

ELIMINACIÓN DE NITRATOS Y CONTAMINANTES EMERGENTES PRESENTES EN AGUA POR MÉTODOS CATALÍTICOS

Santiago Ibarlin*

- *Becado FNBSF 2014-INCAPE-Área de Fisicoquímica-Facultad de Ingeniería Química-UNL*

Área: Ingeniería Subárea: Materiales

INTRODUCCIÓN

La presencia de nitratos en el agua en concentraciones por encima de las permitidas (45 ppm nitrato, CAA - Código alimentario argentino) representa un riesgo potencial para la salud humana, especialmente para mujeres embarazadas y niños recién nacidos por lo cual su eliminación constituye un campo de estudio con interés social de alto impacto. Actualmente las metodologías para eliminar los nitratos, los extraen de sus medios portantes mediante filtración, ósmosis inversa, electrodiálisis, etc., generando un concentrado que debe ser descartado/tratado de algún modo. La catálisis presenta la ventaja de resolver este problema, ya que con un catalizador adecuado es posible convertir las sustancias contaminantes en moléculas inocuas para el medio ambiente.

La reducción catalítica de nitratos a $N_{2(g)}$ consiste en una hidrogenación utilizando un catalizador sólido bimetálico para disminuir la energía de activación de la reacción, y permitir que se desarrolle a temperatura y presión ambiente, lo cual facilita ampliamente su aplicación práctica. Un esquema básico de las reacciones que se pueden presentar es:

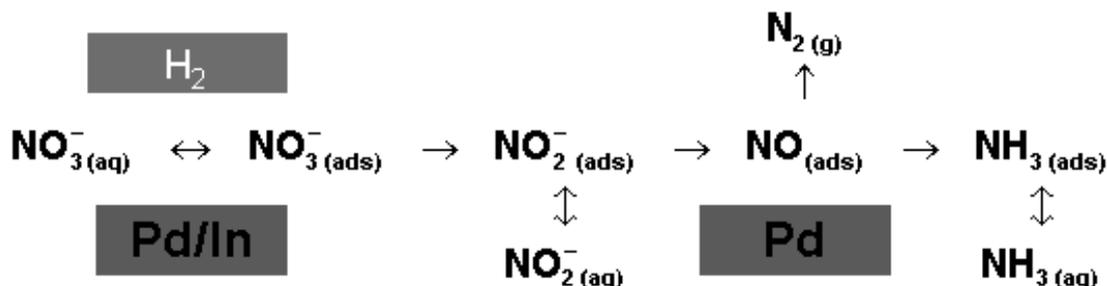


Figura 1: Esquema de las distintas etapas en el mecanismo de reacción de la reducción catalítica de nitrato

El reductor que se utilizó fue $H_{2(g)}$ para continuar con el estudio realizado por Marchesini (2008). En el esquema de la Figura 1 se observa que es necesaria la presencia de sitios bimetálicos de paladio e indio para la reducción de nitratos a nitritos. En la segunda etapa de la reacción se observa que el catalizador que gobierna la selectividad y la conversión posee sitios monometálicos de Pd, Shuai (2012).

En particular el estudio de nanopartículas metálicas con fines catalíticos surge como una alternativa promisorio para la mejora de procesos químicos. Una novedosa corriente a su vez consiste en el desarrollo de partículas de tamaño nanométrico a través de reducción química con sacáridos en lugar de los usuales reductores inorgánicos ($NaBH_4$).

Proyecto I+D: MICRO-REACTORES CONTINUOS: UNA ALTERNATIVA PARA LA SINTESIS DE NANOPARTICULAS CATALÍTICAS PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA DE CONSUMO; Prov. Santa Fe. Ministerio de Educación. Director: Laura Gutierrez

Directora: Fernanda Albana Marchesini Co-directora: Laura Gutierrez

OBJETIVOS

En este marco se ha planteado como objetivo el desarrollo de catalizadores similares empleando algún método más económico e inocuo. Esto conduce a proponer dos objetivos generales:

- Obtener partículas metálicas reducidas e incorporarlas al soporte (Al_2O_3)
- Lograr partículas metálicas nanométricas estables de manera de aumentar la cantidad de sitios activos disponibles. Realizar un estudio comparativo entre la eficiencia catalítica de las nanopartículas frente a las partículas bulk obtenidas por métodos convencionales (impregnación húmeda).

Esto conlleva al planteo de los siguientes objetivos particulares y específicos:

- Sintetizar nanopartículas (Npts) de paladio (Pd)
- Optimizar las variables en la preparación de las nanopartículas
- Preparar catalizadores de manera innovadora empleando las suspensiones de Npts de Pd sintetizadas.
- Evaluarlos catalíticamente en reducción de nitritos, analizando la actividad y selectividad

METODOLOGÍA

Síntesis de nanopartículas de Pd

Se realizaron distintas pruebas exploratorias para poder obtener una suspensión coloidal de nanopartículas. Cinco de estas síntesis se tomaron para analizarse. El método de preparación es el que se detalla a continuación.

Cada una se llevó a cabo en un vaso de precipitados a presión ambiente, bajo agitación magnética y baño termostático con agua. Se utilizó como agente precursor una disolución acuosa de cloruro de paladio (II) PdCl_2 (Aldrich, 99,9%, ACS) preparadas pesando 0,1 g del mismo y disolviendo en 10 ml de HCl 0,1 M. Como agentes reductores se utilizaron soluciones acuosas de glucosa (de concentración 0,55M) e Hidrazina 100%. Para la síntesis con glucosa se aprovechó el trabajo publicado por Lang (2008). Como agente estabilizante se utilizó almidón (relación másica 1/40 con la glucosa), aprovechando los resultados obtenidos por Raveendran (2003) para nanopartículas de Plata. Las síntesis se llevaron a cabo bajo control de pH, efectuando la regulación utilizando décimas de ml de NaOH 0,3 M. El agregado de los reactivos se realizó rápidamente para evitar la aglomeración.

La temperatura se ajustó a 60°C utilizando una placa calefactora. El control de pH se realizó de manera continua hasta obtener un valor constante, indicador del fin de la reacción.

Incorporación de las Npts de Paladio al soporte catalítico

La incorporación de las partículas de Pd al soporte se realizó por el método de impregnación, que consiste en la evaporación del solvente con agitación constante a 80°C. Esta técnica no ha sido factible de aplicar, debido a que el material orgánico de las síntesis, al someterse a estas temperaturas, sufre un fenómeno de caramelización no deseado.

Este problema llevó a plantear un cambio en el modo de impregnación y se propuso:

- Colocar la suspensión de Npts de Pd (de color negro) en un vaso de precipitados.
- Añadir el soporte (Alúmina) de color blanco
- Agitar magnéticamente a Temperatura y Presión ambiente durante 2 horas.

- Filtrar observando un filtrado incoloro y un sólido que adquiere un tono grisáceo que sugiere la deposición de las Npts de Pd sobre el soporte.

Otro método utilizado fue la síntesis in situ.

Las suspensiones de partículas fueron caracterizadas mediante DLS (Dynamic Light Scattering) y UV-Vis.

Evaluación catalítica

Los catalizadores preparados fueron evaluados en un reactor slurry con burbujeo de hidrógeno en una solución de concentración conocida de nitritos, con control de pH para mantener un valor de aproximadamente 5. Se tomaron muestras cada 5 y 10 minutos, y se analizaron por métodos colorimétricos, nitritos por el método de Griess, y amonio por el método de Berthelot modificado.

RESULTADOS

Los catalizadores preparados y evaluados en reacción de nitritos se resumen en la tabla 1, donde se detallan las condiciones y resultados de las experiencias.

Tabla 1: resumen de los resultados obtenidos con los catalizadores evaluados. NR= no reaccionó, ND= No detectable. El pH tabulado corresponde al pH en la síntesis de los catalizadores.

Nº	Agente reductor	pH	ppm NO ₂	ppm NH ₄ (por pulso)	DLS(nm)	Método de preparación
Cat01	Glucosa	3,3	10	9	359	Síntesis impregnación e
Cat 02	Glucosa	2,5	20	6	206	Síntesis impregnación e
Cat 03	Hidrazina	10	5	9	1323	Síntesis impregnación e
Cat 04	Hidrazina+Glucosa	2,5	NR	ND	491	Síntesis impregnación e
Cat 05	Glucosa + Almidón	5,7	0 (60 min)	4	83	Síntesis impregnación e
Cat 06	Glucosa + Almidón	5,7	0 (30 min)	2	-	Preparación in situ
Cat X	Hidrógeno	-	0 (30 min)	0,5	-	Impregnación húmeda y reducción en horno

Comparativamente con los métodos desarrollados en trabajos anteriores a este proyecto (Cat X) el Cat06 tiene una actividad similar. Se observa que el agregado de almidón desfavorece el crecimiento de partículas, obteniendo menores tamaños y mayores conversiones en menor tiempo. También se realizó una preparación de nanopartículas de Pd utilizando los mismos procedimientos que para el Cat05, pero en ausencia de almidón lo que dio tamaños de 370

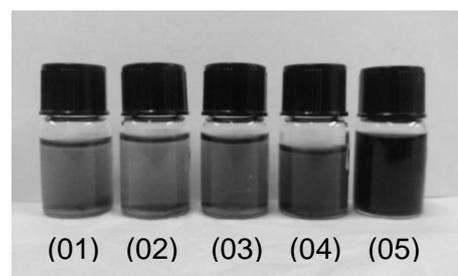


Figura 2: Suspensiones de nanopartículas de Pd

nm de manera que esto confirmó la importancia del agente estabilizante. Esto se observa en la figura 2, donde la suspensión más estable resultó la (05). A su vez también se observa que la síntesis sobre el soporte (Cat06) genera mejores resultados que la impregnación de partículas (Cat05).

UV-VIS

En la figura 3 se observa la caracterización de las soluciones de Pd por UV-Vis. No se detectó el plasmón característico de las nanopartículas de Pd²⁺ ubicado en 420 nm, lo que sugiere que las partículas presentes en la suspensión son metálicas.

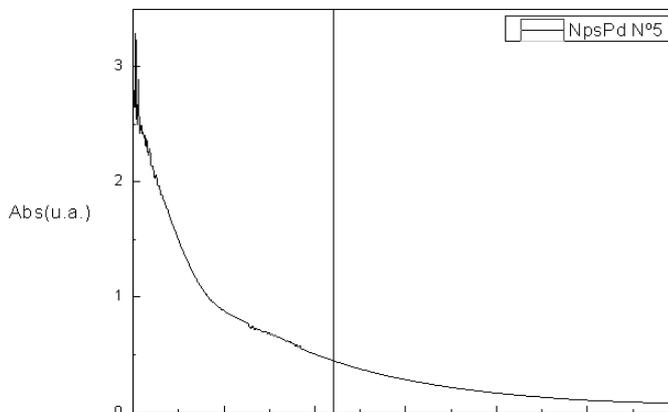


Figura 3: Espectro de absorción de UV-Vis para la suspensión de Pd05

CONCLUSIONES

- Se han podido sintetizar nanopartículas de Pd activas a la reducción catalítica de nitritos.
- Los catalizadores monometálicos mostraron un muy buen comportamiento en la reducción de nitritos.
- Las Npts de paladio no necesitan ser reducidas previamente con lo que se disminuye la complejidad del pretratamiento del sistema y el consumo energético.
- La síntesis directa de las partículas activas sobre el soporte resultó la alternativa más promisoría. Es mejor sintetizar las partículas directamente sobre el soporte.

BIBLIOGRAFÍA

Lang X., 2008. Green preparation and catalytic application of Pd nanoparticles. *Nanotechnology* 19, 305603.

Marchesini.F.A., 2008. Spectroscopic and catalytic characterization of Pd-In and Pt-In supported on Al₂O₃ and SiO₂, active catalysts for nitrate hydrogenation. *Applied Catalysis A: General* 34, 60–70.

Raveendran,P., 2003. Completely “Green” Synthesis and Stabilization of Metal Nanoparticles. *Am. Chem. Soc.*, 125, 13940.

Shuai,D., 2012. Enhanced Activity and Selectivity of Carbon Nanofiber Supported Pd Catalysts for Nitrite Reduction. *Environ. Sci. Technol.* 46, 2847–2855.