

# “TECNOLOGÍAS CATALÍTICAS PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS. ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS Y OTROS CONTAMINANTES PRESENTES EN AGUA EMPLEANDO CATALIZADORES Y REACTIVOS CONTINUOS”

Vanina Aghemo\*

1. Pasante – Instituto de Investigación en Catálisis y Petroquímica (INCAPE)  
Estudiante de Licenc. en Química (FIQ – UNL)

\* [vaniaghemo@outlook.com](mailto:vaniaghemo@outlook.com)

Área temática: Ciencias Exactas

Sub-área: Química

## INTRODUCCIÓN

La purificación del agua contaminada con altos niveles de nitratos y nitritos, utilizando tecnologías catalíticas, es de interés mundial y en particular en nuestro país donde la contaminación con estos iones del agua dulce ya no constituye un hecho aislado ni poco común. La contaminación del agua se produce debido a la confluencia de diversos factores como: la disminución de las aguas subterráneas por el alto consumo, el incremento del uso de fertilizantes y pesticidas, la contaminación con desechos químicos.

Estos factores contribuyen a la disminución de la disponibilidad de agua dulce que puede usarse para consumo humano con un tratamiento común. Uno de los contaminantes más comunes que se pueden encontrar en las aguas naturales de nuestra región son los nitratos. Las técnicas actualmente empleadas para la eliminación de nitratos son: el intercambio iónico, la ósmosis inversa y la desnitrificación biológica. En términos generales, estos métodos son relativamente complejos, generan un concentrado de iones que también hay que tratar y suelen resultar costosos.

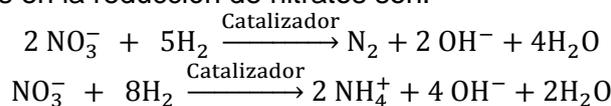
En nuestro país los límites en agua para el consumo de estos iones son establecidos en el Código Alimentario Argentino (CAA), y otros organismos mundiales también han fijado sus propios límites en función de las concentraciones medias ponderadas que no producen enfermedad en los consumidores del agua (Ver Tabla 1).

Tabla 1: Límites admisibles de Nitratos, Nitritos y Amonio.

Organismo Internacionales	Nacional o Nitratos	Nitritos	Amonio
CAA (1)	45 ppm NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,1 ppm NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,2 ppm NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
CE (2)	50 ppm NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,1 ppm NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,5 ppm NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
EPA (3)	10 ppm N NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1 ppm N NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1 ppm N NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
OMS (4)	50 ppm NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3 ppm NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,5 ppm NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
(1)	Código Alimentario Argentino [3]	(3)	Agencia de Protección ambiental [5]
(2)	Comunidad Europea [4]	(4)	Organización Mundial de la Salud [6]

La tecnología catalítica, reviste las siguientes ventajas respecto de las otras: especificidad, alta actividad y selectividad para reducir los nitratos catalíticamente. Han sido preparados muchos catalizadores sobre distintos soportes tales como alúmina, sílice, zeolitas, zirconio, óxido de titanio, etc.

Las reacciones involucradas en la reducción de nitratos son:



La reducción de nitrito lleva a la formación de OH<sup>-</sup>, que provocan el incremento del pH aumentando la selectividad de la reacción hacia la producción de amonio en lugar de N<sub>2</sub>. Esto se controla con el agregado de pequeños volúmenes de ácido clorhídrico. El cual presenta la ventaja que no tener que ser eliminado porque se permiten hasta 350 ppm de Cl<sup>-</sup> en agua potable.

## OBJETIVO

Se planteó como objetivo de este trabajo la síntesis de catalizadores compuestos por partículas metálicas nanométricas para evaluarlos en la reacción de eliminación de nitritos como intermediario clave del mecanismo. Además se los caracterizó fisicoquímicamente para correlacionar sus propiedades fisicoquímicas con el comportamiento catalítico.

## METODOLOGÍA

La preparación de los catalizadores se realizó mediante impregnación húmeda de las sales cloradas

precursoras, luego fueron secados 12h a 120°C, y finalmente se calcinaron en mufla a 500°C 4h. Se evaluaron en un reactor de tres bocas (Figura 1). Manteniendo el sistema a presión y temperatura ambiente. Para realizar la evaluación catalítica, se agrega en el reactor 80 ml de agua desionizada.

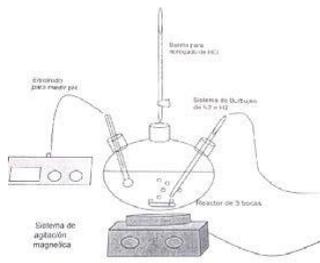


Figura 1: Esquema del equipo de reacción

Se deja burbujear N<sub>2</sub> para purgar CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> atmosféricos, luego se agrega el catalizador previamente reducido y se deja burbujear N<sub>2</sub> al menos 20 minutos. Terminando este tiempo, se comienza a burbujear H<sub>2</sub> y luego de no menos de 20 minutos se incorpora un volumen de solución de NaNO<sub>2</sub> de modo que la concentración inicial en el reactor sea de 100 ppmN-NO<sub>2</sub>. Este es el momento que se considera tiempo cero de la reacción. A partir de este, se toman muestras a tiempos fijos y se las analiza a través de métodos

colorimétricos. En cada una de ellas se determina la producción de nitrito y amonio. Se chequeó que el flujo de H<sub>2</sub> y la agitación sea la suficiente como para evitar que la reacción esté limitada por la difusión de reactivos.

Las determinaciones de Nitrito se hicieron mediante el método de Griess y el análisis de amonio por el método de Berthelot modificado.

Los catalizadores se caracterizaron mediante los siguientes métodos: Determinación del potencial zeta (PZC), Difracción de rayos X (DRX) y Reducción a temperatura programada (TPR).

Tabla 2: Nomenclatura asignada a los catalizadores

Catalizador	Nombre
Pd/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PdA
Pd/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> =30	PdAS30
Pd/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> =80	PdAS80
Pd/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> =300	PdAS300
Pd/ SiO <sub>2</sub>	PdS

\*Todos los soportes se pre-trataron calcinándolos a 500°C, durante 4h

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LA EVALUACIÓN CATALÍTICA

Los resultados se expresan como conversión de nitritos (X%), selectividad a amonio (S<sub>NH4</sub>) o Selectividad a nitrógeno (S<sub>N2</sub>). La conversión se calcula con la siguiente ecuación:

$$X\% = \left[ 1 - \frac{C_0}{C} \right] * 100$$

Donde C<sub>0</sub> es la concentración inicial de nitritos expresada como la concentración de N que viene de la especie nitrogenada Nitrito (ppm N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), C es la concentración a tiempo t. Calculando la selectividad de todos los catalizadores a amonio para el mismo valor de conversión, alrededor del 60%, se encuentran los resultados que aparecen en la Tabla 3.

Tabla 3: Selectividad lograda a una conversión del 60%, dispersión medida (%D) y punto isoeléctrico (PZC).

Catalizador	X=60%		%D	PZC
	%S <sub>NH4</sub>	%S <sub>N2</sub>		
PdA	11.7	88.3	2.01	8.31
PdAS30	1.1	98.9	2.30	0.59
PdAS80	7.4	92.6	0.70	0.66
PdAS300	5.2	94.8	0.34	0.74
PdS	19.0	81.0	0.08	1.70

convertir la cantidad suficiente de nitritos, no logra eliminarlos con una mayor rapidez. De todos los catalizadores evaluados es el que menos convierte. Se observa que el catalizador PdA también tiene alta selectividad a amonio. Comparando los catalizadores que usaron la zeolita ZMS-5 como soporte, el que convierte más nitrito es el que tiene una relación Si/Al=30 y el que convierte menos es aquel que tiene una relación Si/Al=80. Esto podría explicarse en términos de las propiedades químicas de la zeolita. La acidez del soporte depende de la relación molar Si/Al. Los átomos de Al negativamente cargados son la fuente de los sitios ácidos de la zeolita, la fuerza de estos sitios se determina por la medida de su aislamiento de los sitios ácidos vecinos, con la desaluminización (aumento relación Si/Al) el número de centros ácidos decrece, pero la fuerza de los mismos se incrementa. Aquí se observa bien este efecto, en cierto punto predomina la cantidad de sitios ácidos, relación Si/Al 80, y a mayor relación nos encontramos con un predominio de la fuerza acida por sobre la cantidad de sitios. De lo que se observa experimentalmente, se puede sugerir que, para la actividad es importante un número intermedio de sitios y su fuerza estaría regulando la selectividad lograda.

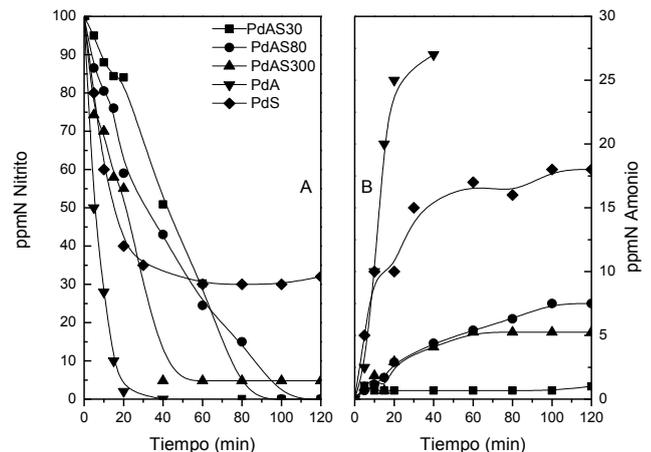


Figura 2: A Eliminación de nitrito, B Formación de amonio.

El catalizador PdAS30 logró la mejor conversión (100% en 40 min) y muestra una mejor selectividad a N<sub>2</sub>. El catalizador PdS tiene una selectividad a amonio alta y a su vez no logra

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LA CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

### Determinación del potencial zeta:

La determinación del PZC de estas muestras (Fig. 3) llevó un gran número de experiencias para lograr la técnica que permitiera de obtención del PZC de la Alúmina y del Sílice, los cuales son respectivamente: 8.8 y 1.8. Estos valores fueron corroborados con la bibliografía la cual informa valores de 8.9 y de 1.8-2 respectivamente. Sin embargo los PZC de la ZSM5 con las diferentes relaciones Si/Al no concuerdan con los valores publicados, los cuales están alrededor de 3.6. Se pensó que era posible que dado los bajos pH a los cuales fueron expuestos los sólidos para determinar el PZC pudieran haber sufrido daños estructurales que determinaran la obtención de resultados fuera de rango, sin embargo para verificar esta posibilidad se realizó un DRX luego de la determinación del PZC (es decir, luego de un tratamiento a pH ácido de la muestra por 12h) y se obtuvo un DRX con un perfil *sin* diferencias significativas de la muestra fresca (Ver Fig. 4), por lo que es necesario la realización de estudios más profundos para determinar el motivo de esta disparidad.

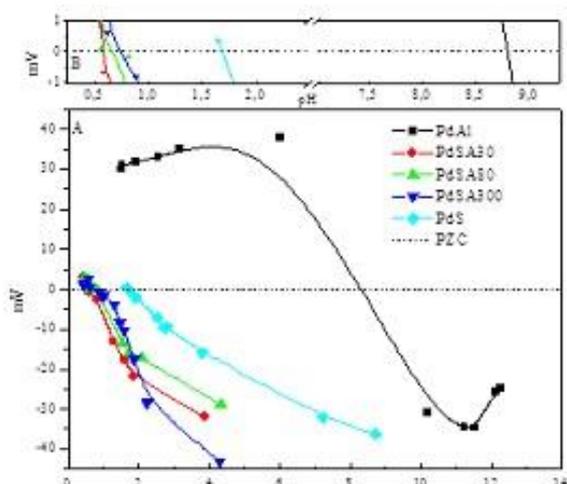
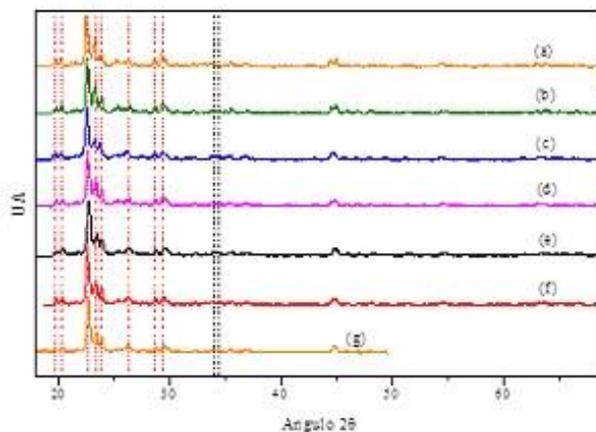


Figura 3: Resultados obtenidos de PZC, A todos los resultados, B ampliación de la región de corte, PZC=0.

Figura 4: a) SA300, b) PdSA300, c) SA30, d) PsSA30, e) SA80, f) PdSA80, g) SA30pH1



**Difracción de rayos X (DRX):** Los espectros de DRX de los catalizadores (Ver Fig. 4) sobre los diversos soportes no presentan bandas de refracción características de las especies metálicas y óxidos metálicos soportadas. Los mismos deberían observarse en los siguientes ángulos: PdO en: 33,9° (PDF 6-515), 34,5° (PDF 2-1432), PdO<sub>2</sub> en: 54° y 35° (PDF 34-1101), Pd<sup>0</sup> en 40,148 (PDF 5-681). Esto puede deberse a una alta dispersión o en mayor medida a la baja carga empleada y a la alta superficie del soporte.

En el espectro se observa un pico triple bien característico de la ZSM-5 entre 22° y 25° en 2θ [11]. Además en el difractograma (g) no se observa una pérdida notoria de la estructura.

### Reducción a Temperatura programada (TPR):

En todos los diagramas de reducción a temperatura programada (Ver Fig.5) en la región de bajas temperaturas (25-150 °C) se observa un pico negativo, que puede asociarse a la formación del β hidruro de Pd, o a la presencia de agua en la muestra. A mayores temperaturas no se observan señales de consumo de hidrogeno, indicando que la temperatura a la que se realizó el pretratamiento del catalizador fue suficiente para reducir las especies oxido soportadas.

Luego de realizar el análisis de TPR se purgó el catalizador con inerte (Ar) a alta temperatura y se realizó la quimisorción a 150°C, y así obtener los resultados de la dispersión resultante en el catalizador luego del pretratamiento (Ver Tabla 4, %D).

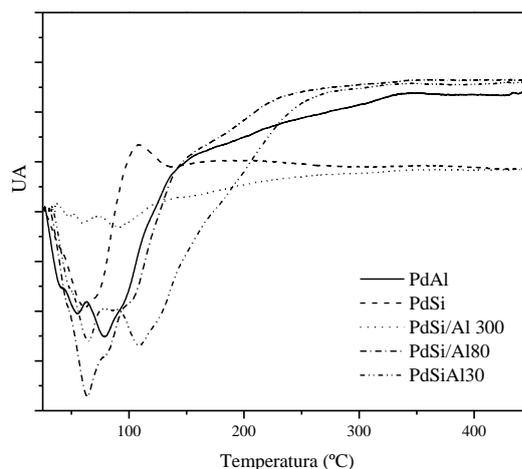


Figura 5: Perfiles de TPR obtenidos para los catalizadores

## CONCLUSIONES

Se observa que el catalizador más activo es aquel obtenido por impregnación de la alúmina, luego sigue el Si/Al 300, Si/Al 80 y Si/Al 30. En relación a la selectividad a N<sub>2</sub> se puede ver que los catalizadores preparados sobre la ZSM5 resultaron más selectivos que alúmina y sílice y además el de relación Si/Al30 fue el que proporcionó el mejor resultado de selectividad evaluando a la misma conversión.

De la caracterización se puede concluir que a este pH todos los catalizadores se encuentran negativamente cargados y eso afecta en sus velocidades de reacción, ya que las partículas negativas son repelidas por la superficie enlenteciendo su aproximación al sitio activo. El pretratamiento de las muestras fue suficiente para que las fases metálicas se encontraran reducidas y la dispersión obtenida con el método de preparación fue baja, se plantea para estudios posteriores otros métodos de preparación que pudieran mejorar la dispersión de la fase metálica.

Finalmente se concluye que esta zeolita puede ser utilizada como soporte para la eliminación de nitritos y se propone continuar el estudio preparando el catalizador bimetálico para proceder a la evaluación de eliminación de nitratos, ya que las selectividades obtenidas fueron muy buenas.

---

## REFERENCIAS

- **A. Bund, D. Thiemig.** J. Appl. Electrochem. 37 (2007) 345.
- **A. Scheidleder, J. Grath, G. Winkler, U. Stark, C. Koreimann, C. Gmeiner,** Groundwater quantity in Europe, in: S. Nixon (Ed.), European, Topic Centre on Inland Waters, European Environment Agency, Copenhagen, 1999.
- **A. Karami. J. Colloid Interface Sci.** 331 (2009) 379
- **D. Shao, X. Wang, Q. Fan.** Microporous and mesoporous Materials 117 (2009) 243.
- **F. Banihashemi, M. Pakizeh, and a. Ahmadpour,** "CO<sub>2</sub> separation using PDMS/ZSM-5 zeolite composite membrane," Separation and Purification Technology, vol. 79, no. 3, pp. 293–302, Jun. 2011
- **G. Centi, S. Perathoner;** Appl. Catal. B: Environm. 41 (2003) 15.
- <http://www.anmat.gov.ar/codigoa/caa1.htm> Capítulo XII, Artículo 982-(Res MSyAS N° 494 del 7.07.94)
- <http://www.epa.gov/safewater/dwh/c-ioc/nitrates.html>
- <http://www.iesmat.com/tecnologias-potencialz.htm>
- [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/gdwq3\\_8.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3_8.pdf)
- **Paul Instrument Corp.,** Norcross, Georgia 30093. Introduction to Chemical Adsorption Analytical Techniques and their Applications to Catalysis
- **Rahimi N., Karimzadeh R.** Catalytic cracking of hidrocarbons over modified ZsM5 Zelites to produce light olefins a review. Appl. Catal. A: Gen. 2011, doi.10.1016/j.apcata.2011.03.009
- **R. Marin Galvín,** Físico química y microbiología de los medios acuáticos, Ed. Días de Santos SA, Madrid (2003)
- **R. Rodríguez et al.** Characteriation and Catalytic performance of a bimetallic Pt-Sn/HZM-5 catalyst used in denitratation of drinking water
- **SADEGHBEIGI Reza.** Fluid catalytic cracking handbook. Desing, Operation and troubleshooting of FCC Facilities. 2ed. Houston. USA: Gulf Publishing Co. 2084-86p.
- **S. Horold, T. Tacke, K-D. Vorlop,** Environ. Technol. 14 (1993) 931
- **S. Horold, K. D. Vorlop, T. Tacke and M. Sell,** Catal. Today, 17 (1993)21