

TRATAMIENTO DE CONCENTRADOS DE NITRATO DE PLANTAS DE DESALINIZACIÓN DE AGUA POR REDUCCIÓN CATALÍTICA: UTILIZACIÓN DE CATALIZADOR Pd, In/Al₂O₃ DE BAJA CARGA METÁLICA

F. Miranda Zoppas^{ab}, A. Moura Bernardes^b, E. Miró^{a*}, F. A. Marchesini^a

^a Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (FIQ, UNL-CONICET), Santa Fe, Argentina

^b Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M-UFRGS), Porto Alegre, Brazil

*E-mail: emiro@fiq.unl.edu.ar

Resumen

El nitrato es un contaminante persistente en aguas superficiales y subterráneas. Entre las posibles técnicas de tratamiento, se ha propuesto la reducción catalítica. El objetivo de este trabajo es analizar la posibilidad de tratar agua con una alta concentración de nitrato, utilizando el proceso de reducción catalítica, a través del uso de un catalizador con baja carga metálica (Pd:In/ γ -Al₂O₃, 1:0.25 % wt). Además se evaluó la eliminación del nitrato utilizando ácido fórmico como agente reductor, como una forma de aportar nueva información sobre la aplicación de este ácido en concentrados provenientes de electrodiálisis. De las condiciones evaluadas, los pH 4 y 5 fueron las mejores condiciones encontradas para obtener total conversión de nitratos. De las condiciones que promovieron total reducción del nitrato, la mejor selectividad hacia N₂ fue obtenida a pH 4 (97,1%). La caracterización de los catalizadores mostró que las partículas metálicas están bien dispersas en la superficie. Este estudio sugiere que el ácido fórmico puede ser utilizado con alta eficiencia en la reducción catalítica de concentrados de electrodiálisis. Además, la baja carga metálica utilizada presentó resultados muy prometedores para futuras aplicaciones.

Palabras clave: reducción catalítica, catalizador de baja carga, remoción de nitrato, tratamiento de agua.

Abstract

Nitrate is a persistent contaminant in ground and surface water. Among the possible treatment techniques, the catalytic reduction was proposed as promissory one. This work aims to treat water with high nitrate concentration with catalytic reduction process, using low noble metal loading catalyst (Pd:In/ γ -Al₂O₃, 1:0.25 % wt). In addition, the elimination of nitrate was evaluated using formic acid as a reducing agent, in order to provide new information about the application of formic acid in electro dialysis concentrates. Between studied conditions, the pH 4 and 5 were found as the best ones to obtain total nitrate conversion. The best selectivity towards N₂ was obtained at pH 4 (97.1%). The catalysts characterization showed that metallic nanoparticles are homogeneously dispersed on the surface. This study showed that formic acid could be used with high efficiency for the catalytic reduction of nitrates concentrates. In addition, the low metal loading used in the catalysts presented very promising results in future applications.

Keywords : catalytic reduction, low charge catalyst, nitrate removal, water treatment.

1. Introducción

El alto nivel de contaminación del agua con nitratos es un problema mundial. Esta contaminación está relacionada con el uso intensivo de fertilizantes en la agricultura, los lixiviados del desagüe urbano, las aguas residuales industriales sin tratar [1] y las fuentes naturales. Hay muchas formas de tratar el nitrato [2, 3], como por ejemplo: los procesos biológicos, la reducción catalítica, la electrodiálisis (ED), el intercambio iónico y la ósmosis inversa [4, 5]. Los procesos biológicos presentan complicaciones por exigir constante monitorización del crecimiento de los microorganismos [6], lo cual puede generar dificultades operativas y generación de lodo. En los casos de electrodiálisis y ósmosis inversa, la eliminación del efluente salino concentrado, generado durante la desalinización del agua también es un problema a resolver [7]. Esos procesos generan dos tipos de soluciones, una concentrada en aniones (concentrado) y una diluida (solución tratada) [8, 9]. Por otro lado, la reducción catalítica del nitrato se considera uno de los métodos más prometedores para la desnitrificación del agua [10-13]. En este proceso, los nitratos se reducen a nitrógeno gaseoso usando un agente reductor. Sin embargo, en este procedimiento, también se pueden formar compuestos indeseables tales como amonio y nitrito.

El mecanismo generalmente aceptado para la desnitrificación catalítica es el que ocurre en dos etapas: un primer paso, con la reducción de NO_3^- a NO_2^- por un metal promotor (por ejemplo: Cu, In, Sn), y un segundo paso, con la reducción de NO_2^- a N_2 o NH_4^+ , llevada a cabo por Pd o Pt. El metal noble además cumple la función de regenerar el In, de este modo la partícula bimetalica Pd:In es la que en conjunto actúa en el proceso [14]. Los gases de nitrógeno presentes en los productos son óxidos de nitrógeno y nitrógeno molecular, pero se ha demostrado que la concentración de óxidos de nitrógeno es insignificante [15]. El agente reductor más comúnmente usado y estudiado en esta reacción es el hidrógeno. Trabajos recientes estudian formas de proveer el hidrógeno para la reacción sin necesitar burbujear el gas directamente al sistema, por una cuestión económica y también de seguridad operacional [16, 17]. Como alternativa al uso del hidrógeno en su forma convencional, el ácido fórmico (AF) ha sido propuesto, debido a su habilidad en descomponerse en H_2 y CO_2 [18] en la superficie de varios metales nobles, como el Pd [15], lo que suministra agente reductor y control de pH in situ. En comparación

con el gas H_2 , el ácido fórmico es fácil de manejar y dosificar la cantidad correcta. Hay que destacar que el hidrogeno que se forma en la superficie del catalizador a partir de la reacción de descomposición del AF, se produce in situ y queda adsorbido en la partícula de Pd del catalizador [18]. Además, hay algunos estudios que reportan buenos resultados de conversión de nitratos utilizando catalizadores en polvo [14, 17], sin embargo, los estudios presentan concentraciones iniciales de nitrato muy bajas y carga metálica altas, en general 5%. No hay información en la literatura de la reducción catalítica de altas concentraciones de nitrato utilizando el AF como agente reductor, y por eso ese estudio busca aportar nuevos resultados.

El objetivo de ese trabajo fue evaluar la eliminación de nitrato en altas concentraciones (443 mg/L), para simular un efluente de concentrado de electrodiálisis. Se analiza la eficacia del ácido fórmico para la reacción de reducción de nitrato con un catalizador de baja carga de metal: Pd, In (1:0,25)% en peso, soportado en alúmina. Los catalizadores fueron caracterizados por ICP y DRX.

2. Experimental

2.1 Preparación

Los catalizadores conteniendo Pd,In se prepararon por impregnación húmeda del soporte. Se usaron soluciones de cloruro de paladio (PdCl_2) y cloruro de indio (InCl_3) para obtener el catalizador bimetalico, siendo el Pd como metal noble e In como metal promotor. Se añadió una masa de soporte ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, CK 300, área superficial 160 m^2/g , 0.5 cm^3/g volumen de poro) a un vaso de precipitado con un volumen de soluciones de Pd e In para obtener el% en peso del metal deseado, es decir, 1,00% de Pd y 0,25% de In. Seguidamente, se calentó la suspensión (80 °C) con agitación, hasta la evaporación total del líquido y se secó en estufa a 80°C durante 12 h. Posteriormente, los catalizadores fueron calcinados en flujo de aire 4 h a 500°C. Luego de la calcinación, se redujeron con hidracina a 40°C, por 1h, se enjuagaron con agua desionizada y secaron en estufa a 80°C.

2.2 Caracterización

El catalizador fue caracterizado por la técnica de ICP (plasma de acoplamiento inductivo) ICP-OPTIMA 2100, Perkin Elmer y DRX (Difracción de rayos X) equipo Shimadzu XD-D1 usando $\text{CuK}\alpha$ radiación a 30 kV y 40 mA. La velocidad de

scan fue 2°/min en el rango de 2θ=10–90°. Por ICP se determinó que la carga metálica del catalizador es Pd (0,95%) In (0,23%).

2.3 Evaluación catalítica

Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor tipo batch, de 250 mL, de fondo redondo, de 3 bocas, equipado con agitación magnética y control de temperatura. La concentración inicial en nitratos del medio de reacción fue de 443 mg/L de NO₃, con 200 mg de catalizador y el agente reductor, siendo el volumen total final de reacción igual a 80 mL. En las reacciones se utilizó AF con la proporción molar 2:5, nitrato : reductor, es decir, la proporción estequiométrica [14]. Para corrección del pH se usó una solución de ácido fórmico 0,4 M en cantidades que resultan despreciables si se las compara con la concentración de los reactivos. En la tabla 1 están descritas las condiciones de operación de cada reacción. La diferencia entre C y D es que al inicio se ajusta el pH a 5 para iniciar la reacción, pero en D no se corrige el pH durante la reacción.

Tabla 1. Condiciones de reacción.

Reacción	pH	Corrección pH
A	3	AF
B	4	AF
C	5	AF
D	5	-

Los resultados se expresan como conversión X (%) y selectividad S (%), como definido en las ecuaciones 1 y 2.

$$X(\%) = \left[1 - \left(\frac{C}{C_0} \right) \right] \times 100 \quad (1)$$

$$S(\%) = \left[\frac{C_A}{C_0 - C} \right] \times 100 \quad (2)$$

Donde C₀ es la concentración de nitratos al inicio de la reducción, C es la concentración de nitratos al tiempo t, y C_A es la concentración de productos (nitritos o amonio) al tiempo t. La selectividad a compuestos de nitrógeno, principalmente N₂ es calculada con la ecuación 3 por balance de masa, siendo la diferencia entre las selectividades a nitrito y amonio, obtenidas con la ecuación 2

$$S(N_2) = 100 - (S_{NH_4}) - (S_{NO_2}) \quad (3)$$

3. Resultados y discusión

3.1 Evaluación catalítica

En primer lugar, es importante mencionar que el nitrato y el ácido fórmico no reaccionan en ausencia de un catalizador en el medio acuoso, es decir, en fase homogénea. Otro punto importante

es que el catalizador de Pd 1%, In 0,25%/γ-Al₂O₃ promueve la descomposición del ácido fórmico. El AF se descompone totalmente en aproximadamente 40 minutos (datos no mostrados). En la figura 1 es posible ver las concentraciones de nitrato (Fig. 1-I), amonio (Fig. 1-II) y nitrito (Fig. 1-III) en función del tiempo de reacción.

Efecto de la corrección del pH

En la figura 1-I es posible inferir que la actividad catalítica evoluciona en el orden pH 3 < 4 ≤ 5. En ausencia de un corrector de pH (D), se obtuvo la actividad catalítica más baja entre los experimentos comparados. Este efecto observado en D puede estar asociado a la cantidad insuficiente de los productos de la degradación del AF, una vez que, por ser un sistema abierto, parte de los gases pueden salir del sistema antes de reaccionar. Al comparar C y D se observa que la diferencia en actividad catalítica puede ser debida a la cantidad de ácido fórmico que fue agregada durante la corrección de pH, una vez que en C hay más cantidad de ácido fórmico disponible para descomponerse en la superficie del catalizador.

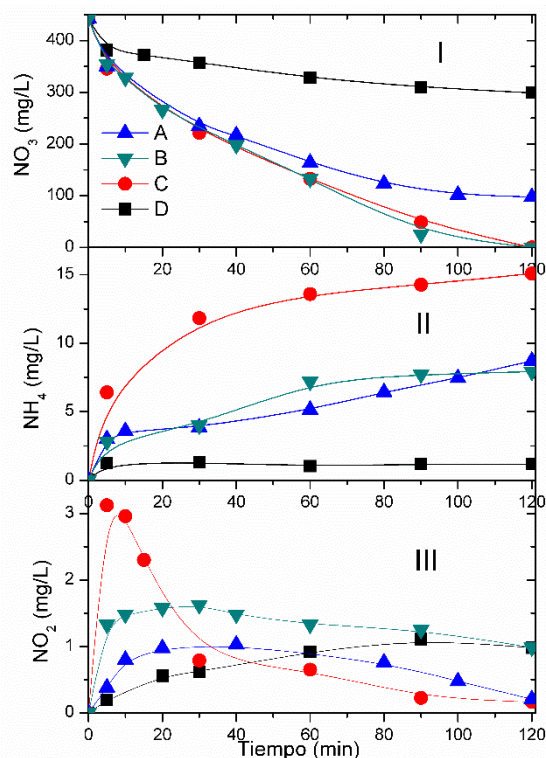


Figura 1. Concentración de iones versus tiempo de reacción.

Formación de amonio

En la figura 1-II es posible ver que a pH 5 la formación de amonio es de 15,0 mg /L. Con pH 4 se logra obtener la misma conversión de nitrato,

pero generando sólo 7,5 mg/L de amonio, por lo que sería la condición más viable, considerando el compromiso entre alta conversión y baja selectividad a amonio. En ausencia de corrección de pH, la cantidad de amonio generado es 1,5 mg/L, 10 veces menor que la reacción C. Eso puede estar relacionado con el hecho de que la menor conversión promueve menos formación de los productos de reacción.

Formación de nitrito

Cuando el pH no está controlado, el nitrito no se consume por completo (Fig. 1-III) después de 120 minutos de reacción (D). De hecho, aquí también es posible ver que la mejor opción para el control del pH es la adición de pequeñas cantidades de ácido fórmico. Además, el hidrógeno formado durante la descomposición del ácido fórmico no está disponible solo para la reducción de nitrato, sino también para reducir el nitrito a N_2 o NH_4^+ , por lo que la mezcla de alícuotas de ácido fórmico no solo controla el pH, sino que también proporciona un agente reductor adicional para completar la reacción.

En comparación con otros trabajos en la literatura, Choi et al [17] estudiaron la reducción de 50 mg/L de nitratos con catalizador de Pd 5%-Cu 1,25%/ γ - Al_2O_3 , igual relación molar que del catalizador utilizado en ese estudio, utilizando el ácido fórmico como agente reductor. Ellos obtuvieron la mejor conversión de 77% de NO_3^- utilizando el ácido fórmico con una concentración dos veces la proporción estequiométrica. El presente estudio usa 5 veces menos carga metálica de Pd y logró reducir totalmente el nitrato en pH 4 (B) y 5 (C), lo que muestra que las condiciones elegidas son muy prometedoras para su aplicación en tratamiento de aguas contaminadas con nitratos. La diferencia también puede estar asociada a los distintos metales promotores, y el In podría ser más efectivo que el cobre en la reducción catalítica, en la etapa de reducción del nitrato a nitrito, considerando la misma proporción molar. Esa comparación ya fue realizada utilizando fibras naturales como soporte y el catalizador bimetálico Pd, In fue diez veces más activo que Pd, Cu en iguales condiciones [19].

En el estudio de Garron y Epron [14], ellos evaluaron un catalizador de Pd (5%), Sn (1,5%), soportado en SiO_2 y controlaron el pH utilizando el AF. Los resultados fueron comparados con los obtenidos utilizando el control de pH con los gases CO_2/H_2 . Se comprobó que el uso del AF in situ promueve menor selectividad a NH_4^+ . En el mismo trabajo se logró la total conversión de nitratos y eliminación del AF al utilizar la concentración

estequiométrica $AF:NO_3^-$ 5:2. Cabe señalar que la concentración inicial de nitrato era 180 veces menor que la del presente trabajo.

En la Tabla 2 están expuestos los resultados obtenidos para la selectividad a nitrógeno gas, calculados en misma conversión.

Tabla 2. Selectividad a N_2 determinada en misma conversión (34%) y a los 120 minutos de reacción.

Reacción	SN_2^a	SN_2 120'	$X_{120'}$ (%)
A	96,8	93,1	78,9
B	97,1	93,6	100,0
C	92,6	88,2	100,0
D	98,5	98,9	34,0

^a Conversión de 34%.

Es posible visualizar que en condiciones de igual conversión la mayor selectividad a N_2 fue lograda en el caso D. Eso estaría asociado a la baja conversión, que genera menos productos de reacción. Sin embargo, si miramos hacia altas conversiones de nitrato, la mejor condición es B, ya que promueve total conversión de nitratos a los 120 minutos y con 97,1% de selectividad hacia N_2 . Ese valor de selectividad a la misma conversión es comparable con la literatura al utilizar H_2 como agente reductor, en donde con catalizador de Pd, In/ Al_2O_3 se obtuvo 95% de selectividad hacia N_2 a la conversión total [11].

El comportamiento observado a 120 minutos (caída de la selectividad a N_2) es esperado, ya que el amonio formado se acumula en el reactor como producto final. La caída de la selectividad hacia los compuestos deseados también podría estar asociada a cambios en la superficie del catalizador.

3.2 caracterización

Los patrones de XRD de Pd, en catalizadores soportados de alúmina se muestran en la Figura 2.

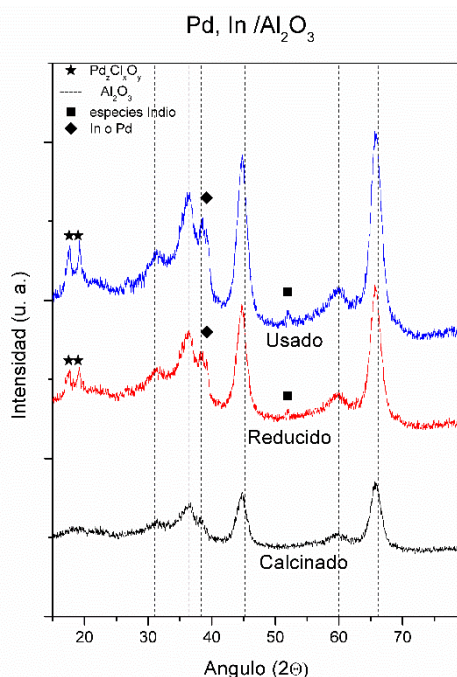


Figura 2. Señales de DRX de los catalizadores de Pd, In/ γ -Al₂O₃: calcinado, fresco y usado en la reacción C.

Los catalizadores preparados, antes de la reacción (calcinados, reducidos con hidracina) y después de la reacción C muestran picos correspondientes a γ -Al₂O₃. Esos picos se pueden ver en todas las muestras a 36.7 °, 40.0 °, 45.7 ° y 66.7 °. No se detectan señales correspondientes a In₂O₃ o PdO en muestras frescas y reducidas. Estos resultados indican que las partículas de metal u óxido en γ -Al₂O₃ están muy dispersas o, considerando la baja carga de catalizador, están por debajo del límite de detección del equipo de XRD. Las señales ligeras a ángulos bajos en muestras reducidas y usadas, están asociadas a especies de Pd₂OCl₂, probablemente formadas a partir de las sales de precursores. Alrededor de 52 ° se detecta la señal de óxido de indio (PDF 6-416), que está acorde con el proceso redox, porque esta banda aumenta su intensidad en la muestra usada. El aumento de la intensidad de las señales en la muestra usada podría indicar un leve aumento en el tamaño de partícula, pero eso se confirmará por medio de otras técnicas de caracterización como SEM (*Scanning Electron Microscopy*), por ejemplo.

4. Conclusiones

Los datos experimentales obtenidos en este estudio mostraron que catalizadores con baja carga metálica poseen alta eficiencia en la reducción catalítica de altas concentraciones de nitrato. El control del pH en el proceso es esencial ya que influye directamente en la actividad catalítica y la selectividad al amonio, que es un producto indeseable. Además, se logró obtener altas selectividades hacia el gas N₂ en las condiciones

estudiadas.

Ese hecho muestra que además de ser viable técnicamente el empleo de catalizadores de baja carga, también es viable económicamente, por utilizar 5 veces menos metal noble que los estudios tradicionales empleados para la reducción de nitratos.

Ese estudio aporta nueva información para el tratamiento de concentrados de electrodiálisis y osmosis inversa. El ácido fórmico fue capaz de suministrar continuamente hidrógeno a través de la reacción de descomposición, de modo que el nitrato se redujo por completo en pH 4 y pH 5. Utilizar el ácido fórmico proporciona un agente reductor de una manera más controlada, evitando la sobre- y como consecuencia el aumento de la selectividad a amonio.

5. Agradecimientos

Los autores desean agradecer el apoyo financiero recibido de ANPCyT (PICT) (2014-1379, 2014-2408), UNL, CYTED y Proyecto CAPES-MERCOSUR (CAPG-BA).

6. Referencias

- [1]C. Franch, E. Rodríguez-Castellón, Á. Reyes-Carmona, A.E. Palomares, *Applied Catalysis A: General* 425–426 (2012) 145-152.
- [2]M.H. Mahmoud, E. Abdel-Aal, R. M. Abdelhamed, A. Kandil, *Denitration of Coke Plant Wastewater Using A Bench-Scale Electrodialysis Unit Via Statistical Design*, 2015.
- [3]A. Kapoor, T. Viraraghavan, *Journal of Environmental Engineering* 123 (1997) 371-380.
- [4]P.M. Ayyasamy, K. Shanthi, P. Lakshmanaperumalsamy, S.-J. Lee, N.-C. Choi, D.-J. Kim, *J Biosci Bioeng* 104 (2007) 129-134.
- [5]C. Della Rocca, V. Belgiorno, S. Meriç, *Desalination* 204 (2007) 46-62.
- [6]V. Matějů, S. Čížinská, J. Krejčí, T. Janoch, *Enzyme and Microbial Technology* 14 (1992) 170-183.
- [7]M.L. Bosko, M.A.S. Rodrigues, J.Z. Ferreira, E.E. Miró, A.M. Bernardes, *J Membrane Sci* 451 (2014) 276-284.
- [8]L.J. Banasiak, T.W. Kruttschnitt, A.I. Schäfer, *Desalination* 205 (2007) 38-46.

- [9]A.M. Bernardes, R.F.D. Costa, V.L.V. Fallavena, M.A.S. Rodrigues, M.D. Trevisan, J.Z. Ferreira, *Metal Finishing* 98 (2000) 52-114.
- [10]F.M. Zoppas, F.A. Marchesini, A. Devard, A.M. Bernardes, E.E. Miró, *Catal Commun* 78 (2016) 59-63.
- [11]F.A. Marchesini, S. Irusta, C. Querini, E. Miró, *Applied Catalysis A: General* 348 (2008) 60-70.
- [12]F.A. Marchesini, N. Picard, E.E. Miró, *Catal Commun* 21 (2012) 9-13.
- [13]N. Barrabés, J. Sá, *Applied Catalysis B: Environmental* 104 (2011) 1-5.
- [14]A. Garron, F. Epron, *Water Res* 39 (2005) 3073-3081.
- [15]U. Prüsse, M. Hähnlein, J. Daum, K.-D. Vorlop, *Catalysis Today* 55 (2000) 79-90.
- [16]Y. Ding, W. Sun, W. Yang, Q. Li, *Applied Catalysis B: Environmental* 203 (2017) 372-380.
- [17]E.-k. Choi, K.-h. Park, H.-b. Lee, M. Cho, S. Ahn, *Journal of Environmental Sciences* 25 (2013) 1696-1702.
- [18]U. Prüsse, K.-D. Vorlop, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 173 (2001) 313-328.
- [19]D.P. Durkin, T. Ye, J. Choi, K.J.T. Livi, H.C.D. Long, P.C. Trulove, D.H. Fairbrother, L.M. Haverhals, D. Shuai, *Applied Catalysis B: Environmental* 221 (2018) 290-301.