

# 9

**ELIMINAÇÃO CATALÍTICA DE NITRATOS  
EMPREGANDO CATALISADORES BIMETÁLICOS  
DE Pd/In E ÁCIDO FÓRMICO COMO AGENTE  
REDUTOR: ESTUDO DA APLICAÇÃO A AMOSTRAS  
DE ÁGUAS NATURAIS DA REGIÃO DO LITORAL  
ARGENTINO**

**ELIMINACIÓN CATALÍTICA DE NITRATOS  
EMPLEANDO CATALIZADORES BIMETÁLICOS  
DE Pd/In Y ÁCIDO FÓRMICO COMO AGENTE  
REDUCTOR: ESTUDIO DE LA APLICACIÓN A  
MUESTRAS DE AGUAS NATURALES DE LA REGIÓN  
DEL LITORAL ARGENTINO**

Fernanda Miranda Zoppas  
Thiago Favarini Beltrame  
Andréa Moura Bernardes  
Eduardo Ernesto Miró  
Fernanda Albana Marchesini

## Resumo

O íon nitrato consiste em um poluente das águas da região do litoral argentino. Seu consumo está associado ao desenvolvimento de diferentes tipos de doenças, como a síndrome do bebê azul e, para adultos, consiste em uma molécula potencialmente cancerígena. Existem inúmeras tecnologias para reduzir a concentração de nitratos na água, entre as quais a desnitrificação biológica, a osmose reversa e a eletrodialise. Todas essas tecnologias são bem desenvolvidas e aperfeiçoadas em termos de sua aplicação, mas, por exemplo, a osmose reversa e a eletrodialise geram concentrados do íon que necessitam de posterior tratamento. A tecnologia catalítica, que ainda não é muito difundida, propõe um método avançado de remoção do nitrato por meio da utilização de catalisadores bimetálicos, Pd:In, suportados em óxidos de alta superfície, por exemplo,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que na presença de um redutor proporciona seletividade para  $\text{N}_{2(\text{g})}$ . Neste capítulo são apresentados os resultados da utilização de Pd,In/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  1:0,25% em peso, para a remoção de nitratos, utilizando ácido fórmico como fonte alternativa de hidrogênio e, simultaneamente, como agente para controle de pH. Excelentes conversões foram obtidas em amostras de água sintética (conversão a 100% em 120 minutos e uma boa selectividade em  $\text{N}_{2(\text{g})}$ ), mas em amostras reais a presença de outros íons presentes atuaram de forma negativa sobre a capacidade do sistema catalítico, reduzindo as conversões de nitrato. Logo faz-se necessário um estudo sistemático do efeito dos íons presentes na água sobre o sistema catalítico.

## Resumen

El ion nitrato es un contaminante silente de las aguas de la región del Litoral argentino. Su consumo crónico se asocia al desarrollo de diversos tipos de enfermedades tales como para neonatos el síndrome del niño azul y para adultos se lo reconoce como un disparador de diferentes tipos de cáncer. Existen numerosas tecnologías para la disminución de la concentración de nitratos en el agua, entre ellas se pueden enumerar la desnitrificación biológica, la osmosis inversa y la electrodiálisis. Todas estas tecnologías están bien desarrolladas y puestas a punto en lo que respecta a su aplicación, pero

por ejemplo las dos últimas generan concentrados de iones que es necesario tratar antes de verterlos en el medio ambiente. La tecnología catalítica, que aún no es ampliamente difundida, propone un método avanzado de eliminación de nitratos a través del uso de catalizadores bimetálicos, dupla Pd:In, soportados en óxidos de alta superficie, por ejemplo  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que en presencia de un reductor catalizan la reducción de los nitratos en forma selectiva hacia  $\text{N}_{2(\text{g})}$ . En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la aplicación de un catalizador de Pd,In/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  1:0,25 %wt, para la eliminación de nitratos, empleando ácido fórmico como fuente alternativa de hidrógeno y como agente amortiguador del pH en forma simultánea. Se obtuvieron excelentes conversiones en las muestras sintéticas de agua (100% de conversión a los 120 min y buena selectividad a  $\text{N}_{2(\text{g})}$ ) pero en las muestras reales la presencia de los iones naturales actuó negativamente sobre la capacidad catalítica del sistema reduciendo las conversiones de nitrato. Es necesario el estudio sistemático del efecto de los iones presentes en el agua sobre el sistema catalítico.

## Introducción

El ion nitrato es el contaminante presente en agua, que ha sido objeto de estudio más frecuentemente en nuestra región. Esto es debido a que se lo encuentra comúnmente en las aguas tanto superficiales como subterráneas en concentraciones por sobre las naturales, como consecuencia de la contaminación antropogénica. Por otro lado, su consumo crónico se ha asociado al desarrollo de diversos tipos de enfermedades entre ellas la metahemoglobinemia en niños menores de 6 meses y diversos tipos de cáncer así como también infertilidad en los adultos (Hoek, van der e Klapwijk, 1987; Kapoor e Viraraghavan, 1997).

De acuerdo con las normas internacionales la CE (Comunidad Europea), la USEPA (United States Environmental Protection Agency) y la WHO (Organización Mundial de la Salud), se considera en promedio, que si la concentración de nitratos en el agua es mayor que 50 ppm el acuífero se encuentra contaminado.

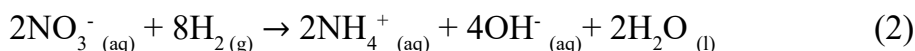
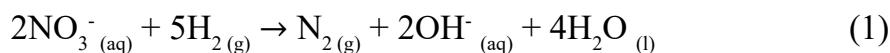
Existen diversos tipos de tratamientos para eliminar o disminuir la concentración de este ion en las aguas contaminadas, por ejemplo el

tratamiento biológico (Shen e Wang, 2011), procesos de separación por membranas y electrodiálisis (Bernardes, Rodrigues e Ferreira, 2014; Centi e Perathoner, 2003) y la utilización de la catálisis heterogénea (M. Zoppas *et al.*, 2018; Marchesini, Picard e Miró, 2012). Ese último consiste en el empleo de diferentes tipos de catalizadores para lograr la reducción del nitrato a gas nitrógeno, a temperatura ambiente y en presencia de un agente reductor. Este método, presenta una importante ventaja, ya que comparado con los otros métodos de tratamiento, el nitrato se elimina, en lugar de ser transferido a un concentrado que luego debe ser tratado también.

En el próximo apartado se describen con más detalles el mecanismo de la reducción catalítica, ampliamente aceptado por la literatura y se presenta el ácido fórmico como agente reductor y regulador de pH en el proceso catalítico.

## Estado del arte

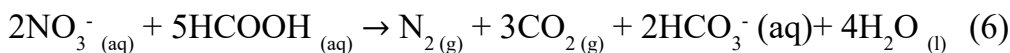
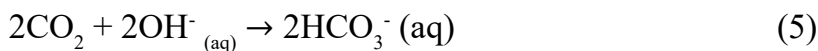
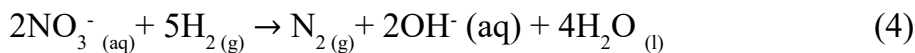
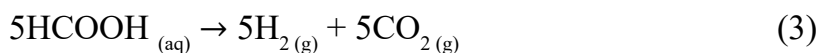
En general, está ampliamente descrito que la reducción de nitratos se lleva a cabo en presencia de hidrógeno como agente reductor sobre la superficie de un catalizador, que consiste tanto en un metal noble como en un metal de transición ambos depositados sobre un soporte de alta superficie. De acuerdo a Marchesini *et al.* (Marchesini, F A *et al.*, 2008), el principal mecanismo para la reducción catalítica utilizando el H<sub>2</sub> como agente reductor, sería a través de la combinación de sitios activos en los catalizadores binarios, donde el nitrato es reducido en el sitio activo bimetálico y el nitrito generado es transformado en nitrógeno o en amonio en los sitios metal noble, dependiendo de las condiciones del medio de reacción siguiendo las Ecuaciones 1 y 2. El amonio es un subproducto indeseado obtenido por la sobre-reducción (Takó, 2012), resultando más tóxico que el mismo nitrato, por lo cual una alta selectividad a N<sub>2(g)</sub> es necesaria. A continuación, se muestran las reacciones que describen este proceso:



Como se puede observar en las ecuaciones anteriores, la reducción lleva a la formación de iones OH los cuales contribuyen a la alcalinización del medio de reacción, además dado el carácter anfotérico del soporte, este cambio de pH conduce a una polarización de la superficie que resulta en la repulsión de las especies negativamente cargadas (Prüsse e Vorlop, 2001). Ha sido tratado en numerosos estudios que las condiciones de alcalinidad del medio de reacción terminan direccionando el proceso hacia la producción de nitritos y amonio como productos finales (Bergquist *et al.*, 2016).

Otro factor a considerar es el hecho de que el hidrógeno es muy preciado industrialmente, por lo cual resulta un insumo costoso. Además, presenta baja solubilidad en agua, resulta bastante difícil controlar su dosaje para que sea eficiente y presenta un alto riesgo de explosión (Choi *et al.*, 2013). Todos estos factores, propician la búsqueda de alternativas posibles para reemplazar este agente reductor. Entre éstas, el ácido fórmico (AF) viene siendo estudiado como un reemplazo al hidrógeno en el proceso catalítico (Prusse y Vorlop, 2001; Ding *et al.* 2017).

El ácido fórmico es capaz de descomponerse en la superficie de metales nobles, como el Pd, generando H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, proveyendo al sistema del agente reductor y además de un agente de control de pH in situ. Ding *et al.* (Ding *et al.*, 2017) utilizaron un catalizador de Pd/Ag soportado en SiO<sub>2</sub> para que se descomponga el HCOOH en la superficie del catalizador y simultáneamente se reduzcan los nitratos. Choi et al (2013) propusieron un mecanismo para la descomposición del HCOOH, y la reducción concomitante del nitrato (ver ecuaciones 3 a 6).



En ese sentido, como objetivo de este trabajo, se propuso el ácido fórmico como agente reductor para la reducción de nitratos con un catalizador de Pd,In 1:0,25%wt soportado en alúmina. En los próximos apartados, se mostrarán los resultados obtenidos para una muestra sintética de agua, constituida por agua desionizada y una concentración inicial de 100 ppm N de Nitrato, empleando el ácido fórmico (HCOOH) como agente reductor y a su vez como regulador del pH. Luego también, se evaluó la eficiencia del mismo catalizador para eliminar los nitratos en aguas naturales en las cuales se presentaban otros iones que podían interferir de algún modo con el desempeño catalítico del mismo.

## **Aplicaciones de la reducción catalítica en aguas naturales**

### **Preparación del catalizador**

El catalizador de Pd:In soportado sobre alúmina, fue preparado por impregnación húmeda de sus sales precursoras. Las mismas fueron PdCl<sub>2</sub> (p.a., Vega y Camji) y In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (p.a., Sigma Aldrich). Las sales precursoras fueron disueltas en una solución de HCl 0,1M y volúmenes de estas soluciones se agregaron a una masa del soporte (Alúmina CK300) de modo tal de obtener una carga final de 1%wt de Pd y 0,25%wt de In. A continuación, se evaporó a sequedad la solución resultante con agitación magnética. El paso siguiente fue calcinar a 500°C durante 4h en mufla, de modo de eliminar los contraiones de los precursores metálicos y favorecer el anclaje de las especies activas sobre la superficie del soporte. Para terminar la preparación, el catalizador fue reducido en fase acuosa con hidracina 0,2M durante 1h a 40°C. Luego se enjuagó el sólido con agua deionizada y se secó, el catalizador reducido obtenido, en una estufa a 80°C durante 12h.

### **Evaluación catalítica**

Para realizar la reducción de nitratos, se hicieron las reacciones en un reactor tipo batch, con volumen de 250 mL. Ese reactor tenía de 3 bocas y a través de cada una de estas se ingresaba respectivamente: el ácido fórmico, el electrodo para medir el pH y por la boca central se introducían las soluciones para controlar el pH y además se tomaban las muestras para análisis. El

reactor se colocaba sobre un sistema de agitación magnética (800 rpm) y los experimentos se realizaron a temperatura controlada a 25°C con baño de agua y a presión atmosférica. La agitación se fijó en este valor para garantizar que la reacción operaba bajo control químico.

Se emplearon las siguientes condiciones iniciales: concentración inicial de nitrato de 100 N ppm de nitrato, el pH del medio de reacción se controló en 4, se empleó la concentración de ácido fórmico estequiométrica en relación a los nitratos (5:2) y la corrección del pH se realizó con ácido fórmico 0,4M. Estas condiciones fueron aquellas en las que se lograron las mejores conversiones y selectividades a N<sub>2</sub>(g) empleando agua sintética (M. Zoppas, M. Bernardes *et al.* 2018).

Para la evaluación catalítica se emplearon muestras sintéticas (simplemente agua desionizada contaminada artificialmente con nitratos, empleando KNO<sub>3</sub> (p.a., Cicarelli) y muestras de aguas naturales cuya obtención se describe en el punto siguiente.

En relación a los métodos de análisis, se empleó el método de Griess (Tsikas, 2007) para nitratos y nitritos y el método de Berthelot (Searle e Meta, 1984) para el amonio.

Los resultados catalíticos fueron expresados como conversión X% y como selectividad S%. Estos valores se definen según las ecuaciones 7 y 8.

$$X\% = [(1 - (C / C_0))] \times 100 \quad (7)$$

$$S\% = \frac{C_0 - C - C_A}{C_0 - C} \times 100 \quad (8)$$

Donde C<sub>0</sub> es N ppm de nitratos o nitritos al comienzo de la reacción, C es N ppm de nitratos o nitritos al tiempo t, y C<sub>A</sub> es N ppm de productos (nitritos y/o amonio) al tiempo t.

Además, las velocidades iniciales, calculadas a conversiones menores al 10% se obtienen por trazado de una recta entre el punto inicial y el siguiente punto o sobre la curva antes de superar el 10% de eliminación de nitratos. El fundamento de este valor obtenido de velocidad inicial, es que debido a

la baja conversión producida se puede afirmar que el catalizador aún no se encuentra bajo los efectos de los productos de la reacción (Marchesini, F. A. *et al.*, 2008).

### **Obtención y caracterización de las muestras de agua naturales**

Las muestras de agua fueron obtenidas por muestreo directo de las canillas, es decir, se trataba de agua perteneciente a redes de agua potable y que provinieran de diversas ciudades de Argentina potable y que cumplieran con la legislación vigente para agua potable (“Codigo Alimentario Argentino (CAA) Capitulo XII”, 1969). Solo dos muestras fueron obtenidas de agua de pozo o sea de fuente subterránea y no sometida a un proceso de potabilización primario.

Estas muestras provienen de distintas localidades de la provincia de Santa Fe y de otras provincias de Argentina. La región que comprende la totalidad de las muestras es conocida como región del Litoral. Esta región está comprendida por las costas y zonas cercanas al Río Paraná, Río Paraguay, Río Uruguay y las islas del Delta del Paraná ubicadas en Entre Ríos y el norte de la Provincia de Buenos Aires. La principal actividad económica de la región es la agricultura, en donde predominan cultivos de algodón, arroz, maíz, soja, yerba mate, te y tabaco (PAA, 2018). Los lugares en donde se obtuvieron las muestras son: San José del Rincón (1), Santo Tome, Santa Fe (2), Paraná (3), Sauce Viejo (4), Calchaquí (5), Reconquista (6), San Benito (7), General Ramírez (8), Gobernador Crespo (9), Federal (10), Santo Tome, Corrientes (11), Coronda (12), Santa Fe (13), y López (14).

Las muestras se caracterizaron fisicoquímicamente en cuanto a sus propiedades organolépticas (olor, sabor y color), pH, composición y concentración de cationes y aniones mediante el uso de un Cromatógrafo iónico (DIONEX ICS 3000 con columna CS12A y AS22 para cationes y aniones respectivamente perteneciente a la Universidad Federal de Rio Grande do Sul, departamento de Materiales).



## Resultados

### Resultados obtenidos de la Caracterización de las aguas naturales

Todas las muestras colectadas cumplieron con las características organolépticas establecidas por el Código Alimentario Argentino (“Codigo Alimentario Argentino (CAA) Capitulo XII”, 1969), no se observó la presencia de sólidos en suspensión o turbidez y además sus usuarios no describieron ni asociaron el desarrollo de algún tipo de enfermedad ni aguda ni crónica por su consumo diario.

Entre las variables químicas evaluadas, inicialmente se midió el pH en todas las muestras. En ellas se detectó que solo cinco, cumplían con los valores establecidos por el CAA (pH entre 6,5 y 8,5): Sauce Viejo, Ramírez, Crespo, Federal y López. Todas las demás tenían valores por debajo de la norma. Luego se continuo con el análisis químico del agua, teniendo en cuenta, en relación a las muestras de pozo que de acuerdo a Franch Martí (2011) las aguas subterráneas en general no contienen sólidos en suspensión, ni contaminantes atmosféricos, ni bacterias, ni patógenos, y por contra presenta una elevada cantidad de iones de calcio, sodio y potasio, mientras que tiene poca cantidad de hierro y magnesio, en cambio en relación a las aguas obtenidas de la red de distribución municipal deberían ajustarse a las normas totalmente (Ver Tabla 1).

**Tabla 1.** Parámetros químicos para sustancias inorgánicas en el agua potable (CAA).

Sust. inorgánica	Máximo establecido
Amonio	0,20 ppm
Cloruro	350 ppm
Dureza total (CaCO <sub>3</sub> )	400 ppm
Fluoruro*	0,7 a 1,0 ppm (21-26,2°C)
Nitrato	45 ppm
Nitrito	0,1 ppm
Sulfato	400 ppm

\*Su límite máximo depende de la temperatura del agua.

A continuación, en la Tabla 2, se muestran las concentraciones de aniones detectadas en cada muestra de agua natural. Se puede observar en la Tabla 12.2 que todas las muestras poseen la concentración de nitrito, fluoruro, cloruro y sulfato dentro de los parámetros establecidos.

**Tabla 2.** Concentración de aniones presentes en las muestras de aguas naturales.

Localidad (pro- vincia)	Concentración de aniones (ppm, mg/L)						
	Fluoruro	Cloruro	Nitrito	Bromu- ro	Nitrato	Fosfato	Sulfato
S.J. Rincón (SF)	n.d.	8,93	n.d.	n.d.	16,07	n.d.	22,57
Sto. Tome (SF)	0,39	83,17	n.d.	n.d.	2,75	n.d.	131,36
Paraná (ER)	n.d.	13,34	n.d.	n.d.	1,67	n.d.	6,58
Sauce Viejo (SF)	0,95	24,35	n.d.	n.d.	0,63	n.d.	75,87
Calchaquí (SF)	0,82	56,84	n.d.	n.d.	3,45	n.d.	47,33
Reconquista (SF)	n.d.	40,95	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	17,13
San Benito (ER)	0,56	119,69	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<b>168,70</b>
Gral. Ramírez	0,71	73,19	n.d.	n.d.	6,88	n.d.	140,81
Gdor Crespo (SF)	0,87	103,05	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	67,36
Federal (ER)	0,66	17,35	n.d.	n.d.	11,11	n.d.	88,73
Sto Tomé (Ctes)	n.d.	2,40	n.d.	n.d.	3,34	n.d.	2,85
Coronda (SF)	n.d.	27,91	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	9,14
Santa Fe (SF)	n.d.	16,71	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	21,35
López (SF)	<b>2,54</b>	143,31	n.d.	1,35	<b>170,17</b>	n.d.	143,60

n.d. no detectable.

La muestra, perteneciente a la localidad de López es la única que no cumple con la norma para concentración máxima de nitrato permitida en agua potable, superándola por al menos tres veces. Eso, probablemente ocurre porque López es una zona en que se práctica agricultura intensiva, por lo que estos altos valores pueden atribuirse a la contaminación antropogénica, por fertilizantes. Además, la misma muestra también presenta un exceso de fluoruro, en relación con el límite máximo establecido por el CAA. Los otros aniones medidos: cloruros, fosfatos, bromuros y sulfatos, se encuentran dentro de los límites establecidos para el agua potable, pero con valores más altos que el promedio de las muestras. Esto sugiere una alta fuerza iónica para esta muestra de agua.

La muestra, perteneciente a la localidad de López es la única que no cumple con la norma para concentración máxima de nitrato permitida en agua potable, superándola por al menos tres veces. Eso, probablemente ocurre porque López es una zona en que se práctica agricultura intensiva, por lo que estos altos valores pueden atribuirse a la contaminación antropogénica, por fertilizantes. Además, la misma muestra también presenta un exceso de fluoruro, en relación con el límite máximo establecido por el CAA. Los otros aniones medidos: cloruros, fosfatos, bromuros y sulfatos, se encuentran dentro de los límites establecidos para el agua potable, pero con valores más altos que el promedio de las muestras. Esto sugiere una alta fuerza iónica para esta muestra de agua.

En la Tabla 3 se muestran las concentraciones de cationes medidos en cada muestra de agua natural.

**Tabla 3.** Concentraciones de cationes encontradas en cada muestra de agua natural.

Localidad (provincia)	Concentración de cationes (ppm, mg/L)					
	Litio	Sodio	Amonio	Potasio	Magnesio	Calcio
S. J. Rincón (SF)	n.d.	17,55	n.d.	3,91	10,96	44,13
Sto. Tome (SF)	n.d.	266,48	n.d.	13,42	17,99	35,60
Paraná (ER)	n.d.	12,29	n.d.	3,36	3,88	26,66
Sauce Viejo (SF)	n.d.	340,90	n.d.	17,76	11,46	27,29
Calchaquí (SF)	n.d.	312,06	n.d.	6,56	<b>17,40</b>	<b>50,81</b>
Reconquista (SF)	n.d.	35,71	n.d.	3,87	4,74	29,20
San Benito (ER)	n.d.	352,75	n.d.	8,59	14,13	43,12
Gral. Ramírez	n.d.	307,96	n.d.	7,14	15,61	34,25
Gdor Crespo (SF)	n.d.	401,60	n.d.	5,76	2,95	14,92
Federal (ER)	n.d.	309,79	n.d.	12,36	9,31	35,26
Sto Tomé (Ctes)	n.d.	8,20	n.d.	2,20	2,46	16,98
Coronda (SF)	n.d.	25,37	n.d.	3,17	3,69	25,76
Santa Fe (SF)	n.d.	23,37	n.d.	4,41	5,02	35,36
López (SF)	n.d.	<b>680,93</b>	n.d.	48,26	14,80	32,89

n.d. no detectable.

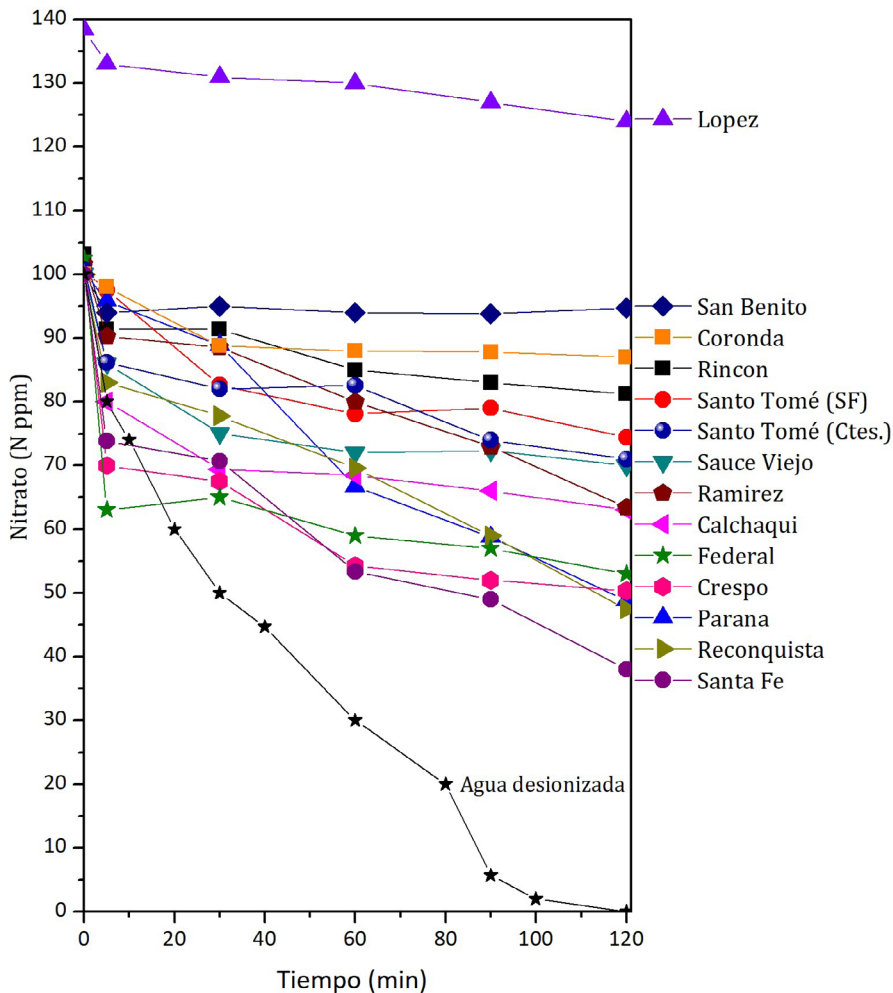
Se encuentra en la Tabla 3 que todas las muestras cumplen con el valor permitido para el contenido de amonio (Ver Tabla 1). Se evidencia también, que la muestra de López posee una alta concentración de sodio. Sin embargo, no hay un límite establecido para ese catión en el agua potable ya que naturalmente el sodio es el elemento más abundante de los elementos alcalinos de la corteza terrestre (sexto lugar entre los elementos más abundantes). Los niveles más altos pueden estar relacionados con suelos salinos. También se puede observar que la concentración de Ca está por debajo del límite máximo establecido por el CAA en todas las muestras.

En términos generales, se puede observar que, entre las 14 muestras evaluadas, aquellas provenientes de López y San Benito son las que presentan un mayor contenido de iones. Hay que destacar también que en las muestras no se detectó amonio, litio, fosfato ni nitrito.

A continuación, se exhiben los resultados obtenidos de la evaluación del desempeño catalítico frente al agua sintética y luego frente a las aguas naturales.

## **Resultados obtenidos de la evaluación catalítica**

En la Figura 1, se presentan los resultados de la eliminación de nitratos en muestras de aguas naturales y en la muestra de agua sintética, empleando un catalizador de Pd:In/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1:0,25%wt. Claramente se ve que en la muestra que solo contenía nitratos, la reacción de eliminación ocurrió rápidamente, ya que en 120 min se eliminó todo. Al resto de las muestras se les agregó 100 N ppm de nitrato, independiente de la concentración que presentaban de este ion inicialmente. Por lo tanto, en las reacciones, su concentración de nitrato será 100 N ppm más lo que había en el agua natural.

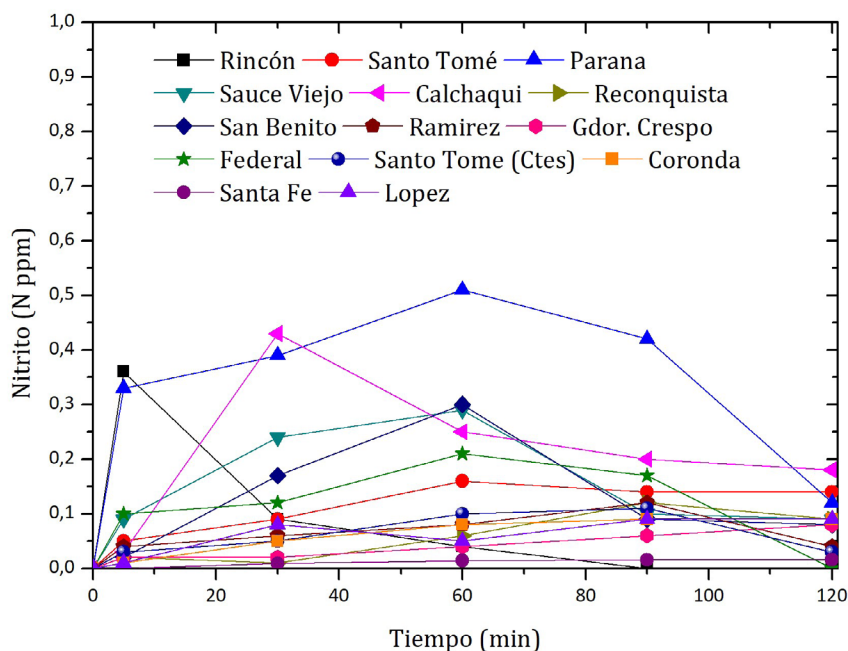


**Figura 1.** Concentración de nitrato en función del tiempo de reacción, agua desionizada o sintética y aguas naturales de diferentes ciudades de Argentina. Condiciones de reacción: 100 ppm de N-NO<sub>3</sub> (443 mg/L NO<sub>3</sub><sup>-</sup>); pH 4; Concentración de AF:NO<sub>3</sub> estequiométrica; Corrección de pH con AF 0,4 M.

Se puede observar en la Figura 1, que ninguna muestra de agua natural alcanza la conversión total de nitrato a los 120 minutos. También destaca, la discrepancia en la concentración inicial de la muestra de López, que como ya contenía nitratos (39 N ppm), al agregarle los 100 N ppm de nitrato, presentó una concentración inicial mayor que el resto de las aguas evaluadas.

En relación a la formación de los productos se puede observar en la Figura 2 que el nitrito fue generado en pequeñas cantidades. La concentración

máxima alcanzada ocurrió en la muestra proveniente de Paraná y resultó igual a 0,5 N ppm. En general el nitrito presentó el comportamiento típico descrito para un producto intermediario, perteneciente a un mecanismo compuesto por reacciones en serie. Este ion se forma como producto de la reducción de nitratos e inmediatamente se va consumiendo dado que es el reactivo de la reacción consecutiva para formar o amoniaco o  $N_{2(g)}$ .



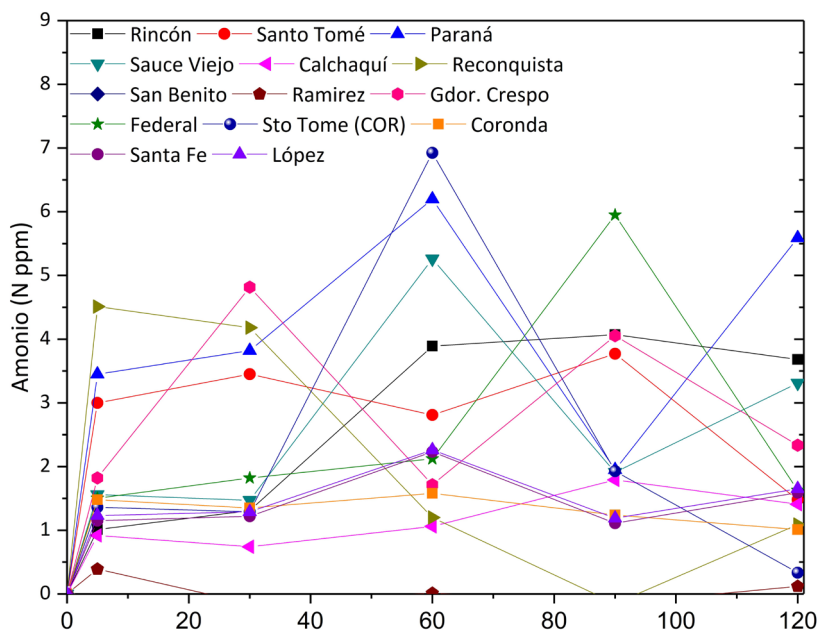
**Figura 2.** Concentración de nitritos en función del tiempo de evaluación catalítica. Condiciones de reacción: pH 4; Concentración de AF:NO<sub>3</sub> estequiométrica; Corrección de pH con AF 0,4 M.

En las muestras de Santo Tome (SF), Gdor. Crespo (SF), Coronda (SF) y López (SF) el nitrito generado no fue consumido totalmente a los 120 minutos. Esto podría indicar alguna desactivación del catalizador, o impedimento estérico para que el nitrito acceda a los sitios de Pd y en este caso, dada la cantidad de iones en el medio de reacción hay que considerar que existe una competencia por los sitios activos. Además también puede ocurrir que dado la alta concentración de iones en el medio de reacción, existan algunos que se adsorban con mayor fuerza que el nitrito, impidiendo que este alcance el sitio activo, sin embargo, no está claro si se trata de un fenómeno de adsorción competitiva de iones, tales como sulfatos, cloruros o bicarbonatos, o bien si se

trata de una pérdida continua de la actividad catalítica del sistema (Bergquist *et al.*, 2016).

Otra relación encontrada fue que, para una dada concentración de nitritos, alcanzada durante la reducción catalítica de nitratos, utilizando aguas naturales, Pintar *et al.* (Pintar, Setinc e Levec, 1998) observaron para diferentes contenidos de cationes, la máxima concentración de nitrito acumulada disminuía a medida que la concentración de estos iones disminuía  $K^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Al^{3+}$ , reduciéndose en el mismo orden la formación de amonio. Esto se atribuía a que los cationes con elevada capacidad de polarizarse, permitían una rápida regeneración de la superficie del catalizador al aumentar la velocidad de desorción de los iones hidroxilo formados, aumentando la superficie accesible a nitratos y nitritos y la velocidad de reacción. Esto se ve reflejado en algunas de las muestras evaluadas en este estudio, por ejemplo, en la muestra de Calchaquí que tenía alto contenido de Na(I) se observa una menor velocidad para eliminar los nitritos.

A continuación, se muestra en la Figura 3 la concentración de amonio en función del tiempo de reacción.



**Figura 3.** Concentración de amonio en función del tiempo de evaluación catalítica. Condiciones de reacción: pH 4; Concentración de AF:NO<sub>3</sub> estequiométrica; Corrección de pH con AF 0,4 M.

Se puede apreciar en la Figura 3, que el amonio generado va aumentando su concentración de forma constante con el tiempo. Los valores obtenidos resultaron menores a 7 N ppm. Se puede detectar una mayor dispersión entre los valores observados, que suelen presentar curvas lineales con el tiempo. Esa diferencia claramente está asociada a la interacción con los diferentes iones de cada muestra.

En la Tabla 4 se muestran las selectividades alcanzadas en el mismo valor de conversión de nitratos y debido a que algunas muestras presentan bajas conversiones de nitratos, se eligió la conversión de 10% para hacer la comparación. Ese valor de conversión también es utilizado en el cálculo de velocidades iniciales, en teoría, el sistema todavía no se ve afectado por sus subproductos de la reacción. Utilizando ese criterio de evaluación (X = 10%) fue posible comparar entre sí, 12 de las 14 muestras de aguas naturales.

**Tabla 4.** Selectividades a nitrito, amonio y gases de nitrógeno, obtenidos al final de reacción, calculados en misma conversión.

Muestra	S[NH <sub>4</sub> ] 10%	S[NO <sub>2</sub> ] 10%	S[N <sub>2</sub> ] 10%	[NH <sub>4</sub> ] final	[NO <sub>2</sub> ] final
Rincón (SF)	8,6	2,5	88,9	3,68	0
Santo Tome (SF)	31,0	0,6	68,4	1,48	0,14
Paraná (ER)	37,6	3,5	58,9	5,59	0,12
Sauce viejo (SF)	10,0	0,6	89,4	3,31	0,1
Calchaquí (SF)	4,2	0,1	95,7	1,41	0,25
Reconquista (SF)	24,8	0,1	75,1	1,09	0,09
San Benito (ER)*	n.a.*	n.a.	n. a.	n.d.**	0,08
Ramirez (ER)	2,8	0,2	97,0	0,12	0,04
Gdor. Crespo (SF)	6,0	0,0	94,0	2,33	0,08
Federal (ER)	4,0	0,3	95,7	1,626	n.d.
Santo Tome (Ctes.)	9,0	0,2	90,8	0,33	0,03
Coronda (SF)	14,0	0,6	85,4	1,01	0,09
Santa Fe (SF)	4,7	0,0	95,3	1,59	0,01
Lopez (SF)	n.a.	n.a.	n. a.	1,65	0,09
Agua desionizada	8,0	2,1	89,9	6,16	0,35

n.a. Muestras que no alcanzaron 10% de conversión, n.d. no detectable.



Las mayores selectividades a  $N_2$  (Tabla 4) a la misma conversión pueden asociarse a la mayor cantidad de iones en el medio que pueden actuar interfiriendo de diferentes formas, por ejemplo, a través del impedimento estérico evitando la sobre-reducción en los sitios activos, bien impidiendo la neutralización de los oxhidrilos generados en la reacción o finalmente por adsorción de los iones irreversiblemente sobre los sitios activos.

En la Tabla 5 se puede visualizar las velocidades iniciales, calculadas al 10% de conversión de nitratos. Se observa un comportamiento diferencial en las muestras de Federal, Gdor. Crespo y Santa Fe, ya que estas poseen mayor  $v_i$  que aquella calculada para la reacción efectuada con agua desionizada. Esa mayor velocidad inicial puede ser atribuida a la sinergia entre los iones presentes en el agua. En el momento, no se tiene suficiente información para asociar de forma consistente el comportamiento obtenido por estas 3 muestras de modo de saber porque lograron mayores velocidades iniciales, pero claramente este efecto se asocia en las dos primeras muestras al mayor contenido de iones.

**Tabla 5.** Velocidades iniciales calculadas al 10% de conversión de nitratos.

Muestra	Velocidad al 10%X (ppm/min)
Federal (ER)	6,6
Gdor. Crespo (SF)	5,7
Santa Fe (SF)	4,8
Calchaquí (SF)	3,7
Reconquista (SF)	2,8
Sauce viejo (SF)	2,1
Santo Tome (Ctes.)	2,1
Rincón (SF)	1,3
Ramirez (ER)	1,1
Santo Tome (SF)	0,6
Paraná (ER)	0,5
Coronda (SF)	0,3
San Benito (ER)*	n.a.
López (SF)*	n.a.
Agua desionizada	4,0

\*n.a.: no alcanzó 10% de conversión en 120 minutos de evaluación catalítica.

Pintar *et al.* (Pintar, Setinc e Levec, 1998) presentan un estudio sobre la eficiencia de reducción del nitrato en presencia de varios cationes en solución acuosa y además investigaron los efectos de la dureza y fuerza iónica de la fase líquida sobre el proceso de reacción. Los iones de cloruro y sulfato no influyeron en las tasas iniciales de consumo de nitrato de sodio y en los rendimientos finales de ion amonio. Sin embargo, las tasas de desaparición de nitratos se suprimieron apreciablemente, y se formó más amonio en presencia de bicarbonatos; esto podría atribuirse a las estructuras idénticas de los iones  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{HCO}_3^-$ , que se adsorben en los mismos sitios activos.

De acuerdo a Marchesini (2008), la tasa de desorción de los  $\text{OH}^-$  formados en los sitios activos se incrementa con la capacidad de polarización de los cationes presentes en el agua, mientras que la adsorción de  $\text{NO}_3^-$  es independiente del potencial de ionización de los cationes. También se puede suponer que una remoción más rápida de los  $\text{OH}^-$  de los sitios activos repercute en una regeneración más rápida de los mismos.

## Consideraciones Finales

La reducción catalítica es un método eficiente para su aplicación al tratamiento de aguas contaminadas con nitratos. El catalizador de Pd,In/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  1:0,25%wt, empleando ácido fórmico como fuente de hidrógeno y como neutralizador de pH, resultó ser activo y selectivo para la eliminación de nitratos en agua artificial. Por otro lado, cuando el mismo sistema se aplicó para la eliminación de nitratos agregados en muestras de aguas naturales, en muchos casos la actividad disminuyó notablemente. La concentración de iones en las aguas naturales interfirió en la actividad del catalizador. Probablemente una de las causas sea debido a la adsorción sobre los sitios activos, no permitiendo que el mismo pueda convertir los nitratos en un tiempo apreciable. A pesar de que hubo variación en las conversiones de nitrato cuando se aplicó el proceso catalítico a aguas naturales, las selectividades a  $\text{N}_2$  fueron superiores a 85% en 10 de las 14 muestras, lo que es un resultado prometedor. Sin embargo, es necesario el estudio complementario del efecto de los iones presentes en el agua sobre el sistema catalítico, de forma que este proceso pueda ser implementado futuramente para aguas naturales.

## Referencias

BERGQUIST, A. M.; CHOE, J. K.; STRATHMANN, T. J.; WERTH, C. J. Evaluation of a hybrid ion exchange-catalyst treatment technology for nitrate removal from drinking water. **Water Research**, v. 96, p. 177–187, 2016.

BERNARDES, A. M.; RODRIGUES, M. A. S.; FERREIRA, J. Z. **Electrodialysis and Water Reuse: Novel Approaches**. 1. ed. Springer, 2013.

CENTI, G.; PERATHONER, S. Remediation of water contamination using catalytic technologies. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 41, p. 15–29, 2003.

CHOI, E.; PARK, K.; LEE, H.; CHO, M.; AHN, S. Formic acid as an alternative reducing agent for the catalytic nitrate reduction in aqueous media. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, n. 8, p. 1696–1702, 2013.

Codigo Alimentario Argentino (CAA) Capitulo XII.

DING, Y.; SUN, W.; YANG, W.; LI, Q. Formic acid as the in-situ hydrogen source for catalytic reduction of nitrate in water by PdAg alloy nanoparticles supported on amine-functionalized SiO<sub>2</sub>. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 203, p. 372–380, 2017.

HOEK, J. P. VAN DER; KLAPWIJK, A. Nitrate removal from ground water. **Water Research**, v. 21, n. 8, p. 989–997, 1987.

KAPOOR, A.; VIRARAGHAVAN, T. Nitrate Removal From Drinking Water—Review. **Journal of Environmental Engineering**, v. 123, n. 4, p. 371–380, 1997.

M. ZOPPAS, F.; M. BERNARDES, A.; MIRÓ, E. E.; MARCHESINI, F. A. Nitrate Reduction of Brines from Water Desalination Plants Employing a Low Metallic Charge Pd, In Catalyst and Formic Acid as Reducing Agent. **Catalysis Letters**, v. 148, n. 8, p. 2572–2584, 2018.

MARCHESINI, F. A.; IRUSTA, S.; QUERINI, C.; MIRO, E. **Applied Catalysis A: General**. 2008.

MARCHESINI, F. A.; IRUSTA, S.; QUERINI, C.; MIRÓ, E. Spectroscopic and catalytic characterization of Pd-In and Pt-In supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub>, active catalysts for nitrate hydrogenation. **Applied Catalysis A: General**, v. 348, p. 60–70, 2008.

MARCHESINI, F. A.; PICARD, N.; MIRÓ, E. E. Study of the interactions of Pd,In with SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed supports as catalysts for the hydrogenation of nitrates in water. **Catalysis Communications**, v. 21, p. 9–13, 2012.

PINTAR, A.; SETINC, M.; LEVEC, J. Hardness and Salt Effects on Catalytic Hydrogenation of Aqueous Nitrate Solutions. **Journal of Catalysis**, v. 174, p. 72–87, 1998.

PRÜSSE, U.; VORLOP, K. D. Supported bimetallic palladium catalysts for water-phase nitrate reduction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 173, p. 313–328, 2001.

SEARLE, P. L.; META, I. The Berthelot or Indophenol Reaction and Its Use in the Analytical Chemistry of Nitrogen A Review. v. 109, n. May, 1984.

SHEN, Z.; WANG, J. Biological denitrification using cross-linked starch/PCL blends as solid carbon source and biofilm carrier. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 19, p. 8835–8838, out. 2011.

TAKÓ, S. Ammonium removal from drinking water - comparison of the breakpoint chlorination and the biological technology Ammonium removal technologies. **Conference of Junior Researchers in Civil Engineering**, n. Ii, p. 248–254, 2012.

TSIKAS, D. Analysis of nitrite and nitrate in biological fluids by assays based on the Griess reaction: Appraisal of the Griess reaction in the l-arginine/nitric oxide area of research. **Journal of Chromatography B**, v. 851, n. 1–2, p. 51–70, 15 maio 2007.