico químico sobre la evolución temporal del contenido de nitrato.

Anexo F. Aluvial del Oja.

El funcionamiento del acuífero es sencillo. En régimen natural, las aguas procedentes de la escorrentía de la Sierra de la Demanda, concentradas en los ejes del Oja y el Santurdejo, se infiltran en la zona del aluvial comprendida entre Ojastro y Santo Domingo. A esta infiltración se une la escorrentía directa procedente de los afloramientos terciarios periféricos y a la lluvia útil que cae sobre la superficie permeable.

Estas circunstancias se ven modificadas en régimen real por las extracciones en pozos y aprovechamientos directos desde el río para atender los riegos y abastecimientos, y también por la entrada desde fuera de la cuenca del canal del Najerilla, que cruza el Oja aguas arriba de Castañares de Rioja.

La recarga se produce en los meses de otoño e invierno por infiltración directa del agua de lluvia, si bien es frecuente que al final de dicha época no sea efectiva la recarga debido a la saturación del acuífero; El acuífero sufre durante el estiaje una importante explotación y se recupera en los siguientes episodios de recarga. El funcionamiento es, pues, cíclico y estacional.

La red de control de la calidad química general en esta unidad hidrogeológica está compuesta por los siguientes puntos: [52]

Tabla F1. Puntos de control Cuenca del Oja.

Nº IPA	Toponimia	Acuífero muestreado
210970015	CARRETERA SAJAZARGA	Terrazas aluviales del río Tirón
210980012	MANANTIAL PISCIFACTORIA	Cuaternario aluvial del río Oja
210980017	FUENTE DE LA ROSA	Cuaternario, abanico aluvial y terraza alta del aluvial del Oja
210980018	ABASTECIMIENTO A CASALARREINA. SATRIA	Cuaternario aluvial del río Oja
210980020	FUENTE DEL POBE	Cuaternario aluvial, terrazas
211030691	CARRACARROS	Aluvial del Oja, terrazas
211030696	DOMINGO NAVARRO SIERRA	Cuaternario aluvial
211040050	ABASTECIMIENTO A BAÑARES. POZO ZAMACA)	Cuaternario, drenaje natural del abanico de Hervías
211040051	SANCHANDREU	Cuaternario aluvial, drenaje de la terraza del río Oja
211040515	POZO FERNANDO VILLAVERDE-SANCHANDREU	Cuaternario aluvial, terrazas
220950028	ABASTECIMIENTO A HARO. POZO CALLE EL MAZO	Cuaternario aluvial, terrazas
220950053	MANANTIAL DE OLLONGUI	Cuaternario, abanico aluvial

Según un informe realizado por el Ministerio de Medio Ambiente se evidencia una clara afección por nitratos en el sector del arroyo Zamaca y en el tramo comprendido entre los términos de Tirgo, Casalarreina y Haro. La afección deriva de la fuerte presión agrícola a la que está sometida, acentuada la reutilización de los retornos de riego. También nos informan de que el contenido de nitratos se mantiene superior de 50 mg/l desde 1986.

En la figura F1 se muestra un diagrama con la evolución temporal del contenido en nitratos en el acuífero del Oja.

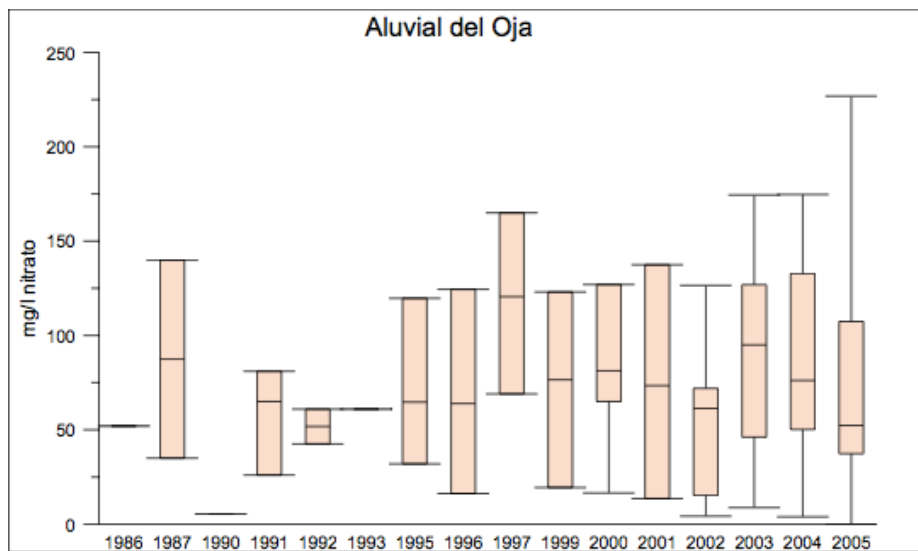


Figura F1. Diagrama de cajas con la evolución del contenido de nitratos en el aluvial del Oja.

El diagnóstico de este acuífero es una afección por una contaminación difusa de origen agrícola. El suelo agrícola (regadío y secano), con 193 km², supone el 90% de la superficie total del aluvial con valores superiores a 50 mg/l de contenido de nitratos.

Anexo G. Tuberías.

G.1. Material de tubería.

Los materiales más utilizados por los fabricantes de tuberías son de acero inoxidable, PVC y cobre. Hace unos años se utilizaba el plomo pero la detección de determinados problemas lo han hecho inviable. En cuanto a las tuberías de acero inoxidable y las de cobre, el primer tipo se desechan por su coste aun conociendo su viabilidad y en el caso del cobre, por existir menos variedad que en el PVC. Este último material, el PVC posee una mayor variedad y permite un mejor manejo a la hora de sus montajes.

Para la instalación se ha elegido como material el PVC, es policloruro de vinilo que se obtiene a partir de cloruro de sal y de etileno. Su principal característica es su baja rugosidad, esta propiedad le permite transportar más caudal de agua a igualdad de diámetro. Se utiliza principalmente para conducción y evacuación de aguas.

Hay tres tipos de tuberías de PVC diferenciadas por la letra X que se encuentra seguida de PVC: PVC-X. Esta X hace referencia a los siguientes materiales:

- PVC-C: Es policloruro de vinilo clorado, se fabrica incorporando y combinando átomos de cloro al cloruro de vinilo, mejorando de esta forma su estabilidad dimensional en caliente. Es muy rígido a la flexión pero sensible a los choques con bajas temperaturas.
- PVC-U: Se trata de cloruro de vinilo sin plastificantes, con estructura amorfa.
- PVC-O: Es un policloruro de vinilo sin plastificantes, es decir, con orientación molecular de cara a mejorar sus propiedades físicas y mecánicas.

La PVC-C tiene un coste mayor y es posible que se produzcan disminuciones de temperatura que pueden llegar a provocar problemas de sensibilidad. La PVC-U no es la que se busca, porque no se desea obtener una estructura amorfa. Por todo ello, seleccionamos la PVC-O, ya que uno de los objetivos es mejorar sus propiedades físicas y mecánicas, aparte de que las otras dos alternativas no son lo que se quería.

Resulta importante realizar una limpieza periódica de las tuberías seleccionadas, para mantener la instalación en buen uso y no tener pérdidas que se podrían evitar. A continuación, se puede encontrar todo lo necesario y los pasos a seguir en esta actividad. También en este anexo se puede encontrar una tabla donde se encuentran relacionados los diámetros nominales exteriores e interiores de las tuberías con la presión de trabajo, estos valores se necesitarán conocer para los cálculos posteriores.

G.2. Diámetros de Tuberías de PVC.

En este apartado se puede observar la tabla que relaciona los diámetros exteriores e interiores de las tuberías de PVC en función de la presión con la que se quiera trabajar en la instalación.

**DIÁMETROS NORMALIZADOS (NOMINAL E INTERIOR) PARA TUBERIAS
DE PVC**

DN (mm)	DI (mm)			
	4 atm	6 atm	10 atm	16 atm
16	-	-	-	13,6
20	-	17,5	-	17
25	22,6	22,6	22	21,2
32	29,6	29,2	28,4	27,2
40	37,2	36,4	36	34
50	47,2	46,4	45,2	42,6
63	59,4	59,2	57	53,6
75	71,4	70,6	67,8	63,8
90	86,4	84,6	81,4	76,6
110	105,6	103,6	99,4	93,6
125	120	117,6	113	106,4
140	134,4	131,8	126,6	119,2
160	153,6	150,6	144,6	136,2
180	172,8	169,4	162,8	153,2
200	192	188,2	180,8	170,4
225	216	211,8	203,4	191,4
250	240,2	235,4	226,2	213
280	269	263,6	253,2	238,4
315	302,6	296,6	285	268,2
355	341	334,2	321,2	302,4
400	384,2	376,6	361,8	340,6
450	432,4	423,8	407	383,2
500	480,4	470,8	452,2	425,8

Anexo H. Potabilizadora de Haro.

La potabilizadora de Haro está destinada para el abastecimiento del municipio en cuestión, pudiendo abastecer a otros municipios de sus alrededores como Briones o Casalarreina en tiempos de sequía. El caudal medio diario de abastecimiento esta entre 3.300×10^3 - $4,100 \times 10^3$ l/día, en función del día de la semana .

La ciudad de Haro tiene en su municipio diferentes captaciones para el abastecimiento de la misma, pero no significa que las utilice todas ya que alguna de ellas está contaminada por nitratos de origen agrícola. Las captaciones que tienen lugar en Haro se observan a continuación:

1. Villalobar.
2. Estrecho.
3. Mazo.

El abastecimiento que en estos momentos no se está utilizando es la del Mazo debido al contenido de nitratos excesivo como se ha comentado anteriormente. Las otras dos captaciones si están en uso y se describen a continuación.

Por un lado, el agua captada desde el Estrecho se coge directamente desde el río Oja en la localidad de Haro y es enviada a la planta potabilizadora del municipio. En este punto se realizan dos tratamientos para potabilizar el agua.

- El primer tratamiento se basa en la utilización de filtros de arena para limpiar el agua. El agua captada no necesita de tratamientos primarios ya que su calidad es muy alta puesto que viene directamente del deshielo del San Lorenzo.
- Una vez acabado con este tratamiento se produce el segundo de estos, la cloración. La cantidad de cloro que se tiene que utilizar para que el agua sea potable se regula por medio de un sensor que mide cada 15 segundos y deposita en el agua la cantidad de esta sustancia que sea necesaria. A continuación, el agua es desinada al abastecimiento de la ciudad.

Por otro lado, el agua captada desde Villalobar es una captación de origen subterráneo, cuyo principal problema, tras los diferentes análisis químicos, es la contaminación por nitratos. Esta agua subterránea es enviada directamente por un bombeo hacia el complejo de la planta potabilizadora, pero en este caso no se trata de la misma manera que el otro agua.

Esta agua es tratada únicamente por medio de una serie de plantas desnitrificadoras localizadas en una zona contigua a donde se realizaban los otros tratamientos para la captación de agua del Estrecho. La planta desnitrificadora se limpia por medio de salmuera. Resulta interesante destacar que no todas las plantas se limpian de manera

conjunta sino por medio de un sistema que permita optimizar el funcionamiento de las mismas.

Los análisis químicos del agua se realizan en función del órgano que desea obtenerlos. En este caso el municipio de Haro, bajo su responsabilidad, analiza el agua de boca dos veces al mes, y realiza un análisis completo dos veces al año. Sanidad, a diferencia de Haro, realiza los análisis cada tres meses.

La captación del Mazo en estos momentos no se está utilizando debido a su alto contenido en nitratos. Esta captación se encuentra dentro del municipio de Haro a una distancia de 1,2 km de la potabilizadora.

Anexo I. Características del soporte.

STANDARD SPECIFICATIONS OF KYNOL™ ACTIVATED CARBON FIBER PRODUCTS

This listing shows typical products produced from Kynol™ novoloid fibers and textiles, and is not exhaustive. Please ask about additional items to meet particular needs.

KYNOL™ ACTIVATED CARBON FIBERS

Article No.	Carbon Fiber Content (%)	Fiber Dia (μ)	Average Fiber Length (mm)	Specific Surface Area (m ² /g)	Tensile Strength (kg/mm ²)	Elongation (%)	Typical Packing (kg/bale)
ACF-1603-15	100	9—10	3	1,500	40	2—3	10
ACF-1603-20	100	8—9	3	2,000	35	2—3	10

KYNOL™ ACTIVATED CARBON FABRICS

Article No.	Carbon Fiber Content (%)	Weight (g/m ²)	Thickness (mm)	Specific Surface Area (m ² /g)	Tensile Strength (kg/50mm)		Typical Size (Roll) Width × Length (cm) (m)	
					Warp	Filling		
ACC-507-15	100	120	0.5	1,500	7	5	77	45
ACC-5092-15	100	165	0.6	1,500	15	10	84	48
ACC-518-15	100	300	0.9	1,500	25	15	82	27
ACC-523-15	100	350	1.0	1,500	35	25	80	27

*Any item can be furnished at levels from -10 to -25.

KYNOL™ ACTIVATED CARBON FELTS

Article No.	Carbon Fiber Content (%)	Weight (g/m ²)	Apparent Thickness (mm)	Specific Surface Area (m ² /g)	Tensile Strength (kg/50mm)		Typical Size (Roll) Width × Length (cm) (m)	
					Machine	Cross		
ACN-157-15	100	90	1.5	1,500	0.3	0.5	92	40
ACN-210-15	100	120	2.0	1,500	0.5	1.0	75	40
ACN-211-15	100	180	2.5	1,500	1.0	2.0	98	40
ACN-305-15	100	180	3.0	1,500	0.8	1.5	98	40

*Any item can be furnished at levels from -10 to -25.

KYNOL™ ACTIVATED CARBON PAPERS

Article No.	Carbon Fiber Content (%)	Weight (g/m ²)	Thickness (mm)	Specific Surface Area (m ² /g)	Tensile Strength (kg/25mm)		Typical Size (Roll) Width × Length (cm) (m)	
					Machine	Cross		
ACP-304	50*	50	0.2	630	2	1	25	400
STV-505	50*	50	0.2	700	5	3	100	400

* Contains organic binder.