

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Trabajo Fin de Grado

**Reducción de nitratos empleando
nanopartículas catalíticas inmovilizadas en
fibras huecas poliméricas**

**(Nitrate reduction using catalytic nanoparticles
immobilized on polymeric hollow fibers)**

Para acceder al Título de

Graduado/a en Ingeniería Química

Autor: Víctor Acebo Acebo

Índice

Lista de tablas	III
Lista de figuras	III
Introducción	1
Los nitratos y su impacto en el medio ambiente y la salud	1
Métodos actuales de eliminación de nitratos	9
Reducción catalítica de nitratos	15
Objetivos	18
Metodología	19
Material de experimentación	19
Proceso experimental	19
Elaboración de nanopartículas	19
Fabricación de membranas de fibra hueca	20
Reducción de nitratos	21
Reducción en Batch	22
Reducción en contactor de membranas	23
Técnicas analíticas y obtención de resultados	24
Secuencia experimental	24
Reducción empleando corriente de gases CO ₂ /H ₂	26
Reducción empleando corriente de gases N ₂ /CO ₂ /H ₂	28
Resultados	30
Experimentación en batch	30
Influencia de los cambios de caudal en la corriente gaseosa	30
Influencia de la inmovilización del catalizador	34
Experimentación en contactor de membranas	38
Influencia de los cambios de caudal en la corriente gaseosa	38
Influencia de las nanopartículas en el rendimiento del contactor de membranas	41
Influencia de la variación en la cantidad de catalizador fijado a las membranas de fibra por unidad superficial	45

Conclusiones	47
Bibliografía.....	49

Lista de tablas

Tabla 1: Comparación de los valores umbral permitidos/recomendados sobre la cantidad de nitratos/nitritos presentes en agua según las distintas organizaciones.	9
Tabla 2: Principales ventajas y desventajas de los diferentes métodos más comunes de eliminación de nitratos.....	14
Tabla 3: Diseño de experimentos para la reducción empleando CO ₂ /H ₂	27
Tabla 4: Diseño de experimentos para la reducción empleando N ₂ /CO ₂ /H ₂	29
Tabla 5: Especificaciones en cuanto a la carga de catalizador de las fibras elaboradas empleando la primera tanda de nanopartículas (npts1).	45
Tabla 6: Especificaciones en cuanto a la carga de catalizador de las fibras elaboradas empleando la segunda tanda de nanopartículas (npts2).....	46

Lista de figuras

Figura 1: Mapa político indicador del nivel de estrés sobre la disponibilidad de agua proyectada para 2040 [6].	2
Figura 2: Objetivo de desarrollo sostenible número 6 postulado por la ONU [8].	2
Figura 3: Evolución de las emisiones de CO ₂ en el mundo en miles de millones de toneladas [20]......	4
Figura 4: Mapa español de la concentración media de nitratos en aguas superficiales [38-39]	7
Figura 5: Mapa español de la concentración media de nitratos en aguas subterráneas [38-39]	8
Figura 6: funcionamiento de un equipo de intercambio de iones mediante resina [51]	11
Figura 7: Prueba elaborada empleando fibras en régimen de operación batch.	22
Figura 8: Contactor de membranas; (1) fibras poliméricas huecas.	23
Figura 9: Evolución de la fracción de NO ₃ restante en la disolución para el bloque de experimentación CO ₂ /H ₂ y régimen batch en el tiempo.....	31
Figura 10: Evolución del pH en el tiempo en el bloque de experimentación CO ₂ /H ₂ y régimen batch.....	31

Figura 11: Evolución de la concentración de amonio (NH_4^+) en ppm presente en la disolución para el bloque de experimentación CO_2/H_2 y régimen batch en función del tiempo.	33
Figura 12: Desarrollo de la fracción de NO_3 restante en la disolución para el bloque de experimentación $\text{N}_2/\text{CO}_2/\text{H}_2$ y régimen batch.....	35
Figura 13: Desarrollo del pH en el tiempo en el bloque de experimentación $\text{N}_2/\text{CO}_2/\text{H}_2$ y régimen batch.....	35
Figura 14: Desarrollo de la cantidad de amonio (NH_4^+) en ppm presente en la disolución para el bloque de experimentación $\text{N}_2/\text{CO}_2/\text{H}_2$ y régimen batch.	37
Figura 15: Desarrollo de la fracción de NO_3 restante en la disolución para el bloque de experimentación CO_2/H_2 y régimen continuo.....	38
Figura 16: Desarrollo del pH en el tiempo en el bloque de experimentación CO_2/H_2 y régimen continuo.	39
Figura 17: Desarrollo de la cantidad de amonio (NH_4^+) en ppm presente en la disolución para el bloque de experimentación CO_2/H_2 y régimen continuo.	40
Figura 18: Desarrollo de la fracción de NO_3 restante en la disolución para el bloque de experimentación $\text{N}_2/\text{CO}_2/\text{H}_2$ y régimen continuo.	42
Figura 19: Desarrollo del pH en el tiempo en el bloque de experimentación $\text{N}_2/\text{CO}_2/\text{H}_2$ y régimen continuo.	42
Figura 20: Desarrollo de la cantidad de amonio (NH_4^+) en ppm presente en la disolución para el bloque de experimentación $\text{N}_2/\text{CO}_2/\text{H}_2$ y régimen continuo.	44

Introducción

Los nitratos y su impacto en el medio ambiente y la salud

En la actualidad, la contaminación de los cuerpos de agua como resultado de su exposición a sustancias tóxicas es una de las grandes amenazas sobre la continuidad de los ecosistemas acuáticos subterráneos, como acuíferos, lagos subterráneos y demás masas notables de agua que se puedan encontrar bajo tierra. A su vez, la perturbación de estas aguas tiene consecuencias directas sobre el ser humano y sus recursos, ya que las aguas subterráneas aportan aproximadamente la mitad del volumen total de agua de uso doméstico por la población mundial y cerca de un cuarto de la destinada para trabajos de riego [1].

La contaminación de estas aguas puede darse por parte de sustancias procedentes de eventos naturales; descomposición de materia orgánica, actividad bacteriana, inundaciones... contribuyendo a estas generalmente con un aporte de hierro, compuestos clorados o compuestos fluorados, entre otros [2], o por la actividad del hombre, siendo las dos más destacables las de origen industrial (vertidos de combustibles, mala gestión de los residuos plásticos,...) y agrario (compuestos nitrogenados provenientes de fertilizantes, normalización de las instalaciones de cría intensiva,...) [3-5]. Esta última es la principal causa de la cantidad descontrolada de sustancias nitrogenadas presentes en la mayoría de las aguas subterráneas.

La tendencia actual sobre el decline de la calidad de las aguas viene dada principalmente por distintos factores derivados de las direcciones actuales seguidas por las sociedades de gran parte del mundo y lo que estas tienen como sus necesidades. El principal problema, y fuente indirecta esencial del impacto en la calidad del agua, es el aumento demográfico, que agrava notablemente el nivel de estrés sobre el agua como recurso. El aumento continuado en la población genera la necesidad de un mayor grado de industrialización para poderse mantener, y es el hecho el que afecta de manera directa a la calidad del medio de gran parte del planeta, acelerando el cambio climático y empeorando todavía más la disponibilidad de agua de calidad suficiente.

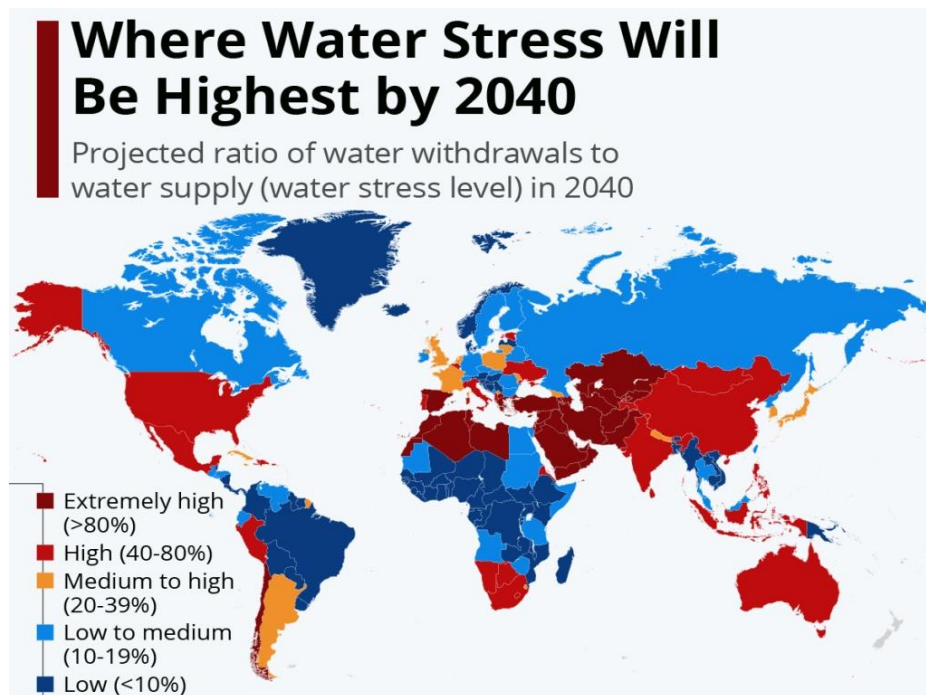


Figura 1: Mapa político indicador del nivel de estrés sobre la disponibilidad de agua proyectada para 2040 [6].

El gran problema de sostenibilidad al que se enfrenta la población a nivel global se encuentra ya desde hace tiempo en el foco de las autoridades y los distintos organismos internacionales; preocupados por el mantenimiento de las condiciones adecuadas del planeta. Uno de los grandes ejemplos de esto son los ya muy conocidos “objetivos de desarrollo sostenible” [7].

Estos fueron introducidos por la organización de las naciones unidas el 25 de septiembre de 2015 y fijarían metas sobre sostenibilidad y disminución de la desigualdad en el mundo a cumplir en los próximos 15 años. Uno de estos objetivos, el sexto, se centra en la disponibilidad de agua limpia y su saneamiento, remarcando lo esencial que es esta para el futuro del planeta [8].



Figura 2: Objetivo de desarrollo sostenible número 6 postulado por la ONU [8].

En España es especialmente notable el papel histórico de la aparición de problemas en las aguas como consecuencia de la filtración de los componentes de pesticidas y abonos a través del suelo [9]. Debido a estos hechos, el apartado introductorio de este documento se centra principalmente en el origen agrario y agrónomo de los problemas con los nitratos.

A día de hoy se considera la agricultura como el tercero de los pilares económicos del mundo contemporáneo [10], por detrás del sector servicios (63%) y de la actividad industrial (30%), siendo responsable directa junto con la pesca y la silvicultura de poco más del 4% del PIB a nivel mundial [11]. En España el valor de contribución de estas actividades depende en gran medida de la zona estudiada, siendo posible alcanzar valores de en torno al 10% en contribución al PIB por parte del sector pesquero y agrícola en zonas costeras con alta actividad, destacando el caso de Andalucía [12], u otras con alta carga agrícola como Castilla y León o Castilla la Mancha [13].

Estos números se quedan muy cortos en comparación a los que la agricultura representaba a principios del siglo XX, donde fácilmente podía llegar a contribuir en más del 20% total [14], estando todavía en este rango actualmente en algunos países menos desarrollados o en vías de desarrollo como la India (20.19%) o Pakistán (22.67%) [15, 17].

El siglo pasado fue indudablemente la época dorada del desarrollo agrario, las distintas tecnologías y técnicas más básicas que se habían estado empleando hasta entonces dieron paso a numerosos avances en todos los apartados del sector apareciendo mejoras que cimentarían conceptos que ahora se consideran esenciales, como podrían ser los avances en irrigación, los cultivos de secano o la ingeniería genética [15].

Pero este auge en la agricultura no conllevaría cambios solamente a mejor, con el rápido crecimiento de la actividad agrícola también se presenta la necesidad de una mayor eficiencia en esta, buscando unas mejores cosechas, cultivos más resistentes a las plagas y a las condiciones climáticas, mayor aprovechamiento de la tierra, etc. Cuando las técnicas empleadas hasta la fecha no fueron suficientes para conseguir esos nuevos objetivos de producción por sí mismas, se extendió en el sector el uso de pesticidas y fertilizantes, hasta entonces presentes, pero en menor medida. Estos

pasarían a convertirse en dos de los elementos más beneficiosos para la consecución de grandes cosechas de manera consistente [15, 18].

También es necesario remarcar que a pesar del gran impacto que estas sustancias tienen sobre el agua disponible si se usan de mala manera, hay otras causas indirectas que han estado influyendo en la calidad de esta durante ya un tiempo y que empezaron a ser especialmente notables durante el siglo XX. Al tratar este tipo de problemas el más significativo es el cambio climático, empujado en gran medida por la rápida industrialización sufrida durante el siglo pasado y el gran aumento de la emisión de gases de efecto invernadero; siendo el más notable el CO₂ [19].

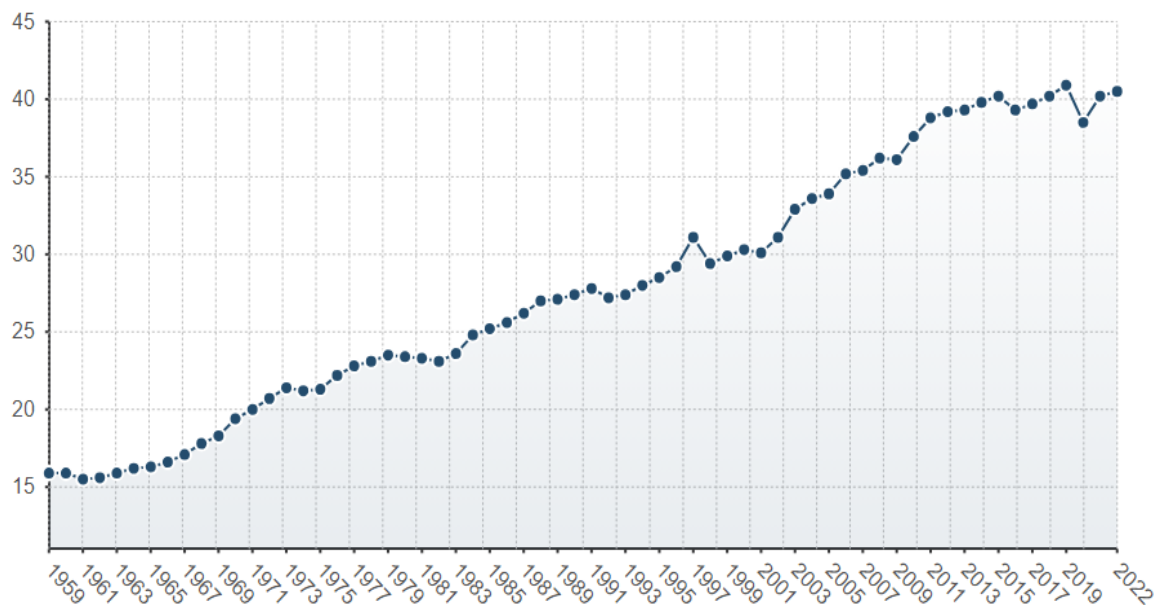


Figura 3: Evolución de las emisiones de CO₂ en el mundo en miles de millones de toneladas [20].

La dependencia de los fertilizantes y pesticidas no hizo más que agudizarse con el tiempo y especialmente con los efectos que dejaron los estragos tras el final de la Segunda Guerra Mundial. Uno de los principales eventos que hacían visible esta dependencia fue la llamada “Revolución Verde”, el paquete tecnológico impulsado por Estados Unidos a partir de 1960 que fomentaba la utilización de semillas híbridas, extensión de la mecanización, uso masivo de pesticidas (muchos de ellos derivados directamente del petróleo) y fertilizantes además de un aumento en el foco sobre las tecnologías de irrigación [21].

En este sentido, uno de los mayores inconvenientes del uso de fertilizantes es su contribución a la toxicación de la agricultura, ya que estos se basan en compuestos orgánicos nitrogenados, y en compuestos derivados del fósforo y el potasio. En el caso de los basados en nitrógeno destacan los nitratos, que actualmente suponen una gran amenaza en cuanto al mantenimiento de la calidad en las aguas subterráneas.

Además de su origen agrario, la contaminación en masas de agua por nitratos puede ser consecuencia de distintos fenómenos antropogénicos que perturban el ciclo normal del nitrógeno. Aunque el más destacado es el originado por los fertilizantes, también es a tener en cuenta el factor industrial, mineral o doméstico de la contaminación con nitratos [4]. Las descargas de aguas residuales domésticas e industriales mal tratadas junto con las sustancias de vertederos o escombreras mal gestionadas pueden llegar a ponerse en contacto con las aguas subterráneas y poner en peligro la situación de estas [22-24].

Aunque los problemas que el empleo de fertilizantes presenta ya son conocidos y sujeto de estudio exhaustivo, la dependencia para con estos de la agricultura sigue siendo muy significativa. Según las estimaciones de IFA (International Fertilizer industry Association), la demanda mundial de nutrientes mediante fertilizante en el año 2021/22 fue de 198,2 millones de toneladas ($N + P_2O_5 + K_2O$), que se prevé incrementaría hasta 203,9 millones en el año 2022/23 (con una subida del 3 %). De estos 198,2 millones de toneladas de nutrientes 111,3 millones de toneladas corresponden a nitrógeno (N), 48 millones de toneladas de óxido de fósforo (P_2O_5) y 38,9 millones de toneladas al óxido de potasio (K_2O) [25]. Las cantidades de nitratos aportadas por los fertilizantes alteran el ciclo del nitrógeno en el suelo y provocan una gran variedad de problemas [26-27], siendo la principal la pérdida potabilidad en cuerpos de agua. Otros de los principales impactos de la aplicación excesiva del nitrógeno presente en estos fertilizantes sobre las masas de agua son los siguientes: la eutrofización, acidificación y toxicidad. Siendo el impacto más significativo el que provoca el primero de estos [27]

Este fenómeno, la eutrofización, se produce en masas de agua con una alta concentración de nutrientes inorgánicos, principalmente nitrógeno y fósforo. Dichos

nutrientes estimulan un crecimiento excesivo de las algas fitoplanctónicas presentes en ese ecosistema y provocan consecuencias adversas para la flora y fauna. Los problemas que el agua con altas concentraciones de sustancias nitrogenadas puede causar no se reduce solamente a ecosistemas acuáticos, también puede afectar a aquellas personas que beban este tipo de aguas contaminadas [28]

En el cuerpo, los nitratos pueden llegar a ser beneficiosos al convertirse en óxido nítrico, que desempeña un papel en varios procesos fisiológicos importantes como la relajación y dilatación de los vasos sanguíneos, lo que puede ayudar a disminuir la presión arterial y mejorar la circulación, además de tener un desempeño importante en la función inmunológica y en la regulación de los niveles de azúcar en la sangre [29-30]. Sin embargo, si se incorpora una gran cantidad de nitratos al organismo pueden interferir con la capacidad del cuerpo para absorber ciertos minerales y pueden aumentar el riesgo de algunos tipos de cáncer. Varios estudios han sugerido que los altos niveles de nitratos en la dieta pueden estar relacionados con un mayor riesgo de cáncer de colon, estómago y vejiga [31]. Esto se debe a que una vez el nitrato ingerido es reducido a nitrito dentro del cuerpo, esta sustancia puede dar lugar a varias reacciones en el tracto gastrointestinal y la vejiga con aminos y amidas formando compuestos N-nitroso, que son algunos de los carcinógenos más potentes hasta la fecha [32]. Junto a estos problemas destaca uno como el riesgo de salud pública más conocido que se ha relacionado de manera directa con la ingesta de aguas contaminadas con nitratos, la metahemoglobinemia, también conocida como “síndrome del bebé azul”. Esta condición afecta la capacidad del cuerpo para transportar oxígeno y puede causar dificultad para respirar, mareos, dolor de cabeza y un color de piel azul o gris; dándole origen al nombre más coloquial de esta enfermedad. En casos severos puede ser potencialmente mortal. Los bebés y las mujeres embarazadas son más vulnerables a los efectos de los nitratos ya que tienen un mayor riesgo de desarrollar metahemoglobinemia [33-34].

Aunque algunos estudios de la Organización Mundial de la Salud y la Academia Nacional de Ciencias indican que el consumo de una cantidad moderada de nitratos en el agua potable no representa un riesgo significativo para la salud de la población adulta este no es un problema que pueda ser ignorado sin más [35].

En España, no es una ocurrencia poco habitual el encontrar noticias que traten sobre la contaminación ocurrida en redes de agua potable. Una zona especialmente destacada por la contaminación de nitratos es Murcia, protagonizando algunos de los últimos titulares de noticias sobre este tema [36-37].

Cabe destacar que el 81% del aporte de nitrógeno agrícola a los sistemas acuáticos es causado por la producción ganadera, siendo esta especialmente importante en nuestro país en comparación a otros. En las Figuras 4 y 5 se puede ver la situación actual de España en cuanto a contaminación por nitratos en aguas superficiales y subterráneas. Estos datos han sido obtenidos directamente del Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico

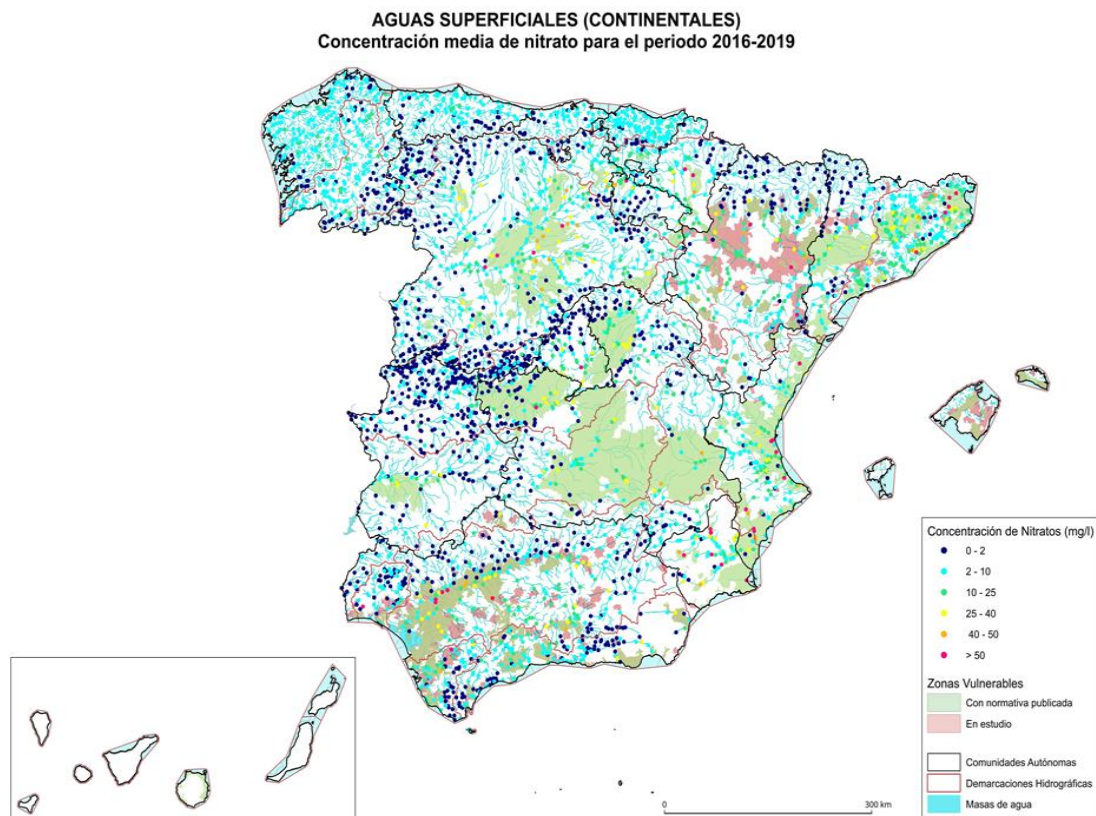


Figura 4: Mapa español de la concentración media de nitratos en aguas superficiales [38-39]

AGUAS SUBTERRÁNEAS
Concentración media de nitrato para el periodo 2016-2019

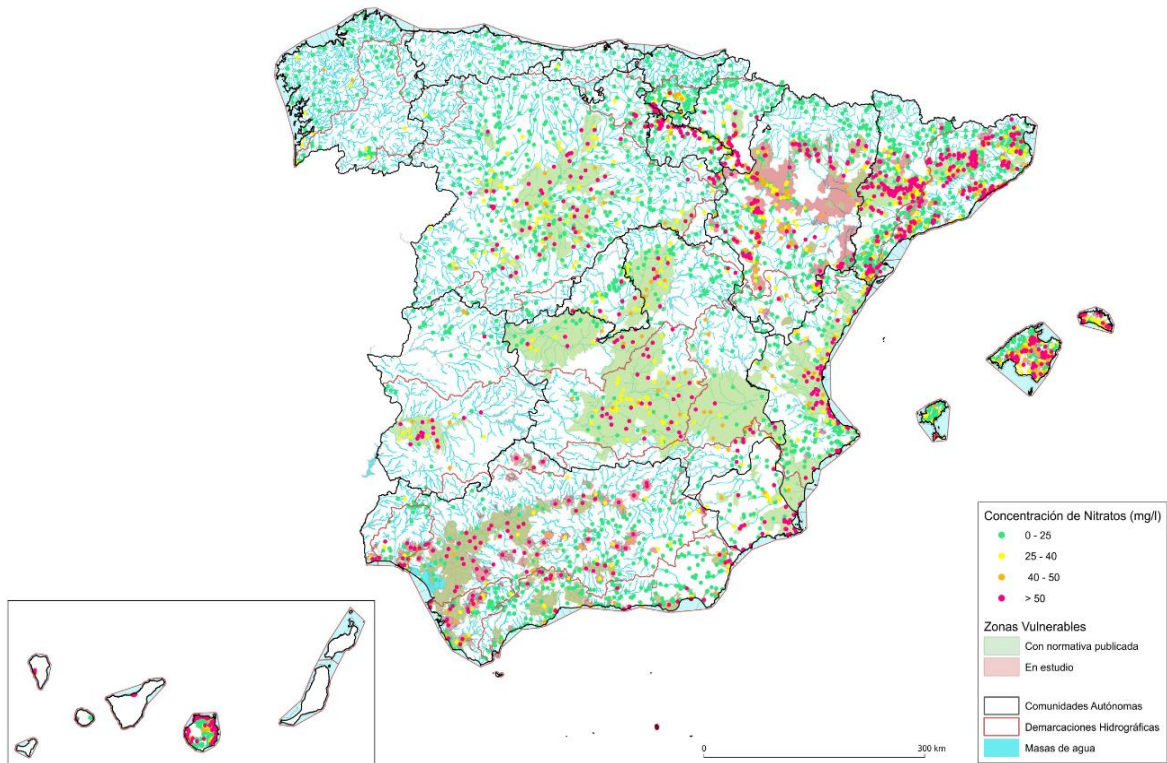


Figura 5: Mapa español de la concentración media de nitratos en aguas subterráneas [38-39]

La importancia del problema de la presencia de nitratos en agua se puede ver denotada en las recientes leyes y normativas impulsadas a nivel internacional respecto a la concentración máxima permitida en agua para consumo humano. Los valores máximos permitidos/recomendados de nitratos y nitritos en agua por las distintas instituciones oscilan en todos los casos sobre un valor de 50 mg/L para los nitratos, teniendo una mayor varianza con respecto al valor máximo para los nitritos.

En la Tabla 1 se realiza una comparación de los distintos valores de concentración máxima permitido/recomendada por cada organización:

Tabla 1: Comparación de los valores umbral permitidos/recomendados sobre la cantidad de nitratos/nitritos presentes en agua según las distintas organizaciones.

	mg/L (nitratos)	mg/L (nitritos)
Estándar de la Unión [40]	50	0.50
Agencia de protección medioambiental de los Estados Unidos [41]	44.24	3.3
Organización mundial de la salud [42]	44.24	3.3

Métodos actuales de eliminación de nitratos

Actualmente se pueden ver implementados diferentes métodos para conseguir eliminar nitratos disueltos en cuerpos de agua empleando operación en régimen batch o continuo. Las diferentes opciones constan de cualidades que las hacen más adecuadas dependiendo de las características del lugar a tratar. Las tecnologías que se usan para el tratamiento de este tipo de aguas se basan tanto en procesos físicos como químicos. A continuación, se citan, y posteriormente desarrolla el funcionamiento de algunas de las tecnologías de uso más comunes: la reducción catalítica, la ósmosis inversa, la electrodiálisis, la destilación, la reducción química, el intercambio de iones, los contactores de membranas o los lechos fijos [35, 43-44].

La reducción catalítica es uno de los métodos más prometedores respecto a la de reducción de nitratos [35]; y el principal en el que se centra este documento. Debido a esto se ha optado por dedicar un apartado propio para esta; ubicado tras la exposición de los demás métodos principales de eliminación de nitratos en agua.

La ósmosis inversa es un método cuyo mecanismo de separación se basa en el uso de membranas semipermeables [35, 45-47]. Se emplea una serie de elementos en los que se llevan a cabo los distintos pasos del proceso de separación. Inicialmente se hace ingresar el agua contaminada a la unidad de alta presión, esta agua por el gradiente de presión se ve empujada contra la membrana semipermeable que se encuentra en el interior del equipo. Esta membrana lleva a cabo una separación en la que se retienen los iones, como nitratos, en un lado de la membrana mientras que el agua ya purificada de estos puede pasar a través de la membrana. Las membranas empleadas en este tipo de proceso pueden tener diferentes tasas de rechazo, o dicho de otra forma, distintas efectividades. Las estimaciones de eliminación para los tipos de membranas más comunes se encuentran entre el 83% y el 92% [35] con respecto a la cantidad de nitrato disuelta en la corriente de alimentación, pudiéndose obtener también en algunos casos cerca del 99% [31]. Este tipo de proceso se lleva a cabo en régimen continuo y generalmente no es empleado en grandes plantas industriales; quedando resignado a pequeñas unidades que se colocan sobre el punto de uso de una red de agua [46].

Otro de los factores que pueden limitar la efectividad de este proceso son las condiciones de presión y temperatura del agua junto con el tipo de membrana seleccionada y la cantidad de mantenimiento sobre esta. En cuanto a algunos de los inconvenientes de la ósmosis inversa, esta requiere una cantidad considerable de elementos en funcionamiento de manera simultánea: un filtro de sedimentos, tanques de almacenamiento, una membrana semipermeable y un filtro de carbón activado. Este hecho contribuye al aumento del precio de esta técnica respecto a algunas de las nombradas anteriormente, principalmente debido al coste agregado del aporte de energía necesario de la operación [35]. Esto sumado a que la ósmosis inversa es un proceso lento y relativamente ineficiente dificulta en gran medida su empleo en mayor escala.

En cuanto a la destilación como mecanismo de eliminación de nitratos; este es un método más tradicional de eliminación de minerales y otros componentes presentes en el agua y suele operar en Batch [35, 47]. Se emplean equipos en los que se alimenta un flujo de agua contaminada, dentro de estos el agua se calienta hasta que hierve

para su posterior enfriamiento y condensación. Debido a la gran diferencia en puntos de ebullición entre el agua y los compuestos disueltos en ella, una vez condensada esta se encuentra libre de la contaminación que tenía inicialmente. Los principales inconvenientes del empleo de este método vienen, de igual forma que en la ósmosis inversa, de las limitaciones en la velocidad de tratamiento del equipo. La destilación también consume gran cantidad de energía y eleva la temperatura de los equipos de operación, lo que implica la necesidad de una mayor atención en la refrigeración y mantenimiento de los estos. Actualmente se están desarrollando opciones para mejorar la viabilidad de este método; por ejemplo, usando pequeñas plantas de destilación con energía solar desplegadas en zonas con gran cantidad de horas de sol anuales [48]; obteniendo unos resultados prometedores con aproximadamente un 90% de eliminación de nitratos y sólidos disueltos y una gran eficiencia energética.

En tercer lugar, se explica el funcionamiento de una unidad de intercambio de iones. Esta opera de manera continua y relativamente similar a un sistema de ablandamiento de aguas. El sistema se encarga de filtrar el agua cargada de nitratos empleando una resina de carácter iónico, en este caso la resina cuenta con iones de cloruro. A medida que el agua transcurre a través de la unidad, la resina libera sus iones cloruro y estos son intercambiados con los iones nitratos a eliminar, junto con los sulfatos que puedan encontrarse de manera simultánea en el agua [35, 47, 49].

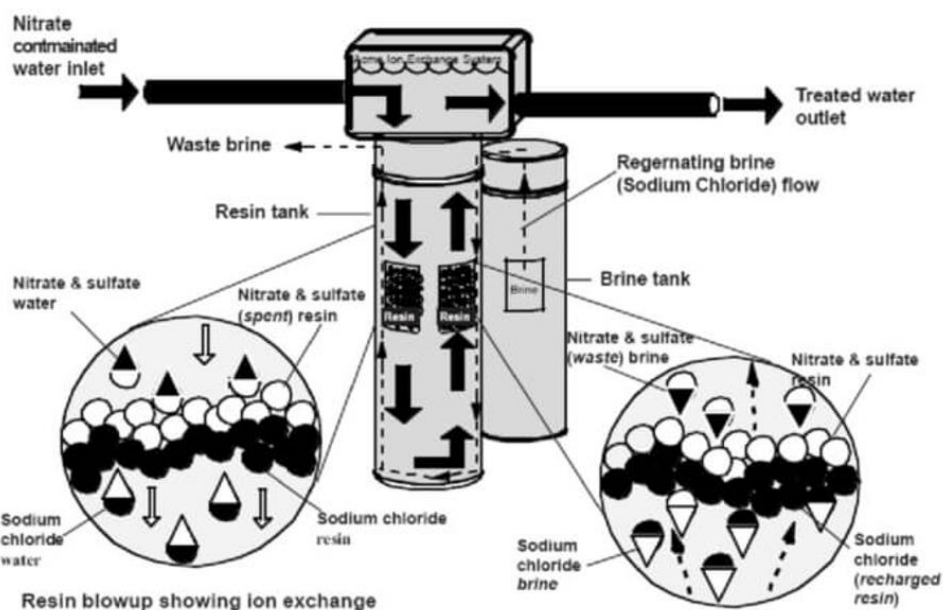


Figura 6: funcionamiento de un equipo de intercambio de iones mediante resina [51]

Para regenerar la resina se suele emplear una solución concentrada de cloruro de sodio. Uno de los principales problemas de este método es la mayor afinidad de este tipo de resinas por los sulfatos presentes en el agua que por los nitratos, dificultando en gran medida la eliminación de estos segundos; y disminuyendo más de un 50% su eficiencia [49]. Además, el intercambio de iones de nitrato puede hacer que el agua se vuelva ligeramente corrosiva, por tanto, es imperante neutralizarla tras su salida de la unidad para conseguir reducir este efecto [35]. Este tipo de método de eliminación de sustancias mediante empleo de resinas se puede encontrar implementado, aunque no generalmente para eliminación de nitratos, en diferentes tipos de instalaciones; como plantas de energía nuclear o tratamiento de aguas además de para tratamiento de efluentes y recuperación de algunos metales presentes en estos [49, 52]. De manera complementaria, el intercambio iónico puede conllevar un coste alto de gestión y una gran cantidad de mantenimiento puesto que la salmuera resultante en la regeneración de la resina tendrá un alto contenido de nitratos.

En cuarto lugar, la adsorción en columna de lecho fijo, otro método de estudio actual para la eliminación de nitratos en agua. La columna se opera en flujo continuo, haciendo pasar el agua a tratar a través de las distintas etapas de esta. Este método se encuentra todavía en un estadio más temprano que los anteriores ya mencionados, pero demuestra una capacidad considerable en cuanto a la eficiencia en la eliminación de nitratos, cerca del 70% [53-54]. Las principales ventajas de este método incluyen la posibilidad de emplear biomasa en la adsorción de los nitratos [54], así como un buen coste de operación y fácil mantenimiento sumado a la capacidad de reutilización de los elementos empleados en el proceso de eliminación como la alúmina o el quitosano [53].

En oposición a estas ventajas, el principal inconveniente de este método es la generación de residuos, que necesitaran tratamiento, durante el proceso. La aparición de estos tiene lugar debido a que este método no altera la composición química de los nitratos, simplemente produce una adsorción de forma física de estos.

Además de los ya citados métodos para la eliminación de nitratos también cabe destacar la existencia de otros mecanismos cuyo propósito es el tratamiento de

manera simultánea de nitratos y pesticidas presentes en masas de agua. La presencia simultánea de estas sustancias es común en aguas contaminadas como resultado de la actividad agraria. A continuación, se presenta uno de los distintos métodos que actualmente son sujetos de estudio para la eliminación de forma individual o conjunta de pesticidas y nitratos.

En este caso Muñoz-Palazon et al. 2023 [56] eliminaron nitratos y pesticidas simultáneamente utilizando un método basado en el empleo de microorganismos. En los experimentos llevados a cabo, la operación se desarrolló en un birreactor cilíndrico donde anteriormente se han introducido 1.2 L de biomasa granular procedente de aguas subterráneas con presencia de nitratos y que han sido tratadas con Biomasa Granular Aeróbica (BGA) y suministradas con etanol como fuente de carbono. Como es apreciable en el volumen de tratamiento del reactor empleado este mecanismo de eliminación todavía se encuentra en un estadio temprano de las pruebas experimentales.

De la comparación del sistema BGA con otras tecnologías fisicoquímicas se obtiene como principales ventajas el bajo coste ambiental, así como la ausencia de salmuera como residuo del proceso y un menor coste de operación respecto a otras tecnologías con un fin similar. Mediante el empleo de este método, a nivel de laboratorio, sobre muestras de aguas contaminadas se ha conseguido reducir la concentración de nitratos, nitritos y pesticidas hasta cumplir con los requisitos del marco europeo de agua potable. Siendo este especialmente eficaz en la eliminación de ciertos pesticidas como la carbendacima [56].

En la Tabla 2 que se muestra a continuación se recopilan las principales ventajas y desventajas de los métodos tratados en este apartado:

Tabla 2: Principales ventajas y desventajas de los diferentes métodos más comunes de eliminación de nitratos.

Método de eliminación	Ventajas	Desventajas
Ósmosis inversa	Bajo coste de operación	Lento y no muy eficiente, formación de residuos
Destilación	Altamente estudiado	Gran coste energético
Intercambio de iones	Viable a gran escala, energéticamente eficiente	Importante gasto en mantenimiento, creación de residuos.
Adsorción en columna de lecho fijo	Bajo coste de operación e impacto ambiental	No muy estudiado, generación de residuos
Biomasa Granular Aeróbica (BGA)	Coste de operación bajo, coste ambiental muy leve	No estudiado a gran escala, condiciones de operación estrictas

El principal problema que presentan varios de los métodos previamente explicados con respecto a la reducción catalítica mediante membranas de fibra hueca son el alto costo operativo, la baja selectividad y la producción de salmuera de desecho secundario. El hecho de que este tipo de reducción catalítica no produzca residuos como resultado de la operación de separación es, junto con el reducido coste de operación, una gran ventaja en la implementación de esta tecnología en el tratamiento de aguas contaminadas con nitratos.

Reducción catalítica de nitratos.

Este tratamiento de aguas contaminadas con nitratos se basa en distintas reacciones químicas para conseguir la reducción a nitritos en primer lugar y de estas llegar hasta distintas sustancias más útiles, de las cuales se destaca como la más ventajosa el N_2 gas, un gas mayormente inerte e inocuo que compone cerca del 80% del aire atmosférico. En las etapas de reducción se emplea un elemento catalizador que facilita una primera transformación de NO_3 a NO_2 , optándose mayoritariamente por un metal de transición (In, Cu, Sn); acompañado del uso simultáneamente de un metal noble (Pd, Pt, Ir, Rh, Os, Ru) [35, 57] que permita el paso de NO_2 a N_2 gas. Tras el estudio de los distintos catalizadores en condiciones de operación estándar (25 °C, 1 atm), considerándose tanto mono como bimetálicos en la reducción catalítica de NO_3 ; se han obtenido resultados que indican una mejor actividad y selectividad hacia N_2 gas respecto al amonio (NH_4^+) por parte de los catalizadores basados en Pd-In, Pd-Cu y Pd-Sn [32, 57-58].

El amonio (NH_4^+) es un compuesto indeseado en el proceso de reducción debido principalmente a los problemas que este puede causar si entra en contacto con diferentes organismos; especialmente en organismos inferiores [23, 58]. Además, el amonio puede resultar tóxico para el ser humano en altas concentraciones, pudiendo causar daños en la mucosa que recubre los pulmones o provocar quemaduras alcalinas.

Los elementos metálicos se incorporan sobre un soporte, generalmente alúmina (Al_2O_3), óxido de silicio (SiO_2) o dióxido de estaño (SnO_2), que albergará a ambos y permitirá las reacciones químicas necesarias para la reducción [58-59]. Los metales empleados como catalizadores necesitan de manera auxiliar ser expuestos a una corriente de un agente (H_2) que se encarga de permitir que la reacción se produzca de manera satisfactoria. Esta corriente está generalmente compuesta además de por gas hidrógeno; de otros elementos, como el CO_2 [60], que se emplean como buffer para mantener las condiciones de pH de la disolución en un rango adecuado para el tratamiento, permitiendo a su vez una mayor conversión por parte de los nitratos. Las condiciones de operación, y en especial el pH, son de gran importancia a la hora de

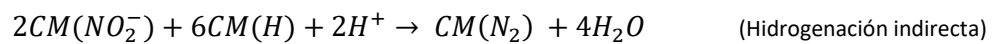
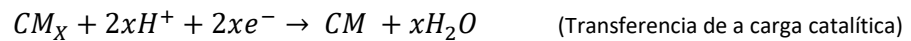
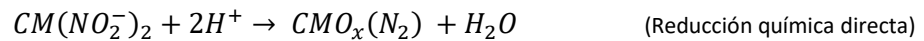
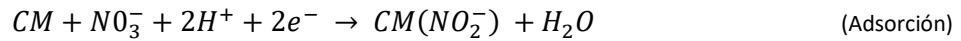
obtener una buena actividad y una baja selectividad hacia NH_4^+ [58-59]. Un pH menor permitirá una mayor selectividad del proceso hacia N_2 [58-59]. Cabe destacar también que en el rango de pH que se emplea en el tratamiento de agua entre valores de 4 y 6, siendo el intervalo 5-5.5 el óptimo, el Pd ha demostrado una gran efectividad y baja susceptibilidad a su deterioro debido al carácter ligeramente ácido del medio [58-59].

El uso de estos metales como catalizadores también plantea problemas relacionados con evitar su desactivación a lo largo del proceso de eliminación de nitratos. Los principales motivos de esta desactivación en los catalizadores son los siguientes [61]:

- El ensuciamiento de la superficie del catalizador por precipitación de sal y materia orgánica, principal problema en este campo cuando se emplean aguas naturales y sintéticas enriquecidas con iones distintos al nitrato.
- Oxidación irreversible del metal promotor.
- Pérdida de metal por lixiviación, con el efecto adverso adicional de la contaminación del agua.
- Acumulación de partículas metálicas, disminuyendo el área superficial disponible de la fase metálica activa.

También se está estudiando actualmente las distintas formas de recuperación de estos catalizadores y en el caso de los desactivados por oxidación del metal promotor se ha logrado implementar tratamientos combinados de lavado seguido de calcinación reducción por NaBH_4 , así como otros métodos más simples centrados en el empleo de gas H_2 [61].

La reducción de los nitratos hasta nitrógeno gas, así como la recuperación de los catalizadores (CM), se lleva a cabo siguiendo el siguiente esquema de reacciones químicas [61]:



Este método de reducción de nitratos es especialmente prometedor ya que no produce ningún residuo adicional como resultado del tratamiento de agua; diferenciándose en gran medida de algunos ya expuestos anteriormente que generaban salmueras como residuo y que eran necesarias de tratar. Además de su nula producción de residuos y de requerimiento de pretratamientos se suma a las ventajas de este su bajo coste de operación, así como la baja demanda energética que supone su operación y mantenimiento, haciéndolo especialmente rentable sobre los demás métodos también en el apartado económico [32, 57].

Aunque ha sido sujeto de estudio desde finales de la década de los ochenta [62, 63] este tipo de reducción todavía se encuentra en un estadio relativamente temprano en su desarrollo, y su empleo está generalmente resignado a nivel de laboratorio. Aunque se trata de un método prometedor este tiene algunos problemas que han de ser solucionados antes de su puesta en marcha como un mecanismo viable a gran escala en la descontaminación de aguas con presencia de nitratos. Uno de los problemas principales a futuro de este tipo de reducción es su efectividad en ambientes reales puesto que aquellas aguas que se encuentren contaminadas con nitratos son susceptibles a contener multitud de otras sustancias que en algunos casos podrían dificultar la reducción de estos [32, 57]. Un ejemplo de un grupo de sustancias que podría modificar la efectividad de dicha reducción son los óxidos de cloro (ClO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^-) [59], que pueden llegar a los cuerpos de agua como resultado de una mala gestión de residuos en fábricas de papel y productos de papel [64].

Objetivos

El objetivo principal de esta investigación es evaluar la eficiencia y capacidad de implementación actual de la reducción catalítica mediante nanopartículas Pd/In sobre soporte de alúmina inmovilizados en la superficie de fibras poliméricas huecas como método para la eliminación de compuestos nitrogenados disueltos en agua (NO_3 y NO_2). Para ello, se proponen los siguientes objetivos específicos:

1. Llevar a cabo la síntesis de las nanopartículas de Pd-In/ Al_2O_3 que se emplearan como catalizador.
2. Definir la capacidad catalítica de las nanopartículas sintetizadas mediante el empleo de reducción de nitratos en modo batch.
3. Síntesis de fibras poliméricas con presencia de nanopartículas en su estructura mediante la técnica de spinning.
4. Realizar la reducción de nitratos y nitritos utilizando las fibras huecas fabricadas anteriormente ensambladas en un contactor de membranas.

Metodología

Material de experimentación

A continuación, se lleva a cabo un listado de los diferentes compuestos empleados a lo largo de todas las etapas de preparación presentes en el proceso documentado:

1. Cloruro de paladio (PdCl_2) de la compañía Sigma Aldrich, de $\geq 99.9\%$ pureza.
2. Cloruro de Indio (InCl_2) de la compañía Sigma Aldrich, de $\geq 99.9\%$ de pureza.
3. Óxido de aluminio (Al_2O_3) (Alúmina) activado, básico, Brockmann I de la compañía Sigma Aldrich, de $\geq 99.57\%$ de pureza.
4. Nitrato potásico (KNO_3) sin anticracking para análisis, ISO, de la compañía PanReac AppliChem, de $\geq 99\%$ pureza.
5. 1- metil-2-pirrolidona (NMP) adquirido de Sigma Aldrich.
6. Fluoruro de polivinilideno (PVDF) adquirido de ARKEMA.
7. Polivinilpirrolidona K90 (PVP) adquirido de Sigma Aldrich.
8. Metafosfato de sodio ($\text{Na}_6[(\text{PO}_3)_6]$) adquirido de Sigma Aldrich.
9. Adhesivo epoxi DP105-CLEAR de la compañía Scotch-Weld

Proceso experimental

Elaboración de nanopartículas

El primer paso de preparación en el proceso de experimentación se da mediante la fabricación de las nanopartículas Pd-In sobre alúmina (Al_2O_3). En este proceso se utilizan dos sales; el cloruro de paladio (PdCl_2) adquirido en Sigma Aldrich, ($\geq 99.9\%$ pureza) como precursor de Pd y el cloruro de indio (InCl_2) adquirido en Sigma Aldrich, ($\geq 99.9\%$ pureza) para la consecución de In. Tras la disolución de estas sales en HCl 0.1M se añade 1g/mL de óxido de aluminio (Al_2O_3) (Alúmina) activado, básico, Brockmann I adquirido en Sigma Aldrich, ($\geq 99.57\%$ de pureza), que actuará de soporte de los metales. La proporción de Pd-In en las partículas sintetizadas es de 4:1 [32] teniendo un 10% de paladio.

La formación de las partículas se lleva a cabo en dos etapas. Una etapa inicial de secado desarrollada en un horno a 100 °C durante 12h, seguida de una calcinación a 500 °C durante 2 horas, llevada a cabo en una mufla.

Finalmente, las nanopartículas son sometidas a una atmosfera de hidrógeno durante 1h para la reducción de las sales metálicas.

Fabricación de membranas de fibra hueca

Una vez elaboradas las nanopartículas se fabricará un conjunto de membranas poliméricas cilíndricas de tipo fibra hueca mediante la técnica de spinning.

El primer paso en la síntesis de las fibras consiste en la elaboración de una disolución polimérica base. La disolución polimérica se prepara mediante una combinación de N-metil-2-pirrolidona (NMP) adquirido de Sigma Aldrich, fluoruro de polivinilideno (PVDF), adquirido de ARKEMA, en ≈16%, polivinilpirrolidona (PVP), adquirido de Sigma Aldrich, en ≈1%, metafosfato de sodio ($\text{Na}_6[(\text{PO}_3)_6]$), adquirido de Sigma Aldrich, (usado como dispersante) en ≈0.1% y las nanopartículas de catalizador ya sintetizadas con anterioridad. La cantidad de nanopartículas empleadas en este proceso varía dependiendo de las especificaciones deseadas para las fibras y se establece en un rango de entre 1.25% y 2%. La variación de la cantidad de nanopartículas empleadas tiene un impacto directo sobre el volumen de NMP empleado; los demás componentes mantienen su proporción aun con el cambio en la cantidad de catalizador.

Una vez preparada de manera satisfactoria, la disolución de base polimérica se introduce en el equipo de inyección, conformado por dos bombas de jeringa. En una de estas se coloca la disolución polimérica y la otra se rellena con una disolución de etanol en agua (20%), un agente anticoagulante que pasará por el interior del flujo de disolución polimérica haciendo que esta no solidifique en dicha zona y que la fibra finalizada permanezca hueca en su interior. El equipo usado para el movimiento del flujo de ambos fluidos es una bomba de jeringa KDS de alta presión, 410 series [65] y permite el impulso del flujo a medida que el émbolo de estas, conectada un tornillo mecánico cuya velocidad de giro es ajustable, se mueve hacia adelante.

La relación de velocidades en el avance de los émbolos, y como consecuencia del flujo, es de 2:1; siendo el flujo de salida del bore liquid la mitad (1.5 mL/min) que el de la disolución polimérica (3 mL/min).

Tras la salida del equipo impulsor ambos flujos son dirigidos hacia el spinneret (equipo encargado de dar forma a las fibras).

El spinneret se opera de la siguiente manera. Se introducen en el equipo las dos corrientes provenientes del equipo de bombeo. En este caso, la disolución de polímero atravesará el anillo medio (una corona circular de 0.7 mm a 1.12 mm de diámetro) y la de bore liquid atravesará el orificio interior del spinneret (de 0.41 mm de diámetro). A la salida del spinneret las fibras huecas caen al baño de coagulación a una distancia de 5 cm (air gap) donde se coagulan y desplazan por poleas giratorias hasta un rodillo de giro automático que se encarga de recoger la cadena de fibra polimérica. Las fibras permanecen almacenadas en agua ultra pura, al menos 48h, hasta su uso.

Los principales problemas que aparecen durante este proceso se deben a la dificultad para conseguir que la disolución atreviese algunos de los equipos de menor tamaño, especialmente el spinneret; debido al pequeño diámetro de los canales interiores de este y la naturaleza de la disolución polimérica. Por ello, un factor limitante la cantidad de partículas de catalizador agregadas a la corriente polimérica ya que si la cantidad es muy alta se facilita que algunas de estas se aglomeren formando pequeños cúmulos que bloqueen el tránsito dentro del spinneret. Además, una vez dicha corriente se ralentiza o para de fluir, esta puede atascar los tubos que conectan el equipo de bombeo con el spinneret.

Reducción de nitratos

Una vez se dispone de las partículas de catalizador necesarias; ya sea fijadas en las fibras o por sí solas, se puede comenzar la experimentación con estas. El proceso de reducción de nitratos comienza de manera similar para ambos tipos de operación; continua y batch, con la elaboración de la disolución de nitratos a reducir. En este caso los experimentos se llevan a cabo sobre una disolución acuosa de 300 mL y 150 ppm de nitrato elaborada a partir de nitrato potásico (KNO_3). Tras la preparación de la

disolución, esta se coloca dentro de la campana extractora de laboratorio, para eliminar los gases que se emplea en la corriente gaseosa (H_2/CO_2) y que podrían ser peligrosos si llegaran a acumularse. Posteriormente con el objetivo de conseguir una concentración uniforme se expone a agitación magnética a 400 rpm durante 10 min antes de comenzar la operación. Una vez que comience el proceso de experimentación, la agitación se mantendrá durante la duración total de esta.

Reducción en Batch

En el caso de la experimentación en régimen discontinuo esta se puede llevar a cabo empleando tan solo las nanopartículas Pd-In/ Al_2O_3 o las fibras huecas ya sintetizadas. En el caso de las nanopartículas se emplean 300 mg para cada experimento; mientras en el caso de las fibras se emplearían 20 fibras con una longitud aproximada de 29 cm (580 cm de fibra totales) divididas en fragmentos de 6 cm. Cabe destacar que el volumen de experimentos realizados empleando fibras en batch ha sido mucho menor que el del empleo de nanopartículas para este mismo régimen de operación.

Una vez se considera que la disolución es homogénea se procede al añadido del catalizador. En el caso de las nanopartículas estas se exponen a una atmósfera de H_2 durante 5 minutos antes de ser añadidas para activar el catalizador. Tras añadir los elementos catalizadores se pone en contacto la disolución con una corriente de gases formada por CO_2 , N_2 y H_2 , o solamente por CO_2 y H_2 , y cuyo caudal y tiempo de exposición variará dependiendo de las condiciones de operación deseadas.

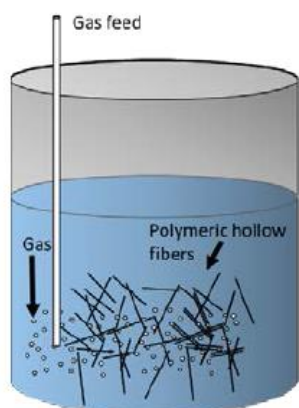


Figura 7: Prueba elaborada empleando fibras en régimen de operación batch.

Reducción en contactor de membranas

En el proceso de experimentación en flujo continuo se necesita de un paso anterior a la síntesis de la disolución, y este es la formación de un módulo de operación. Se empleará un elemento cilíndrico metálico de 0.9 cm de diámetro y 29 cm de longitud en el interior del cual se colocarán las fibras. Se emplean 20 fibras de 29 cm. Una vez se han ensamblado las fibras en el módulo, empleando adhesivo epoxi, este se instala dentro de la campana extractora de laboratorio. Un paso previo necesario en este tipo de operación y similar al caso de las nanopartículas en flujo batch es la exposición a H_2 antes de comenzar la experimentación. En este caso con el módulo ya montado se hace pasar por el interior de las fibras una corriente de 100 mL/min de gas H_2 durante 10 minutos, para activar el catalizador.

En el caso de operación continua, la disolución de nitratos es transportada desde el recipiente en el que se encuentra hasta su entrada al módulo empleando una bomba peristáltica y a un caudal constante de 200 mL/min. Una vez esta corriente abandona el módulo se vuelve a dirigir hasta el recipiente inicial. Esta disolución atraviesa el lado de la carcasa del contactor de membranas mientras que la corriente gaseosa compuesta por H_2 , CO_2 y N_2 atraviesa el interior de las fibras huecas.

A continuación, en la Figura 8 se muestra el funcionamiento de forma esquematizada del contactor de membranas.

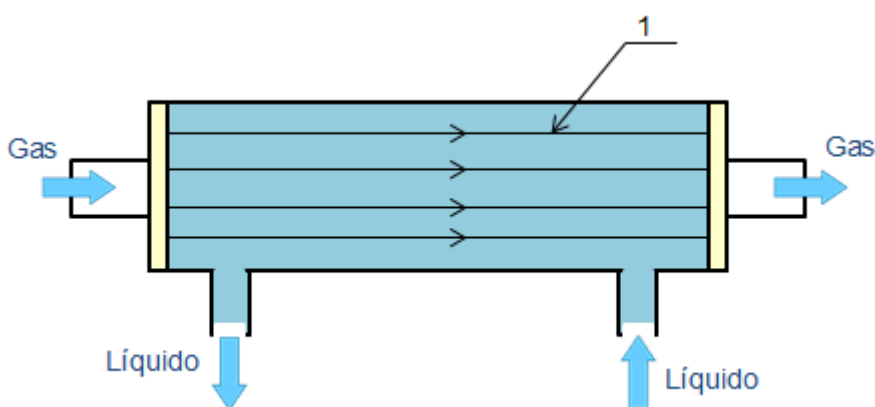


Figura 8: Contactor de membranas; (1) fibras poliméricas huecas.

Técnicas analíticas y obtención de resultados

Durante el experimento se toman diferentes muestras de la disolución de nitratos con el objetivo de conocer las características de esta y su desarrollo en el tiempo. Los valores medidos sobre las muestras son la concentración de nitrato, nitrito y amonio. Además, de manera inmediata junto a la toma de cada muestra se mide el pH de la disolución empleando un medidor de pH portátil Sension+ PH1 de marca HACH [66].

La medición de las concentraciones en cada muestra se lleva a cabo empleando un cromatógrafo iónico (Dionex, ICS 5000) de medición de conductividades. Este modo de detección es el más común en cromatografía iónica [67].

En el caso de la medición de nitratos y nitritos la medida se hace directamente sobre la muestra, mientras que en el caso del amonio se realiza una dilución 1:20 para cada una de estas antes de ser llevada al cromatógrafo. Esto facilita la medición del amonio, al poder emplear un menor rango de calibrado en el equipo (aprox. 0ppm – 1ppm).

Además, se utilizó una espectroscopia de emisión atómica por plasma de microondas (MP-AES, Agilent Technology, 4210) para determinar la carga de paladio en las fibras huecas. Para ello, una vez preparadas las fibras, se disolvieron en ácido nítrico mediante un sistema de digestión por microondas (Milestone, Ethos One) a 190°C para proceder a la medición MP-AES.

Secuencia experimental

El objetivo principal de este proceso experimental es obtener datos sobre la eficacia y viabilidad de la reducción de nitratos disueltos en agua así como los caudales que permiten un mejor rendimiento y una menor formación de productos intermedios o secundarios no deseados que pueda tener lugar durante la reducción. Con motivo de la obtención de unos resultados más fiables, los experimentos se han realizado por duplicado o triplicado.

Los experimentos se pueden clasificar siguiendo varias condiciones de operación. En la primera de estas clasificaciones se distinguen dos grupos, régimen de operación batch

y régimen de operación continuo, elaborados empleando un contactor de fibras huecas. De manera complementaria a esta se puede llevar a cabo una segunda clasificación centrada en las características propias de la corriente gaseosa. La última de estas clasificaciones tiene lugar ya que durante la realización de los experimentos se han llevado a cabo dos bloques de experimentos diferenciables y basados en distintos datos bibliográficos respecto a la composición elegida para la corriente de gases. Uno de estos emplea los gases N_2 , CO_2 y H_2 , en contraposición al otro bloque que prescinde del uso de N_2 y opta solamente por empleo de los gases CO_2 y H_2 .

Además, durante la realización del estudio se han sintetizado nanopartículas en dos ocasiones diferentes (10 de octubre de 2022 y 22 de febrero de 2023); y dependiendo de a cuál de estas tandas pertenecen las nanopartículas empleadas en un experimento, se acompañará el nombre de este con el término npts1 (10/10/2022) o npts2 (22/02/2023). En los experimentos realizados en régimen continuo este término hará referencia a la tanda de nanopartículas usada en la síntesis de las fibras empleadas en dicho experimento.

Ambas tandas de nanopartículas se han sintetizado empleando los mismos productos, así como un mismo proceso y cantidad de catalizador; esto debería resultar en unos valores muy similares (idealmente iguales) en los resultados obtenidos en los experimentos independientemente de cuales de estas nanopartículas se hayan empleado.

Durante este estudio se han realizado 2 tiradas de fibras con motivo de su uso en los experimentos en contactor de fibras huecas. En la primera de estas se emplearon las nanopartículas sintetizadas el 10 de octubre (npts1) y en la segunda se utilizaron las nanopartículas que habían sido sintetizadas el 22 de febrero (npts2). Ambas tiradas de fibras se sintetizaron empleando una carga de 1.25% de catalizador en la disolución polimérica.

A continuación se explicarán en mayor detalle los tipos de experimentos así como los diferentes objetivos parciales que se pretenden conseguir en cada uno de los bloques; además cabe destacar que dentro de la clasificación a raíz de la composición de la corriente gaseosa, también se lleva a cabo otra diferenciación adicional dependiendo del caudal total de la corriente empleada.

Reducción empleando corriente de gases CO₂/H₂

Este bloque de experimentos se lleva a cabo sin presencia de nitrógeno gas. En este proceso experimental se han empleado diferentes caudales de gas; pero manteniendo en todo momento constante la proporción (1:1) entre el caudal de CO₂ y el de H₂, es decir, las distintas corrientes de gas de diferente caudal total (500 mL/min, 200 mL/min, 130 mL/min, 84 mL/min), siempre estarán formadas por un 50% en caudal de dióxido de carbono y otro de gas hidrógeno.

También merece la pena destacar que en este tipo de experimentos la variación del caudal total de la corriente de gas permite obtener una cantidad de información considerable respecto a los requerimientos necesarios para poder llevar a cabo una reducción significativa; pasando generalmente por la necesidad de emplear corrientes de mayor caudal total para que esta sea mayor.

Aquellos experimentos que se han realizado con las mismas condiciones pero con un intervalo de tiempo significativo entre sí se han agrupado en diferentes series. Los números situados entre paréntesis junto al nombre de las series en la Tabla 3 hacen referencia a ese hecho y son utilizados para diferenciar entre series que emplean el mismo caudal.

Los experimentos 1-10 se han realizado empleando las nanopartículas sintetizadas el 22 de febrero (npts2); y los experimentos 11-20 se han realizado empleando fibras huecas donde las nanopartículas inmovilizadas fueron las sintetizadas el 22 de febrero (npts2).

La secuencia de experimentos que se ha llevado a cabo puede observarse seguidamente en la Tabla 3:

Tabla 3: Diseño de experimentos para la reducción empleando CO₂/H₂

Régimen de operación	Caudal total de la corriente de gas (mL/min) (CO ₂ /H ₂)			
	200 (1)	200 (2)	130	84
Batch	Exp1, Exp2, Exp3, Exp4	Exp5, Exp6, Exp7	Exp8	Exp9, Exp10
Duración (min)	240	180	245	120
	500 (1)	500 (2)	200 (1)	200 (2)
Contactador Fibras Huecas	Exp11, Exp12	Exp13, Exp14	Exp15, Exp16, Exp17	Exp18, Exp19, Exp20
Duración (min)	405	1380	405	360

Npts*=nanopartículas

Reducción empleando corriente de gases N₂/CO₂/H₂

En este caso se ha llevado a cabo el proceso de reducción empleando una corriente de gas formada por nitrógeno, dióxido de carbono e hidrógeno. Este bloque experimental se centra en el uso del CO₂ como gas de efecto buffer para mantener el pH en el rango de operación más adecuado para la eliminación de los nitratos, mientras por otra parte el nitrógeno se usará como gas inerte para conseguir disminuir la presión parcial de los otros dos gases presentes; siendo especialmente importante en el caso del gas hidrógeno, con el que se pretende operar a una presión parcial de 0,1 bar. Este tipo de operación permite evitar en gran medida la formación de algunos compuestos indeseados (NH₄⁺ principalmente) junto con la consecución de una menor permanencia de los nitritos intermedios en la disolución, además de un paso más rápido de estos a nitrógeno gas.

Durante los diferentes experimentos se ha empleado una corriente gaseosa idéntica (250 mL/min N₂, 125 mL/min CO₂, 42 mL/min H₂); en oposición al caso ya descrito en el del otro bloque de experimentos. Esto se debe a las dificultades creadas por la necesidad de mantener la presión parcial del nitrógeno en la corriente en un valor de 0,1 en todos los experimentos. A la hora de conseguir un caudal mayor se presentaban problemas en los equipos, mientras que la disminución del caudal de gases impactaba significativamente en el grado de reducción de los nitratos; debido a esto se optó por mantener estas condiciones de caudal constantes.

Los experimentos 21 y 22 se han realizado empleando las nanopartículas sintetizadas el 22 de febrero (npts2); los experimentos 23 y 24 se han realizado empleando fibras huecas donde las nanopartículas inmovilizadas fueron las sintetizadas el 10 de octubre (npts1), y los experimentos 25-28 se han realizado empleando fibras huecas donde las nanopartículas inmovilizadas fueron las sintetizadas el 22 de febrero (npts2).

La secuencia de experimentos que se ha llevado a cabo puede observarse en la Tabla 4 a continuación:

Tabla 4: Diseño de experimentos para la reducción empleando N₂/CO₂/H₂

Régimen de operación	Caudales (mL/min)			Duración (min)
	N ₂	CO ₂	H ₂	
	250	125	42	
Batch	Batch1 npts2 (Exp21)			240
	Batch2 npts2 (Exp22)			480
Contactador Fibras Huecas	Módulo1 npts1 (Exp23, Exp24)			1620
	Módulo2 npts2 (Exp25, Exp26, Exp27, Exp28)			1440

Npts*=nanopartículas

Resultados

En este apartado se exponen y discuten los diferentes resultados obtenidos a lo largo de la investigación.

Antes de comenzar con la reducción de nitratos se ha llevado a cabo el estudio de la carga de catalizador conseguida en ambas tiradas de fibras huecas fabricadas. Las fibras utilizadas en los experimentos 23, y 24 (Módulo1 npts1), pertenecientes a la primera tirada de fibras e identificadas en los experimentos con el término npts1 (nanopartículas 1), tienen una carga de catalizador de $1.7 \cdot 10^{-3}$ mg/cm de Pd y $5 \cdot 10^{-4}$ mg/cm de In, mientras que las fibras huecas utilizadas en los experimentos, 11-20 y 25-28 (500 (1), 500 (2), 200 (1), 200 (2), Módulo2 npts2), pertenecientes a la segunda tirada de fibras e identificadas en los experimentos con el término npts2 (nanopartículas 2), tienen una carga de catalizador significativamente mayor que la primera de estas, de $9.9 \cdot 10^{-3}$ mg/cm de Pd y $2.4 \cdot 10^{-3}$ mg/cm de In.

Experimentación en batch

Influencia de los cambios de caudal en la corriente gaseosa

Seguidamente se muestran las figuras en las cuales se representan los resultados obtenidos en cuanto al grado de reducción de nitratos (Figura 9) y al valor de pH (Figura 10) de los experimentos 1-10, llevados a cabo en régimen discontinuo, y pertenecientes al bloque experimental que emplea una corriente de gases compuesta por un caudal a partes iguales de CO₂ y H₂.

En estas gráficas se presenta la media calculada y la desviación estándar, si procede, para cada valor y serie.

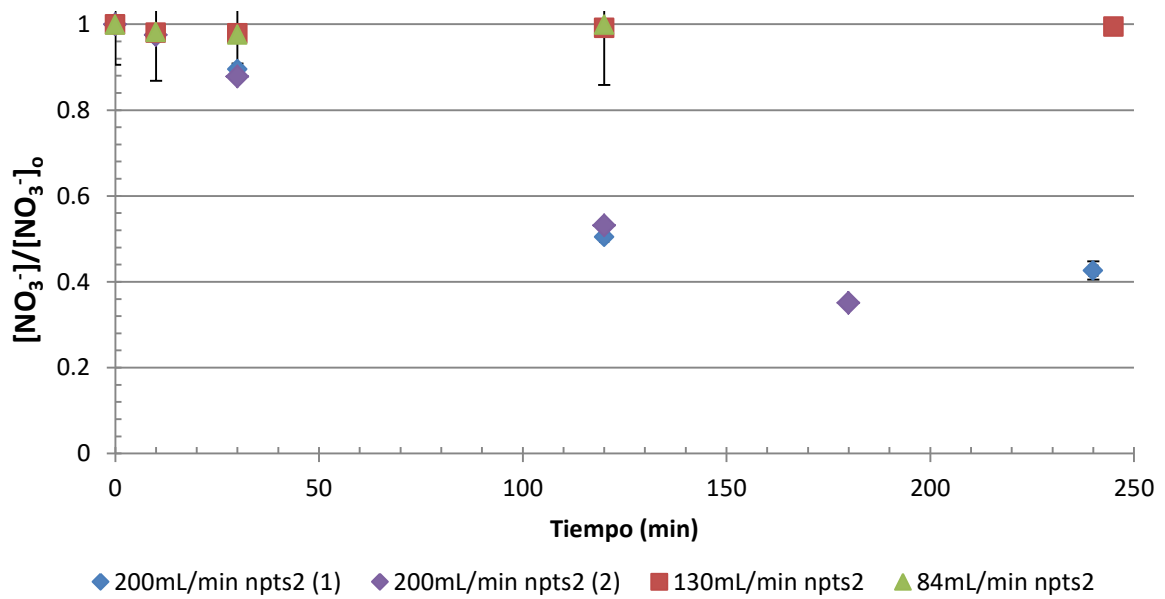


Figura 9: Evolución de la fracción de NO_3^- restante en la disolución para el bloque de experimentación CO_2/H_2 y régimen batch en el tiempo.

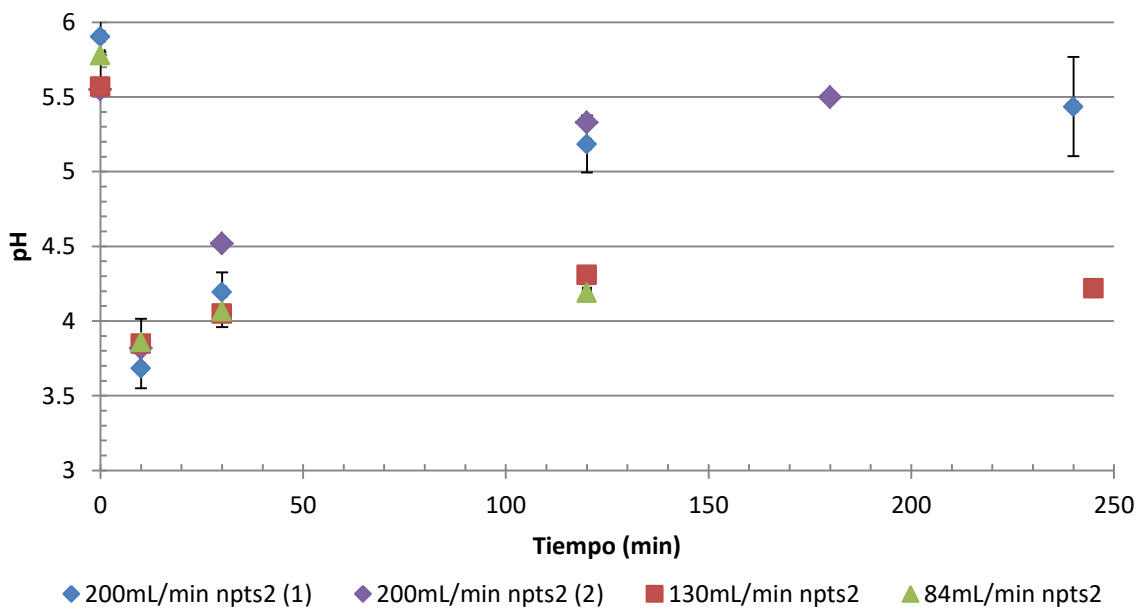


Figura 10: Evolución del pH en el tiempo en el bloque de experimentación CO_2/H_2 y régimen batch.

Como se puede apreciar, ambos casos en los que se ha empleado una corriente con un caudal total de 200mL/min se han obtenido resultados muy similares en cuanto a pH y reducción de nitratos. Estos experimentos se desmarcan en gran medida de los resultados obtenidos empleando las corrientes de 130mL/min y 84mL/min; que a su vez han resultado en valores muy próximos entre sí.

Observando la gráfica del grado de reducción de nitratos (Figura 9) se puede apreciar que ambos experimentos que emplean 200mL/min de caudal de gas total son muy parecidas entre sí, llegando a conseguir resultados próximos al 60% de reducción, y a su vez son claramente diferenciables respecto a las dos series restantes donde la reducción de nitratos ha sido prácticamente nula. La reducción en el segundo experimento con uso de 200mL/min como caudal total de la corriente gaseosa (200mL/min (2)) es la más significativa en este bloque de experimentos, siendo de un 65% a las 3 horas; mientras que, el otro experimento que implementa este caudal en la corriente gaseosa (200mL/min (1)) consigue un valor de 57% a las cuatro horas.

Respecto a los resultados de pH obtenidos, en todos los casos se puede ver que se parte de un valor inicial muy similar (idealmente el mismo), de aproximadamente 5,75. La gráfica se caracteriza por tener un gran descenso inicial inmediatamente tras el comienzo de la operación debido a la adición de CO₂, llegando hasta un pH de entorno a 3,75, y seguido de un ascenso progresivo que comienza cerca de los 30 minutos y que, debido a los diferentes desarrollos de la reacción de reducción en el tiempo, consta de una mayor variabilidad en su pendiente. Posterior al inicio de esta tendencia de aumento en el pH se puede observar una mayor disparidad en el desarrollo de los valores en cada serie; siendo el aumento comenzado a los 30 minutos más apreciable en los casos que usan una corriente de 200mL/min, incluso llegando a las 3-4 horas a colocarse en valores similares a los del inicio del experimento (5.5). En el caso de los experimentos que usan las corrientes de 130mL/min y 84mL/min estos estabilizan su valor de pH cerca de 4.25 poco después de la primera media hora; esto se debe a que al no producirse una reducción a lo largo del tiempo (apreciable en la Figura 9) el pH llega rápidamente a un punto de equilibrio y se mantiene en este hasta el final del experimento.

Además, tras observar con detenimiento ambas figuras se puede establecer una relación entre el aumento más rápido del pH y un mayor grado de reducción, debiéndose esto a que la reacción de reducción de los nitratos hace virar el pH a lo largo de la operación y debido al mayor grado de reducción en la corriente de más caudal, esto provoca ese aumento más significativo en aquellos casos que usan una corriente de 200mL/min de caudal total. Esto acerca el pensamiento del pH como una

medida relacionada con la reducción en la disolución inicial; si no se produce reducción en la disolución el valor del pH en esta se estabilizará en un valor (aprox. 4.25) claramente menor al inicial.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en cuanto a la concentración de amonio presente en la disolución para los experimentos 1-10, estos se muestran en la Figura 11:

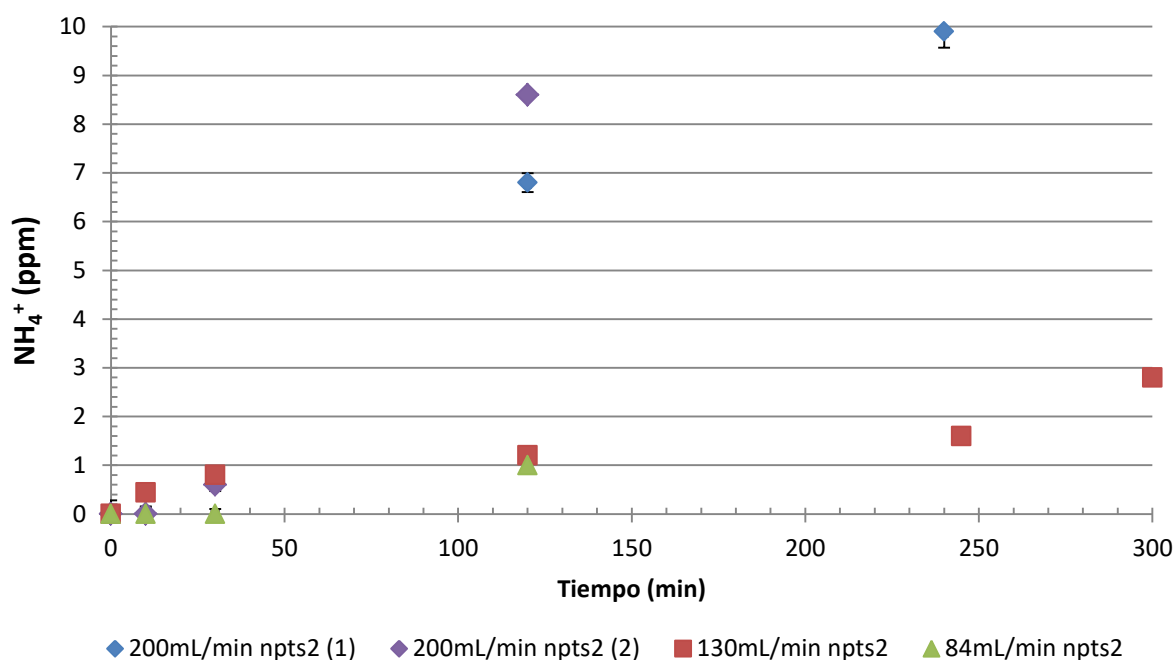


Figura 11: Evolución de la concentración de amonio (NH_4^+) en ppm presente en la disolución para el bloque de experimentación CO_2/H_2 y régimen batch en función del tiempo.

En esta gráfica se puede observar el desarrollo en el tiempo de la concentración en ppm de amonio presente en la disolución. A tiempo cero no se cuenta con ninguna cantidad de amonio en la disolución, y este va apareciendo a medida que la reducción de nitratos tiene lugar. Se observa que en aquellos experimentos en los que la reducción fue limitada (130mL/min y 84mL/min), la aparición de amonio se presenta de manera mucho más paulatina y tiene un aumento más lento que contrasta en gran medida con la aparición mucho más apreciable y rápida de amonio en ambos casos en los que se consigue una reducción significativa; en estos se emplea 200mL/min como caudal total de la corriente de gas.

En los casos que emplean 130mL/min y 84mL/min se obtienen unos valores de 2.8ppm de amonio a las 5 horas y 1ppm de amonio a las dos horas respectivamente, estos son significativos menores a los de los dos experimentos restantes, 200mL/min (1) y 200mL/min (2), donde se llega a 10 ppm a las cuatro horas y 8.6 ppm a las dos horas respectivamente; mostrando una selectividad hacia el amonio de 10% en el primer experimento, 200mL/min (1), y 12% en el segundo, 200mL/min (2). Los valores de cantidad de amonio en las dos primeras series de experimentos (130mL/min y 84mL/min) son claramente menores debido a la menor reducción que se ha producido; si los nitratos en la disolución no se degradan no se puede dar lugar a la aparición de amonio.

Influencia de la inmovilización del catalizador

En este apartado se discuten los resultados de los experimentos 21 y 22, pertenecientes al segundo bloque de experimentos para el régimen de operación batch; en el cual se emplea N_2 , CO_2 y H_2 en la corriente de gases; así como la variación entre ambos bloques (CO_2/H_2 y $N_2/CO_2/H_2$) para un mismo régimen de operación. Estos experimentos se realizaron con la intención de comprobar cómo se verían afectados los valores de reducción de nitratos y pH obtenidos tras haber inmovilizado las nanopartículas sobre las fibras, respecto a los que estas producirían al emplearse por sí mismas.

Además, cabe destacar que la cantidad de catalizador empleado en el caso de las nanopartículas fue significativamente mayor, 240 mg de Pd y 60 mg de In, que la carga de catalizador presente en las fibras empleadas, de 60 mg de Pd y 15 mg de In.

Se muestran las figuras que representan los resultados obtenidos en cuanto a grado de reducción de nitratos (Figura 12) y pH (Figura 13) para los distintos casos en régimen discontinuo de este bloque experimental.

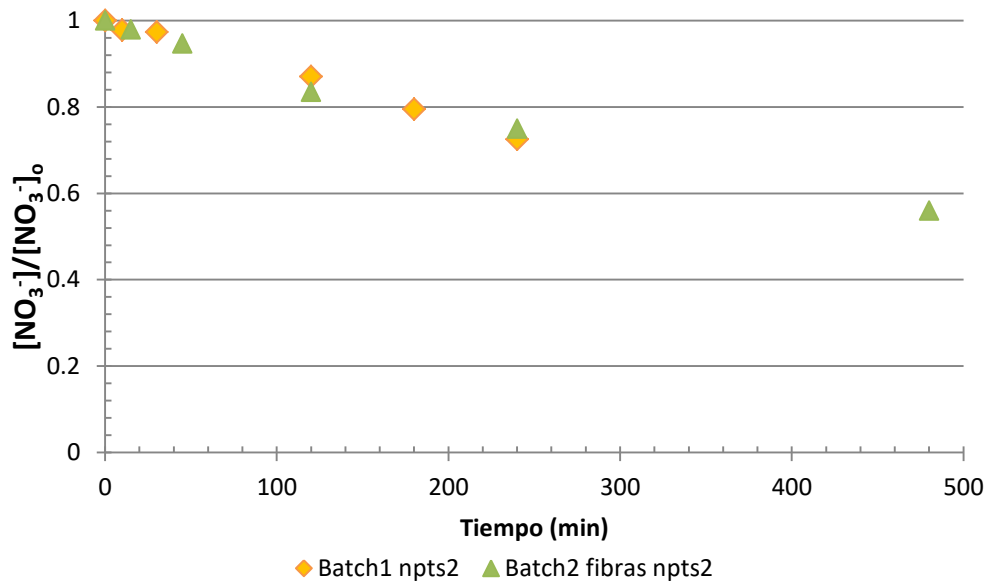


Figura 12: Desarrollo de la fracción de NO₃ restante en la disolución para el bloque de experimentación N₂/CO₂/H₂ y régimen batch.

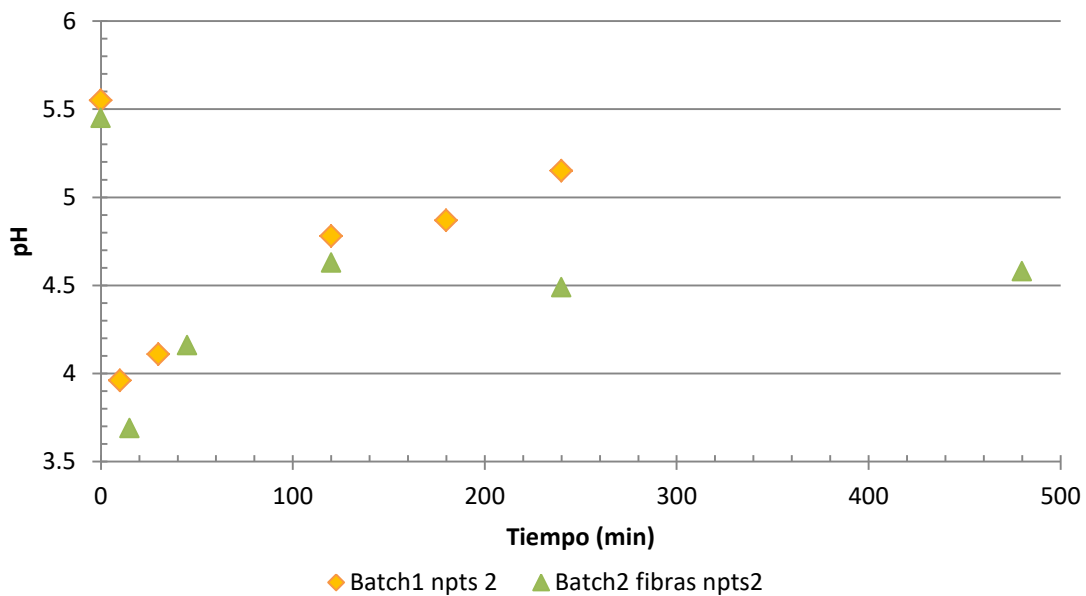


Figura 13: Desarrollo del pH en el tiempo en el bloque de experimentación N₂/CO₂/H₂ y régimen batch.

En este caso, las series no cuentan con desarrollos muy similares entre sí en cuanto a pH, pero tienen un desarrollo casi idéntico en la reducción de nitratos.

Observando la Figura 12 se puede ver que ambas series han conseguido una reducción de nitratos significativa y muy parecida entre sí, siendo de un 25% a las 4 horas en el Batch2 y de un 27.5% en el mismo tiempo para el Batch1. El primero de estos en su valor final a las 8 horas consiguió una reducción de un 44%; un resultado prometedor

pero inferior a la reducción de nitratos obtenida en los experimentos comentados en el apartado anterior en los que se empleaba una corriente total de gases de 200mL/min, donde se obtenía una reducción de cerca de un 47% a los 120 minutos en ambos casos.

En cuanto a la Figura 13, en esta podemos observar la evolución del pH en el tiempo. Esta es inicialmente muy similar a la comentada en el apartado anterior con la Figura 10. Se puede apreciar como ambas series comienzan cerca de un valor común (aprox. 5.5) y tras el inicio de la operación se produce una caída; en dicha caída aparece una ligera disparidad entre los experimentos, tomando unos valores de 3.95 a los 10min (Batch1) y 3.69 a los 15 minutos (Batch2). Tras la caída inicial ambas presentan un desarrollo ascendente, siendo ligeramente de mayor pendiente en el caso que emplea fibras (Batch2) respecto al otro experimento (Batch1); aunque tras las dos horas el valor de pH de este segundo seguirá aumentando hasta establecer su máximo en un valor de 5.15 a las cuatro horas, mientras la serie Batch2 pasado el valor de pH 4.63 obtenido a las dos horas se mantendrá constante en torno a 4.55 hasta el final del experimento.

Observando ambas figuras se puede apreciar como la inmovilización del catalizador empleado en los experimentos así como la diferencia en la carga total del catalizador presente, no influyen significativamente en los resultados en cuanto a grado de reducción de nitratos, 25% a las 4 horas en el Batch2 y de un 27.5% en el mismo tiempo para el Batch1, aunque sí lo hace sobre el desarrollo del pH, siendo el valor de 5.15 a las cuatro horas en el caso del experimento Batch1 respecto al valor de 4.49 para este mismo tiempo del experimento Batch2.

De manera adicional, se puede deducir de la comparación en la reducción de nitratos entre ambos bloques experimentales (CO_2/H_2 y $\text{N}_2/\text{CO}_2/\text{H}_2$) que, aunque ambos son opciones válidas para conseguir una reducción considerable, el segundo de estos ($\text{N}_2/\text{CO}_2/\text{H}_2$) es notablemente más lento a la hora de conseguirlo; con unos valores de 25% (Batch2) y 27.5% (Batch1) de reducción a las cuatro horas, frente a los dispuestos en el apartado anterior (CO_2/H_2), de un 65% a las tres horas (200mL/min (2)) y un 57% a las cuatro horas (200mL/min (1)).

Seguidamente se presentan los resultados obtenidos en cuanto a la concentración de amonio presente en la disolución para los experimentos 21 y 22, estos se muestran en la Figura 14:

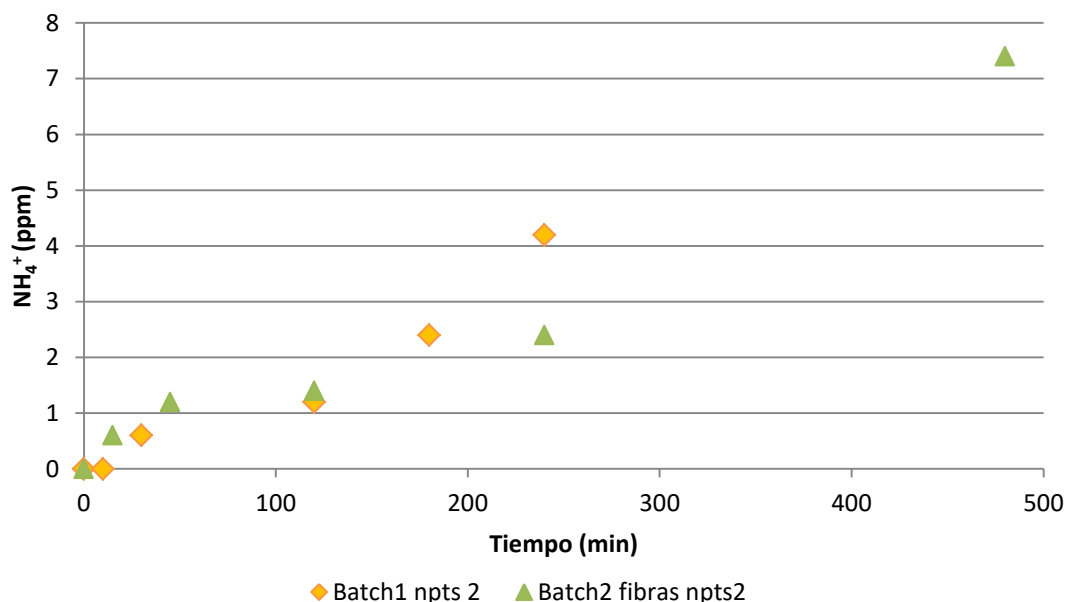


Figura 14: Desarrollo de la cantidad de amonio (NH_4^+) en ppm presente en la disolución para el bloque de experimentación $\text{N}_2/\text{CO}_2/\text{H}_2$ y régimen batch.

Tras observar esta figura se puede ver que los valores de amonio totales máximos presentes en la disolución a las 4 horas, 4.2 ppm (Batch1), y 2,4 ppm (Batch1) son significativamente menores que los vistos en el bloque experimental anterior en ese mismo tiempo, 9.9 ppm (200mL/min (1)); esto puede deberse a la menor reducción que ha tenido lugar en este segundo bloque, 25% (Batch2) y 27.5% (Batch1) frente al 60% (200mL/min (1)) obtenido en el bloque anterior.

Por otro lado, todavía en la Figura 14, se obtiene que las selectividades hacía amonio de las reducciones son del 10% en el caso del Batch1 y 6.4% en el Batch2, aunque estos valores no permanecen constantes durante todo el experimento, siendo a las 8 horas en el experimento Batch2, para un valor de 7.4 ppm, del 11%.

Estos valores de selectividad hacía amonio son muy similares a los conseguidos en el bloque experimental anterior, dando a entender que no hay gran diferencia respecto a la selectividad $\text{N}_2:\text{NH}_4^+$ entre ambos tipos de experimentos (N_2 , CO_2 , H_2 y CO_2 , H_2) en régimen de operación batch.

Podemos concluir por tanto, que el bloque experimental con ausencia de nitrógeno es más capaz en cuanto a la reducción en régimen batch empleando nanopartículas para un intervalo dado; aunque a su vez la selectividad a amonio de este es ligeramente mayor y la potencial desventaja que este bloque experimental (CO_2 , H_2) presenta es la gran dependencia de un caudal total de gases mayor para la reducción, y como consecuencia mayor gasto en ese aspecto.

Experimentación en contactor de membranas

Influencia de los cambios de caudal en la corriente gaseosa

Seguidamente se muestran las figuras en las cuales son representados los resultados obtenidos en los experimentos 11-20 en cuanto a grado de reducción de nitratos (Figura 15) y valor de pH (Figura 16) para los distintos casos en régimen continuo del bloque experimental que emplea una corriente de gases compuesta por un caudal a partes iguales de CO_2 y H_2 . En estas gráficas se presenta la media calculada y la desviación estándar si procede, para cada valor y serie.

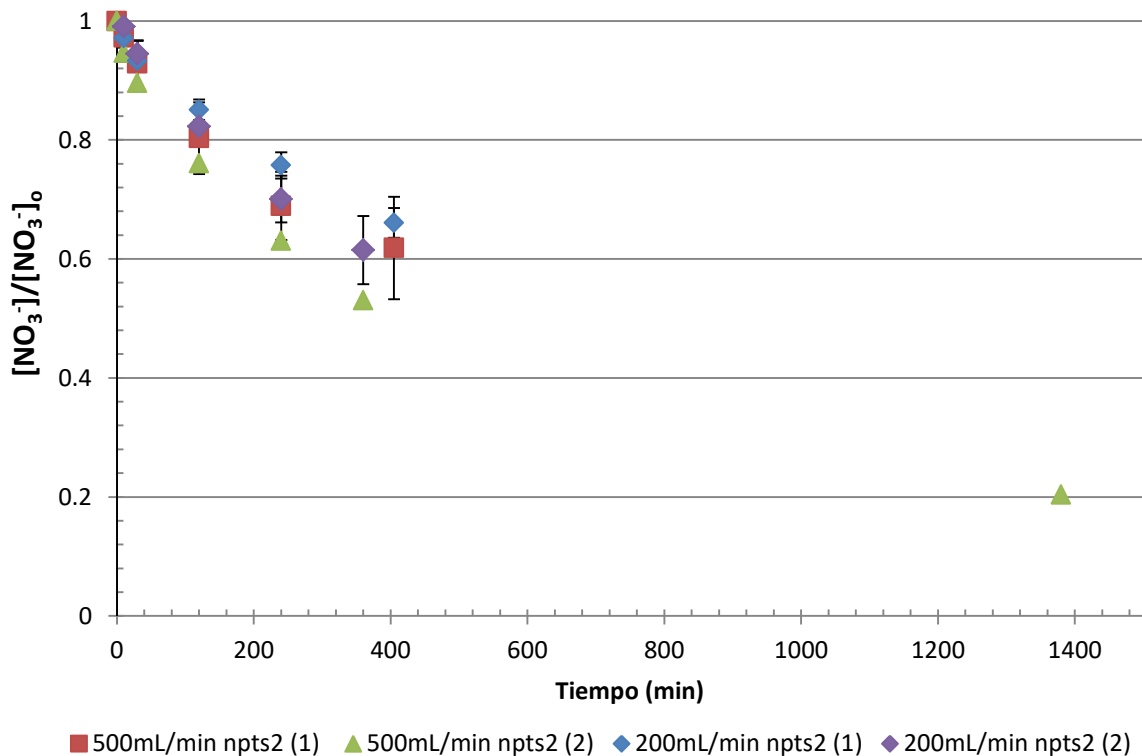


Figura 15: Desarrollo de la fracción de NO_3 restante en la disolución para el bloque de experimentación CO_2/H_2 y régimen continuo.

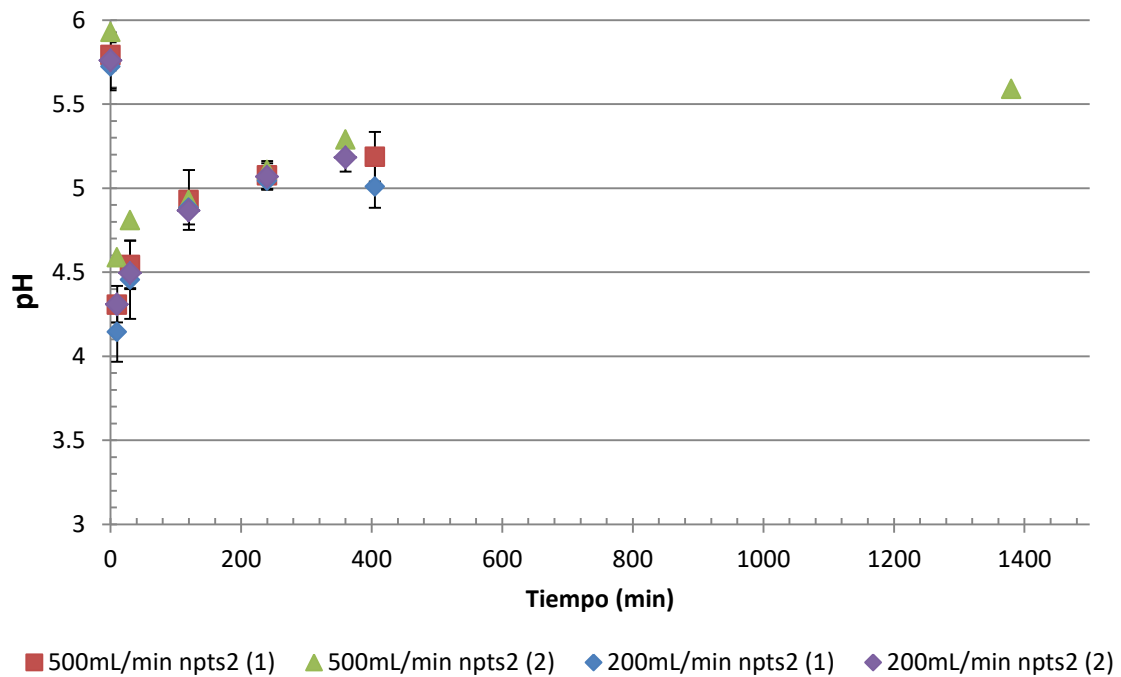


Figura 16: Desarrollo del pH en el tiempo en el bloque de experimentación CO₂/H₂ y régimen continuo.

A primera vista se puede observar que en ambas gráficas todas las series devuelven valores muy cercanos entre sí, tanto la Figura 15 como la Figura 16 tienen poca variación entre los diferentes experimentos; esto difiere en gran medida de los resultados obtenidos en las pruebas realizadas en régimen Batch.

Referente a la Figura 15, en esta se puede observar que todas las series de experimentos han conseguido una reducción de nitratos significativa y bastante similar a lo largo de todo el experimento. Se puede ver una reducción general para todos los experimentos de aproximadamente 6% a la media hora, 20% a las dos horas, 30% a las cuatro horas y 40% a las seis horas; esta progresión en la reducción va disminuyendo ligeramente su pendiente con tiempo; siendo especialmente apreciable en el valor tomado a las 24 horas donde la tendencia de la reducción ha disminuido notablemente (80% a las 24h para el experimento 500mL/min (2)).

En este caso la influencia de los caudales de gas sobre la reducción de nitratos ha sido prácticamente despreciable, obteniendo en los casos de 500mL/min y 200mL/min de caudal de gas total una reducción a las 4 horas de aproximadamente 33% y 28% respectivamente. Se puede intuir por tanto que si hay un punto en el cual el caudal

total de gas provoca un gran descenso en la hidrogenación de nitratos, este se encuentra en un valor menor a los 200mL/min.

En cuanto a la Figura 16, en esta se puede ver nuevamente el desarrollo típico ya comentado en cuanto al valor de pH en el tiempo, que también tenía lugar en el otro tipo de régimen. En esta gráfica las cuatro series parten de un punto inicial similar ubicado en torno a un valor de 5.75 y los valores de 10 y 30 minutos cuentan con una pequeña disparidad entre series; 500mL/min (1) tiene un valor de 4.59 a los 10 minutos, mientras que la serie 200mL/min (1) tiene un valor de 4.15 para este mismo tiempo. Estos se alejan ligeramente del valor de 4.31 a los 10 minutos que es común en los demás casos. Tras esto el desarrollo del valor del pH es muy similar en todas las series, tomando un valor de aproximadamente 4.9 a las 2 horas, 5.1 a las 4 horas y 5.2 a las 6 horas. Estas series tienden a estabilizarse en torno a un valor común de 5.6 a las 24 horas.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en cuanto a la concentración de amonio presente en la disolución para los experimentos 11-20, estos se muestran en la Figura 17:

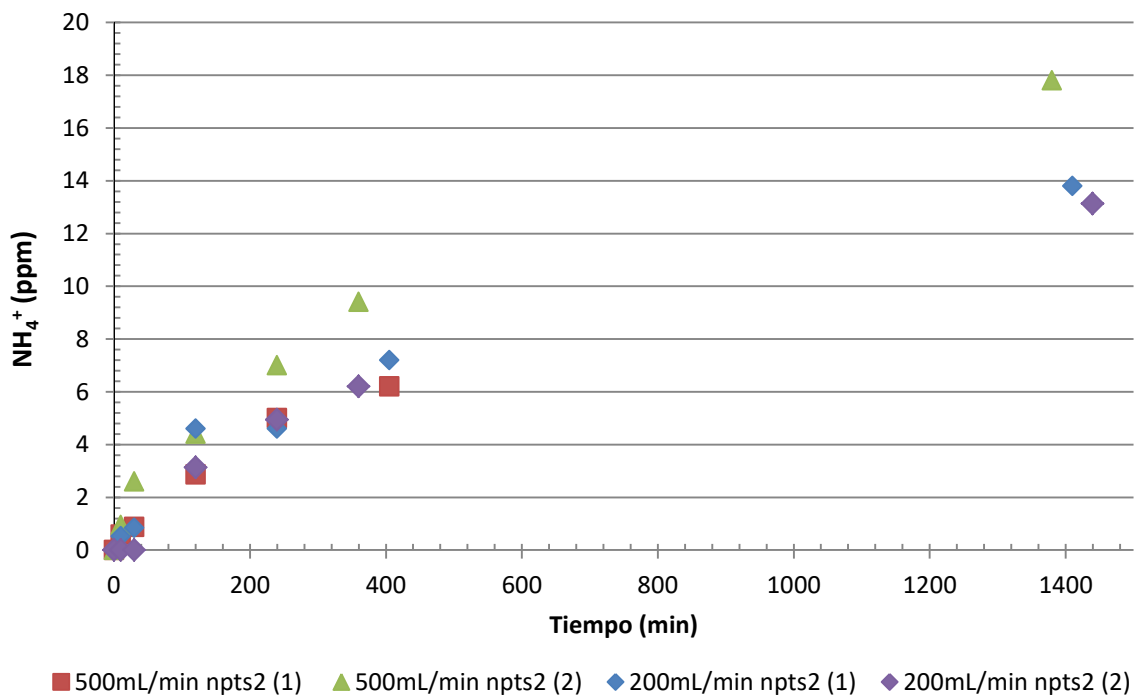


Figura 17: Desarrollo de la cantidad de amonio (NH_4^+) en ppm presente en la disolución para el bloque de experimentación CO_2/H_2 y régimen continuo.

Observando esta figura se puede ver una progresión en el amonio similar a la obtenida en los casos en batch, aunque en este caso al mantenerse el experimento en funcionamiento durante más tiempo, y por tanto dando lugar a una mayor reducción, se ha obtenido una concentración de amonio presente en la disolución más alta. Se puede observar que tres de las series (500mL/min (1), 200mL/min (1), 200mL/min (2)) tienen una evolución muy parecida en la cantidad de amonio presente, siendo de aproximadamente 4.9 ppm a las 4 horas (selectividad 11.2%), 6.3 ppm a las 6 horas (selectividad 11%) y, restando la serie 500mL/min (1), de 13.2 ppm a las 24 horas. Estos valores son ligeramente menores que los devueltos en el experimento 500mL/min (2), donde a las dos horas había 4.6 ppm de amonio, 7 ppm a las cuatro hora, 9.4ppm a las seis y 17.8 ppm a las 24; contando además con unas selectividades de 12.7%, 12.6%, 13% y 14.8% respectivamente.

Influencia de las nanopartículas en el rendimiento del contactor de membranas

Seguidamente se muestran las figuras que representan los diferentes resultados obtenidos de los experimentos 23-28, llevados a cabo en régimen continuo y perteneciente al bloque experimental que emplea una corriente de gases compuesta por N_2 , CO_2 y H_2 ; en cuanto a grado de reducción de nitratos (Figura 18) y valor de pH (Figura 19). Estos experimentos se han realizado empleando 2 contactores de iguales características; llevándose a cabo con la intención de comprobar como un cambio en la tirada de fibras usada, y por tanto en las nanopartículas empleadas, puede afectar en el rendimiento del reactor.

En las figuras a continuación se presenta la media calculada y la desviación estándar para cada valor y serie.

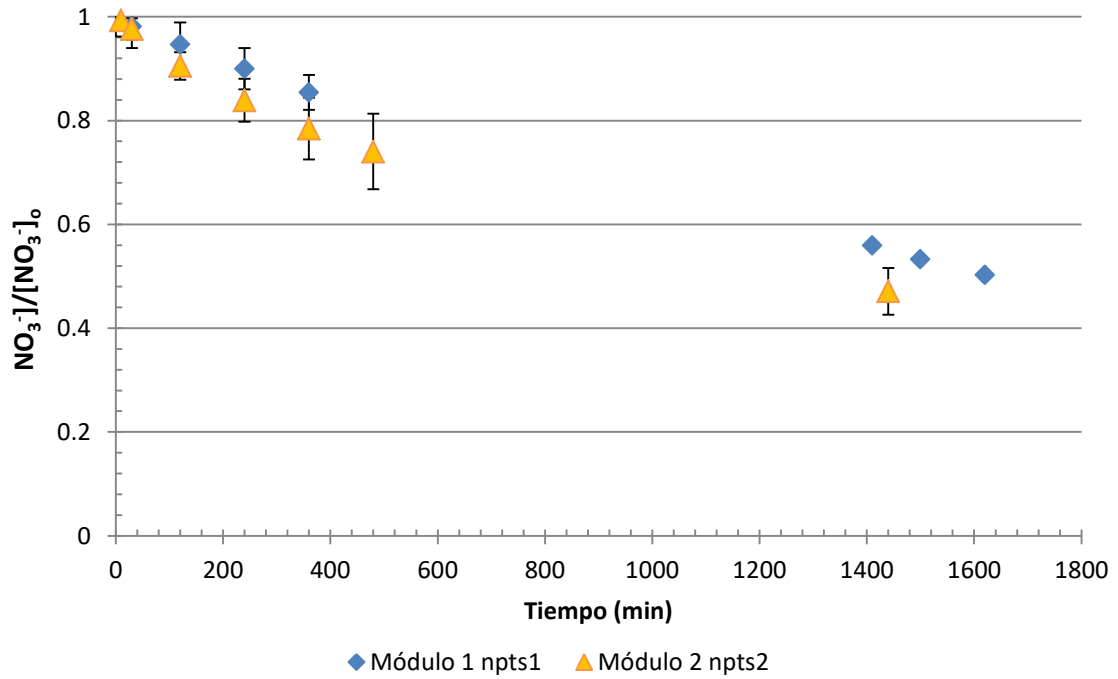


Figura 18: Desarrollo de la fracción de NO₃⁻ restante en la disolución para el bloque de experimentación N₂/CO₂/H₂ y régimen continuo.

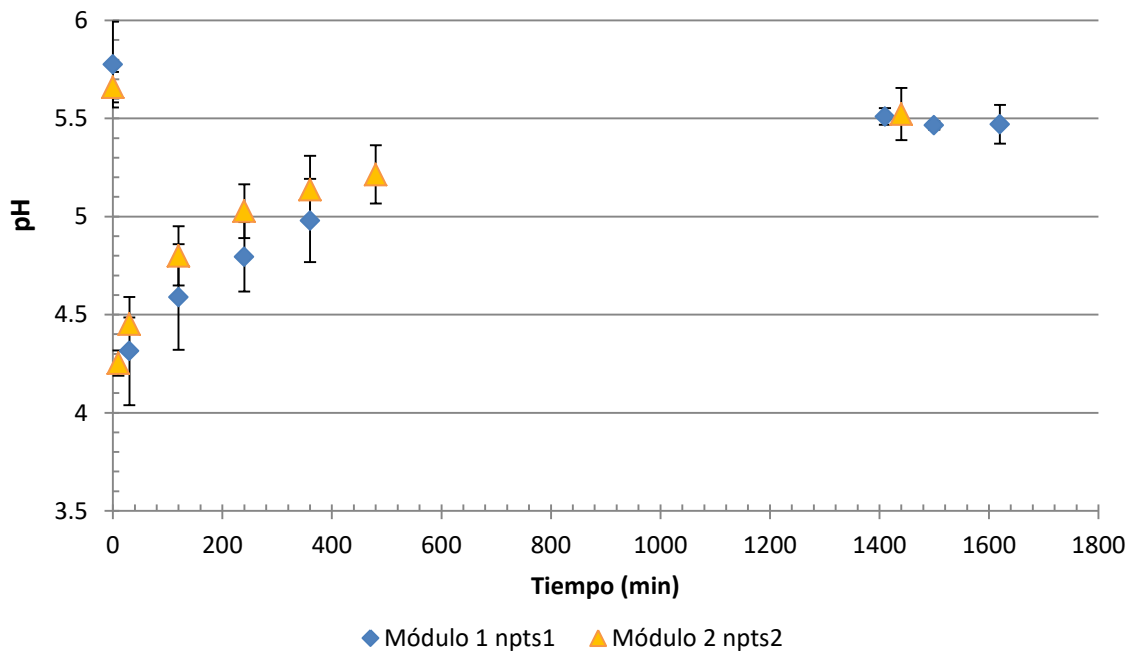


Figura 19: Desarrollo del pH en el tiempo en el bloque de experimentación N₂/CO₂/H₂ y régimen continuo.

Se puede ver en ambas gráficas una gran similitud en cuanto a los valores obtenidos; aunque siendo el caso del Módulo 2 aquel que ha generado una mayor reducción, y coincidiendo a su vez con una mayor pendiente en el desarrollo de los valores del pH; reforzando la idea de que una mayor reducción en la disolución obliga a virar más rápidamente al pH antes de estabilizarse.

En cuanto a la Figura 18, en esta se puede ver que ambas series han seguido una tendencia considerablemente similar en su reducción, siendo la reducción en el Módulo 2 de un 10% a las dos horas, 17% a las cuatro horas, 22% a las seis horas, 26% a las ocho horas y 53% a las 24 horas; mientras en el Módulo 1 la reducción fue ligeramente menor, 6.5% las dos horas, 10% a las cuatro horas, 15% a las seis horas, y 44% a las 24 horas.

En cuanto a la Figura 19, el punto inicial común se encuentra en torno a un valor de pH de 5.65 y el valle a los 10 minutos se sitúa cerca de un valor de 4.25. Tras los 30 minutos el desarrollo de cada una series se produce de manera ligeramente diferente, en el caso del Módulo 1 se obtienen unos valores de 4.59 a las dos horas, 4.8 a las cuatro horas, 4.98 a las seis horas, y 5.51 a las 24 horas; en oposición al Módulo 2 donde los valores obtenidos fueron de 4.8 a las dos horas, 5.02 a las cuatro horas, 5.14 a las seis horas, 5.21 a las ocho horas y 5.52 a las 24 horas. El Módulo 2 cuenta con un aumento ligeramente más rápido de sus valores de pH, producido por la mayor reducción de este, pero adquiriendo tras las 24 horas junto con el Módulo 1 un valor común de equilibrio de aproximadamente 5.5.

Las ligeras diferencias en los valores obtenidos en cuanto a pH y reducción de nitratos se pueden deber a la influencia de pequeñas desigualdades en las características de los contactores, provocadas durante el proceso de montaje de estos; desigualdades entre ambas tiradas de fibras, provocadas durante el proceso de formación de estas; o desigualdades en las propiedades de las tandas de nanopartículas, provocadas durante su proceso de sintetización. Aunque idealmente se deberían obtener resultados iguales en ambos módulos, se puede apreciar que los valores obtenidos son similares.

Además, en este bloque experimental para régimen de operación continuo la reducción ha sido considerablemente menor en un mismo intervalo de tiempo que en el caso de los experimentos llevados a cabo empleando una corriente de gases formada por CO₂ y H₂. Esta tendencia ya se había observado en los resultados del régimen de operación batch.

Seguidamente se presentan los resultados obtenidos de los experimentos 23-28 en cuanto a la concentración de amonio presente en la disolución durante la experimentación, estos se muestran en la Figura 20 a continuación:

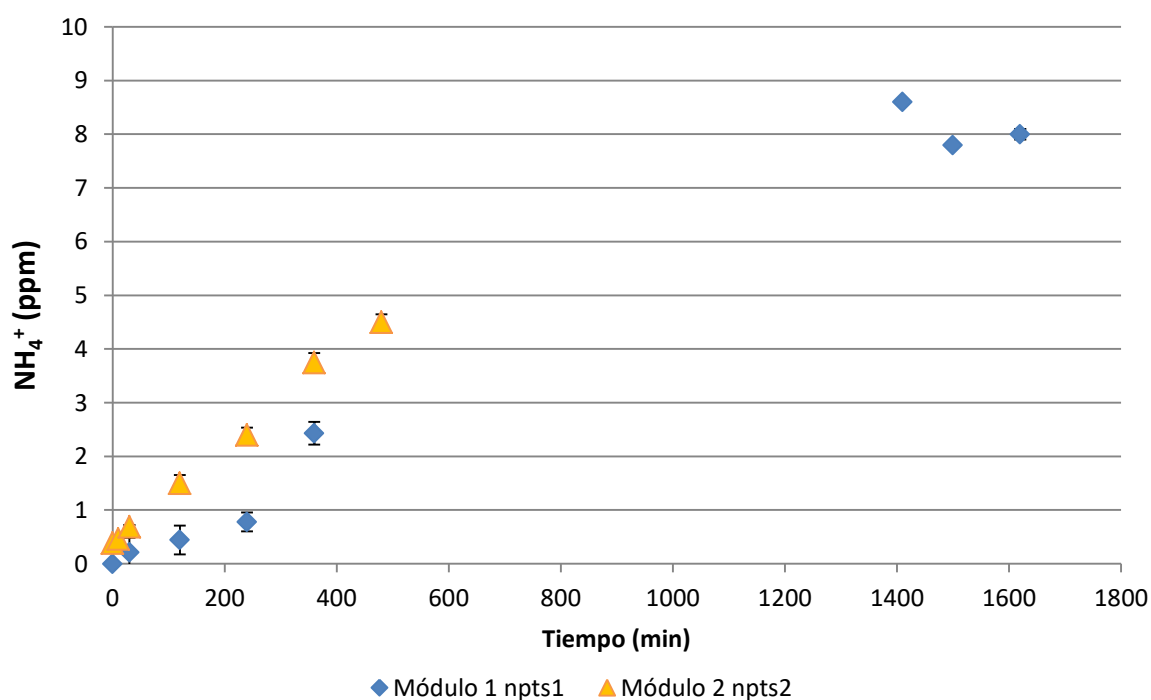


Figura 20: Desarrollo de la cantidad de amonio (NH₄⁺) en ppm presente en la disolución para el bloque de experimentación N₂/CO₂/H₂ y régimen continuo.

Tras observar esta gráfica se puede ver como ambas series tienen un desarrollo considerablemente diferente, siendo más rápido en la formación del amonio el Módulo 2, con una tendencia claramente lineal.

Los valores resultantes del Módulo 2, 1.5 ppm a las dos horas, 2.4 ppm a las cuatro horas, 3.75 ppm a las seis horas, son considerablemente mayores que los obtenidos del Módulo 1, 0.45 ppm a las dos horas, 0.78 ppm a las cuatro horas, 2.43 ppm a las seis horas, debido principalmente a la mayor reducción acontecida durante la operación de este primer experimento.

Respecto a las distintas selectividades de las series, el módulo 2 tiene una selectividad de 10% a las 4 horas, de 11.4% a las 6 horas y de 11.5% a las 8 horas, en oposición a los valores de 5.2% a las 4 horas, de 10.8% a las 6 horas y de 13% a las 23 horas y media en el Módulo 1. Excluyendo el valor inicial de esta segunda serie de experimentos, todos se encuentran en torno al 11%, números obtenidos en ambos bloques a lo largo de los dos regímenes de operación; denotando una igual selectividad en todos estos.

Influencia de la variación en la cantidad de catalizador fijado a las membranas de fibra por unidad superficial

A continuación, se muestra la Tabla 5, conteniendo los resultados obtenidos sobre cantidad de catalizador inmovilizado sobre la primera tanda de fibras, fabricadas en octubre de 2022 usando las nanopartículas sintetizadas el 10 de octubre de 2022, y utilizadas para todos los experimentos en continuo nombrados usando npts1.

Tabla 5: Especificaciones en cuanto a la carga de catalizador de las fibras elaboradas empleando la primera tanda de nanopartículas (npts1).

Nº fibras	cm/fibra	cm totales	mg Pd/cm	mg Pd total	mg In/cm	mg In total
20	29	580	0.0017	0.986	0.0005	0.29

Seguidamente se muestra la Tabla 6, conteniendo los resultados obtenidos sobre cantidad de catalizador inmovilizado sobre la segunda tanda de fibras, fabricadas en febrero de 2023 usando las nanopartículas sintetizadas el 22 de febrero de 2023, y utilizadas para los experimentos en continuo nombrados usando npts2.

Tabla 6: Especificaciones en cuanto a la carga de catalizador de las fibras elaboradas empleando la segunda tanda de nanopartículas (npts2).

Nº fibras	cm/fibra	cm totales	mg Pd/cm	mg Pd total	mg In/cm	mg In total
20	29	580	0.0099	5.7622	0.0024	1.4207

Tras observar ambas tablas se puede ver claramente que en la segunda de estas, la referente a las fibras elaboradas con la segunda tanda de nanopartículas (npts2), se tiene una cantidad casi 6 veces mayor de paladio e indio inmovilizados en las fibras respecto a las elaboradas empleando la primera tanda de estas. Así mismo, también se puede apreciar una aproximación muy cercana al valor de proporción Pd/In 4:1 que se había fijado entre estos metales para la formación de las fibras.

Por otra parte, aunque la comparación en la cantidad de catalizador pueda ser sorprendente, los resultados de los diferentes módulos formados empleando unas fibras u otras no se encuentran muy alejados entre sí. En el caso del estudio de la reducción producida en el bloque experimental N₂, CO₂ y H₂ en continuo, el módulo 1 se elaboró empleando las fibras con menor carga de catalizador (npts1), y este consiguió unos resultados muy similares al Módulo 4, elaborado empleando las fibras con mayor carga de catalizador (npts2), en cuanto a reducción de nitratos, dificultando el establecer cuán importante ha sido la contribución de la menor cantidad de catalizador en las fibras a la hora de producirse una reducción ligeramente menos significativa.

Conclusiones

En este trabajo se ha estudiado la viabilidad de la hidrogenación catalítica empleando nanopartículas de catalizador asentadas sobre fibras poliméricas huecas como proceso de eliminación de nitratos en agua.

Para evaluar la capacidad del catalizador, tras la síntesis de las nanopartículas Pd-In/ Al_2O_3 estas han sido sujeto de una prueba en régimen de operación batch con intención de comprobar su efectividad. En los distintos experimentos estas han demostrado una gran capacidad de reducción de nitratos.

Tras comprobar la efectividad de las nanopartículas se procede a la síntesis de las fibras poliméricas huecas con el catalizador inmovilizado sobre ellas; y una vez obtenidas, estas fibras se han empleado en la creación de un reactor catalítico de fibras huecas con alta área específica.

Durante la realización de este trabajo de fin de grado se han podido extraer las siguientes conclusiones:

1. El rendimiento en la reducción de nitratos está muy influenciado tanto por la composición como el caudal de la corriente de gas que se emplee como agente reductor.
2. La reducción conseguida en los experimentos llevados a cabo empleando una corriente de gas CO_2/H_2 (aproximadamente 45% a las 4 horas) ha resultado en valores considerablemente mayores para el mismo tiempo que aquellos en el otro bloque experimental ($\text{N}_2/\text{CO}_2/\text{H}_2$) (aproximadamente 20% a las 4 horas) ya que la presión parcial de hidrógeno es mayor, sin embargo la selectividad hacia N_2 se reduce ligeramente.
3. El caudal total de la corriente de gas empleada en el bloque experimental CO_2/H_2 no tiene gran influencia en los resultados de reducción a partir de un valor umbral. Debería estudiarse en mayor profundidad este hecho con motivo de optimizar el gasto de gas durante la reducción.

4. La selectividad hacia N_2 en el proceso de reducción de nitratos no varía de manera muy significativa (90%-88%) al efectuar cambios en el caudal o la composición de la corriente gaseosa.

5. Si se produce una reducción significativa en los nitratos de la disolución, el amonio generado en las reacciones secundarias de esta puede llegar a un valor que presente problemas a la hora de la implementación de esta tecnología en una mayor escala. Sería conveniente, por tanto, estudiar los factores que influyen en la selectividad N_2/NH_4^+ del proceso con motivo de aumentar el valor de transformación de los nitratos hacia gas nitrógeno.

Bibliografía

- [1] “Las aguas subterráneas pueden ser la solución a las crisis hídricas si se gestionan correctamente,” *Organización de las Naciones Unidas*, Mar. 21, 2022. <https://news.un.org/es/story/2022/03/1505842#:~:text=Actualmente%2C%20las%20aguas%20subterr%C3%A1neas%20aportan%20la%20mitad%20del,de%20todas%20las%20tierras%20de%20regad%C3%ADo%20del%20planeta.> (accessed May 09, 2023).
- [2] “Causes, Effects and Solutions of Groundwater Pollution,” *Conserve energy future*, 2023. <https://www.conserve-energy-future.com/causes-effects-solutions-groundwater-pollution.php#:~:text=These%20substances%20are%20sulfates%2C%20iron%2C%20radionuclides%2C%20fluorides%2C%20manganese%2C,the%20most%20common%20pollutants%20are%20fluoride%20and%20arsenic.> (accessed May 09, 2023).
- [3] “Contaminación por nitratos en el agua: nuevo Real Decreto para paliar este problema ambiental,” *Eurofins Envira, Laboratorio Medioambiental*, Jan. 25, 2022. <https://www.eurofins-environment.es/es/nitratos-en-el-agua-contaminacion/> (accessed May 09, 2023).
- [4] “¿Qué son las aguas subterráneas y por qué preocupa su nivel de contaminación?,” *Iberdrola*, 2023. <https://www.iberdrola.com/sostenibilidad/aguas-subterraneas> (accessed May 09, 2023).
- [5] “¿Qué es la ganadería intensiva y cuál es su huella de carbono?,” *BBVA*, Jan. 10, 2023. <https://www.bbva.com/es/sostenibilidad/que-es-la-ganaderia-intensiva-y-cual-es-su-huella-de-carbono/> (accessed Jul. 04, 2023).
- [6] Martin Armstrong, “Where Water Stress Will Be Highest by 2040,” *statista*, Mar. 22, 2023. <https://www.statista.com/chart/26140/water-stress-projections-global/> (accessed Jul. 04, 2023).

- [7] “Objetivos de desarrollo sostenible,” *Organización de las Naciones Unidas*, Sep. 25, 2015. <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/objetivos-de-desarrollo-sostenible/> (accessed Jul. 04, 2023).
- [8] “Objetivo 6: Garantizar la disponibilidad de agua y su gestión sostenible y el saneamiento para todos,” *Organización de las Naciones Unidas*.
- [9] M. Laurin, M. J. Llosá, V. González, and J. L. Porcuna, “EL PAPEL DE LA AGRICULTURA ECOLÓGICA EN LA DISMINUCIÓN DEL USO DE FERTILIZANTES Y PRODUCTOS FITOSANITARIOS QUÍMICOS,” Zaragoza, 2006.
- [10] “Share of economic sectors in the global gross domestic product (GDP) from 2011 to 2021,” *statista*, May 2023. <https://www.statista.com/statistics/256563/share-of-economic-sectors-in-the-global-gross-domestic-product/#:~:text=In%202021%2C%20agriculture%20contributed%204.3,See%20global%20GDP%20for%20comparison.> (accessed Jul. 04, 2023).
- [11] “Agriculture, forestry, and fishing, value added (% of GDP),” *World Bank*, 2023. https://data.worldbank.org/indicator/NV.AGR.TOTL.ZS?most_recent_value_desc=true (accessed May 09, 2023).
- [12] “PERFIL AMBIENTAL DE ESPAÑA 2007,” 2007. Accessed: Jul. 04, 2023. [Online]. Available: https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/informacion-ambiental-indicadores-ambientales/pae2007_cap2_9_tcm30-185455.pdf
- [13] “El sector agrícola de España en el contexto Europeo, gráficos y estadísticas,” *epdata*, Dec. 09, 2021. <https://www.epdata.es/datos/sector-agricola-espana-contexto-europeo-graficos-estadisticas/555> (accessed Jul. 04, 2023).
- [14] “Agricultura, valor agregado (% del PIB),” 2022. Accessed: Apr. 16, 2023. [Online]. Available: <https://datos.bancomundial.org/indicador/NV.AGR.TOTL.ZS>

- [15] Geoffrey Jones, "Restoring a Global Economy, 1950–1980," *Harvard Business School*, Aug. 22, 2005. <https://hbswk.hbs.edu/item/restoring-a-global-economy-19501980> (accessed May 09, 2023).
- [16] "Sector-wise GDP of India," *Statistic times*, Jun. 17, 2021. <https://statisticstimes.com/economy/country/india-gdp-sectorwise.php> (accessed Jul. 04, 2023).
- [17] "Pakistan: Distribution of gross domestic product (GDP) across economic sectors from 2011 to 2021," *statista*, May 2023. [https://www.statista.com/statistics/383256/pakistan-gdp-distribution-across-economic-sectors/#:~:text=Distribution%20of%20gross%20domestic%20product%20\(GDP\)%20across%20economic%20sectors%20Pakistan%202021&text=In%202021%2C%20agriculture%20contributed%20around,came%20from%20the%20services%20sector.](https://www.statista.com/statistics/383256/pakistan-gdp-distribution-across-economic-sectors/#:~:text=Distribution%20of%20gross%20domestic%20product%20(GDP)%20across%20economic%20sectors%20Pakistan%202021&text=In%202021%2C%20agriculture%20contributed%20around,came%20from%20the%20services%20sector.) (accessed Jul. 04, 2023).
- [18] G. Ordish, "Pest and disease control in crops," *Encyclopædia Britannica*. <https://www.britannica.com/topic/agriculture/Pest-and-disease-control-in-crops> (accessed Apr. 16, 2023).
- [19] "Climate change: CO2 and methane in our atmosphere reach record levels," *UN News*, Oct. 26, 2022. <https://news.un.org/en/story/2022/10/1129887> (accessed Jul. 04, 2023).
- [20] "El cambio climático, en datos y gráficos," *epdata*, Jan. 10, 2023. <https://www.epdata.es/datos/cambio-climatico-datos-graficos/447> (accessed Jul. 04, 2023).
- [21] Escalante H., "La agricultura mundial, en la cuerda floja de los fertilizantes químicos," *Diario El Salto*, Feb. 02, 2020. <https://www.elsaltodiario.com/agricultura/agricultura-mundial-cuerda-floja-fertilizantes-quimicos#:~:text=En%20la%20d%C3%A9cada%20de%201840,a%20fabricarse%20de%20manera%20industrial.> (accessed Apr. 16, 2023).

- [22] G. Tokazhanov, E. Ramazanova, S. Hamid, S. Bae, and W. Lee, "Advances in the catalytic reduction of nitrate by metallic catalysts for high efficiency and N₂ selectivity: A review," *Chemical Engineering Journal*, vol. 384. Elsevier B.V., Mar. 15, 2020. doi: 10.1016/j.cej.2019.123252.
- [23] E. Abascal, L. Gómez-Coma, I. Ortiz, and A. Ortiz, "Global diagnosis of nitrate pollution in groundwater and review of removal technologies," *Science of the Total Environment*, vol. 810. Elsevier B.V., Mar. 01, 2022. doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.152233.
- [24] M. Gutiérrez, R. N. Biagioni, M. T. Alarcón-Herrera, and B. A. Rivas-Lucero, "An overview of nitrate sources and operating processes in arid and semiarid aquifer systems," *Science of the Total Environment*, vol. 624. Elsevier B.V., pp. 1513–1522, May 15, 2018. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.12.252.
- [25] "Previsión de IFA sobre el mercado mundial de fertilizantes a corto plazo (2021-22)," Dec. 2021. Accessed: Apr. 16, 2023. [Online]. Available: [http://www.anffe.com/destacados/Todos/2021-12-27%20Previsi%F3n%20de%20IFA%20sobre%20el%20mercado%20mundial%20de%20fertilizantes%20a%20corto%20plazo%20\(2021-22\)/index.html#:~:text=Seg%C3%BAn%20las%20estimaciones%20de%20IFA,3%2C9%20por%20cien](http://www.anffe.com/destacados/Todos/2021-12-27%20Previsi%F3n%20de%20IFA%20sobre%20el%20mercado%20mundial%20de%20fertilizantes%20a%20corto%20plazo%20(2021-22)/index.html#:~:text=Seg%C3%BAn%20las%20estimaciones%20de%20IFA,3%2C9%20por%20cien).
- [26] "Fertilizer and Climate Change," *Instituto de Tecnología de Massachusetts (ITM)*, Jul. 15, 2021. <https://climate.mit.edu/explainers/fertilizer-and-climate-change> (accessed May 09, 2023).
- [27] "The Changing Nitrogen Cycle," *University corporation for atmospheric research (UCAR)*, 2023. <https://scied.ucar.edu/learning-zone/climate-change-impacts/changing-nitrogen-cycle> (accessed May 09, 2023).
- [28] "Nitrate in groundwater," Dec. 2022. Accessed: Apr. 16, 2023. [Online]. Available: https://ec.europa.eu/eurostat/cache/metadata/en/sdg_06_40_esmsip2.htm

- [29] K. Chen, R. N. Pittman, and A. S. Popel, "Nitric oxide in the vasculature: Where does it come from and where does it go? A quantitative perspective," Jul. 2008. doi: 10.1089/ars.2007.1959.
- [30] Jon O Lundberg *et al.*, "Nitrate and nitrite in biology, nutrition and therapeutics," 2009.
- [31] "Does Reverse Osmosis Remove Nitrates From Drinking Water?," *Water treatment basics*, Jan. 12, 2023. https://watertreatmentbasics.com/does-reverse-osmosis-remove-nitrates/?utm_content=cmp-true (accessed May 09, 2023).
- [32] I. Sanchis, E. Diaz, A. H. Pizarro, J. J. Rodriguez, and A. F. Mohedano, "Nitrate reduction with bimetallic catalysts. A stability-addressed overview," *Separation and Purification Technology*, vol. 290. Elsevier B.V., Jun. 01, 2022. doi: 10.1016/j.seppur.2022.120750.
- [33] "Metahemoglobinemia," *MedlinePlus*, Apr. 29, 2022. <https://medlineplus.gov/spanish/ency/article/000562.htm> (accessed May 15, 2023).
- [34] M. Herranz, N. Clerigué, and M. H. Aguirre, "Intoxicación en niños. Metahemoglobinemia Poisoning in children. Methaemoglobinaemia," 2003.
- [35] Swistock B., "Nitratos en el agua potable," *Pennsylvania State University*, Oct. 19, 2020. <https://extension.psu.edu/nitratos-en-el-agua-potable#:~:text=El%20exceso%20de%20nitratos%20en,eliminar%20el%20nitrat%20del%20agua>. (accessed Apr. 16, 2023).
- [36] "El 65% de las mediciones de aguas subterráneas de Murcia en 2022 marcan contaminación por nitratos," *Europa press*, Mar. 2023, Accessed: Jul. 04, 2023. [Online]. Available: <https://www.iagua.es/noticias/europa-press/65-mediciones-aguas-subterraneas-region-murcia-2022-marcan-contaminacion>
- [37] Alberto Sánchez, "Bruselas quiere una condena para España por no atajar en Murcia la contaminación 'al alza' por nitratos," *La opinión de Murcia*, Oct. 2022,

- Accessed: Jul. 04, 2023. [Online]. Available: <https://www.laopiniondemurcia.es/comunidad/2022/10/31/bruselas-quiere-condena-espana-atajar-77960148.html>
- [38] “Redes de Seguimiento del Estado e Información Hidrológica,” *El Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico (MITECO)*, 2023. <https://sig.mapama.gob.es/redes-seguimiento/> (accessed May 09, 2023).
- [39] “Estado de los nitratos en España,” *El Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico (MITECO)*. <https://www.miteco.gob.es/es/agua/temas/estado-y-calidad-de-las-aguas/proteccion-nitratos-pesticidas/estado-nitratos/> (accessed May 09, 2023).
- [40] “DIRECTIVA (UE) 2020/2184 DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO,” Dec. 2020.
- [41] Agency for Toxic Substances and Disease Registry, “ATSDR Case Studies in Environmental Medicine Nitrate/Nitrite Toxicity Agency for Toxic Substances and Disease Registry Case Studies in Environmental Medicine (CSEM) Nitrate/Nitrite Toxicity.” [Online]. Available: <http://www.atsdr.cdc.gov/csem/conteduc.html>
- [42] “Nitrate and Nitrite in Drinking-water Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality,” 2016. [Online]. Available: <http://www.who.int/publications/guidelines/>
- [43] F. J. García-Castillo, J. G. Berlanga, and Ferrer C., “Reactores catalíticos de membrana para eliminación de nitratos,” *Retema*, Feb. 2015.
- [44] K. M. Luna, “TECNOLOGÍAS ELECTROQUÍMICAS MICROBIANAS: REDUCCIÓN DE NITRATOS EN AGUAS RESIDUALES CON CÁTODO DE LECHO FLUIDIZADO,” Alcalá de Henares, Jun. 2020.
- [45] “Ósmosis inversa: ventajas y desventajas,” *WaterStation*, 2021. <https://waterstation.mx/agua-y-salud/osmosis-inversa-ventajas-y-desventajas/> (accessed May 09, 2023).

- [46] Arthur Daniel, "Does Reverse Osmosis Remove Nitrates? – Water Treatment," *Pure water blog*, 2023. <https://purewaterblog.com/does-reverse-osmosis-remove-nitrates-find-out-here> (accessed May 09, 2023).
- [47] B. Robinson, "How to remove nitrates from water," *Fresh water systems*, Jan. 07, 2020. <https://www.freshwatersystems.com/blogs/blog/how-to-remove-nitrates-from-water> (accessed May 15, 2023).
- [48] A. Al-Fatlawi, M. Karrabi, G. Abukhanafer, and A. AL Samlan, "Removal of Nitrate from Contaminated Groundwater Using Solar Membrane Distillation," *Engineering and Technology Journal*, vol. 37, no. 3C, pp. 327–332, Jun. 2019, doi: 10.30684/etj.37.3c.4.
- [49] Clifford Dennis and Liu Xiaosha, "Ion exchange for nitrate removal," *Research and technology*, Apr. 1993.
- [50] S. D. Alexandratos, "Ion-Exchange resins: A retrospective from industrial and engineering chemistry research," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 48, no. 1. pp. 388–398, Jan. 07, 2009. doi: 10.1021/ie801242v.
- [51] "Safe Levels of nitrate ," *Pickcomfort*, 2022. <https://www.pickcomfort.com/water-quality/nitrates-in-water/> (accessed Jul. 04, 2023).
- [52] "Ion Exchange Resins for Nuclear Power Plants," *Evoqua, water technologies*, 2023. <https://www.evoqua.com/en/markets/applications/ion-exchange-resins-for-nuclear-power-plants/> (accessed May 15, 2023).
- [53] W. M. Golie and S. Upadhyayula, "Continuous fixed-bed column study for the removal of nitrate from water using chitosan/alumina composite," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 12, pp. 58–65, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.jwpe.2016.06.007.
- [54] G. Vilardi, R. Bubbico, L. Di Palma, and N. Verdone, "Nitrate green removal by fixed-bed columns packed with waste biomass: Modelling and friction

- parameter estimation," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 154, pp. 250–261, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.cherd.2019.12.020.
- [55] M. Pera-Titus, M. Fridmann, N. Guilhaume, and K. Fiaty, "Modelling nitrate reduction in a flow-through catalytic membrane contactor: Role of pore confining effects on water viscosity," *J Memb Sci*, vol. 401–402, pp. 204–216, May 2012, doi: 10.1016/j.memsci.2012.02.003.
- [56] B. Muñoz-Palazon *et al.*, "Simultaneous removal of nitrate and pesticides from contaminated groundwater using aerobic granular biomass technology," *J Environ Chem Eng*, vol. 11, no. 2, Apr. 2023, doi: 10.1016/j.jece.2023.109527.
- [57] I. Mikami, Y. Sakamoto, Y. Yoshinaga, and T. Okuhara, "Kinetic and adsorption studies on the hydrogenation of nitrate and nitrite in water using Pd-Cu on active carbon support," *Appl Catal B*, vol. 44, no. 1, pp. 79–86, Aug. 2003, doi: 10.1016/S0926-3373(03)00021-3.
- [58] A. H. Pizarro, I. Torija, and V. M. Monsalvo, "Enhancement of Pd-based catalysts for the removal of nitrite and nitrate from water," *Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA*, vol. 67, no. 7, pp. 615–625, Nov. 2018, doi: 10.2166/aqua.2018.024.
- [59] C. A. Boasiako, Z. Zhou, X. Huo, and T. Ye, "Development of Pd-based catalysts for hydrogenation of nitrite and nitrate in water: A review," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 446. Elsevier B.V., Mar. 15, 2023. doi: 10.1016/j.jhazmat.2022.130661.
- [60] J. Martínez, A. Ortiz, and I. Ortiz, "State-of-the-art and perspectives of the catalytic and electrocatalytic reduction of aqueous nitrates," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 207. Elsevier B.V., pp. 42–59, 2017. doi: 10.1016/j.apcatb.2017.02.016.
- [61] Z. L. Wu and Y. J. Shih, "Bimetallic palladium-tin nanoclusters, PdSn(2 0 0) and PdSn(1 0 1), templated with cationic surfactant for electrochemical denitrification toward N₂ and NH₄⁺ selectivity," *Chemical Engineering Journal*, vol. 433, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2021.133852.

- [62] N. Barrabés and J. Sá, "Catalytic nitrate removal from water, past, present and future perspectives," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 104, no. 1–2. pp. 1–5, Apr. 27, 2011. doi: 10.1016/j.apcatb.2011.03.011.
- [63] K.-D. Vorlop and T. Tacke, "Erste schritte auf dem weg zur edelmetallkatalysierten nitrat- und nitrit-entfernung aus trinkwasser," *Chem. Ing. Tech.*, vol. 61, no. 10, pp. 836–837, 1989, Accessed: May 16, 2023. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1002/cite.330611023>
- [64] "Resúmenes de Salud Pública - Dióxido de cloro y clorito (Chlorine Dioxide and Chlorite)," *Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR)*, May 06, 2016. https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs160.html (accessed Apr. 16, 2023).
- [65] "KDS high pressure syringe pump, series 410," *MERCK*, 2023. <https://www.sigmaaldrich.com/ES/es/product/sigma/z673455> (accessed Jun. 07, 2023).
- [66] "Medidor de pH portátil Sension+ PH1," *HACH*, 2023. <https://es.hach.com/medidor-de-ph-portatil-sension-ph1/product?id=24930083888> (accessed Jun. 21, 2023).
- [67] "CROMATOGRAFIA IÓNICA," *Universidad de Alicante*, 2023. <https://sstti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-analisis/cromatografia-ionica.html> (accessed Jun. 21, 2023).