



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

**FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA
INCAPE - CONICET**

Tesis para obtener el grado Académico de:

DOCTOR EN INGENIERIA QUIMICA

**“Tecnologías catalíticas para el tratamiento de
aguas. Reducción de nitratos y nitritos utilizando
catalizadores estructurados”**

Por: Ing. Qco. Gustavo Mendow

**Director: Dr. Carlos Querini
Co-director: Dr. Eduardo Miró.**

2011

***A mis Viejos, por estar siempre,
y acompañarme en todo.***

***A Natis, amor de mi vida,
gracias por dejarme estar y aguantarme
incondicionalmente.***

“Todos somos muy ignorantes. Lo que ocurre es que no todos ignoramos las mismas cosas.”

Albert Einstein

Este trabajo de tesis ha sido realizado con la ayuda y el aporte de distintas personas a las que quiero agradecerles especialmente:

A mis directores, "Q" Querini y al "Cabe" Miró, por abrirme las puertas y darme la oportunidad de ser parte del grupo de trabajo. Por brindarme su apoyo a lo largo de todo este camino recorrido y por hacerme llegar sus ideas y conocimientos.

A la Dra. Albana Marchesini, por haberme facilitado gran cantidad de información y facilitar mis primeros pasos en el mundo de los nitratos.

A mis pasantes, César "la máquina" Grosso y "Norber" Martínez, por su gran aporte en la realización de muchas de las experiencias mostradas en esta tesis.

A mis compañeros del LAB. 60, por hacer agradable cada día de trabajo y por todos los buenos momentos compartidos.

Índice



RESUMEN.....	7
CAPITULO I.....	11
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	11
INTRODUCCIÓN.....	11
1. Características fisicoquímicas de nitratos y nitritos.....	13
2. Contaminación con Nitratos en Argentina y en el Mundo.....	15
3. Consecuencias de la ingesta de nitratos o nitritos.....	16
4. Tecnologías de eliminación de nitratos y nitritos.....	18
4.1. Intercambio Iónico.....	18
4.2. Ósmosis Inversa.....	23
4.3. Desnitrificación Biológica.....	27
4.4. Electrodialisis.....	29
4.5. Eliminación Catalítica de Nitratos.....	30
REDUCCIÓN CATALÍTICA DE NITRATOS.....	33
5. Soportes Evaluados.....	33
6. Mecanismos de reacción y estudios cinéticos.....	39
7. Metales, promotores, y métodos de preparación.....	45
8. Condiciones de reacción, agentes reductores, temperaturas, agentes acidificantes, agua real.....	47
9. Reactores Catalíticos.....	49
9.1. Reactores Batch.....	49
9.2. Reactor Batch de Alta Presión.....	49
9.3. Reactor de Lecho Fijo.....	50
9.4. Reactor Continuo Agitado.....	53
9.5. Reactores de Membrana.....	54
9.6. Reactores Electrocatalíticos.....	55
9.7. Reactores Fotocatalíticos.....	56
10. Eliminación de Nitritos.....	57
OBJETIVOS.....	58
BIBLIOGRAFIA.....	59
CAPÍTULO II.....	66
MATERIALES Y MÉTODOS.....	66
INTRODUCCIÓN.....	66
1. Preparación de los Catalizadores.....	67
1.1. Catalizadores Monometálicos.....	67

1.1.1. Soportes Inorgánicos (SiO ₂).....	67
1.1.2. Soportes Poliméricos (Resina WA30).....	68
1.2. Catalizadores bimetálicos.....	68
1.2.1. Soportes Inorgánicos (SiO ₂ – Al ₂ O ₃).....	68
1.2.2. Soportes Poliméricos (Resina WA30).....	69
2. Evaluación Catalítica.....	69
2.1. Reactor de Lecho Fijo con Burbujeo de H ₂	70
2.2. Reactor Batch.....	71
3. Análisis de las muestras.....	71
3.1. Nitritos - Método Colorimétrico de Griess.....	71
3.2. Nitratos - Método reducción con columna de Cd + Método Colorimétrico de Griess.....	72
3.3. Amonio – Método Berthelot modificado.....	73
3.4. Sulfatos – Determinación por turbidimetría.....	74
3.5. Carbonatos y Bicarbonatos.....	75
3.6. Cloruros.....	75
4. Determinación de isoterms de adsorción.....	76
5. Estudios cinéticos del proceso de adsorción.	76
6. Determinación de las curvas de quiebre o breakthrough.....	77
7. Caracterización de los catalizadores.....	77
7.1. Reducción a Temperatura programada (TPR).....	77
7.2. Quimisorción dinámica de CO.....	78
7.3. Espectroscopía Infrarroja (FTIR).....	79
7.4. Difracción de rayos X (DRX).....	79
7.5. Espectroscopía fotoeléctrica de rayos X (XPS).....	80
7.6. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	80
7.7. Microscopía electrónica de barrido (SEM) – Análisis químico Elemental por rayos X con sonda de electrones (EPMA).....	81
BIBLIOGRAFIA.....	83

CAPÍTULO III.....85

ELIMINACIÓN CATALÍTICA DE NITRITOS.....85

INTRODUCCIÓN.....	85
CATALIZADORES DE Pd/SiO ₂	87
1. Evaluación en reactor batch.....	87
2. Evaluación en reactor de lecho fijo.....	88
2.1. Saturación de la alimentación con H ₂	89
2.2. Estudio de las variables de proceso.....	91
2.2.1. Variación del flujo de hidrógeno.....	91
2.2.2. Variación del flujo de agua.....	93
2.2.3. Variación del pH de alimentación.....	94
2.2.4. Efecto de los iones competidores.....	97
3. Caracterización del catalizador.....	103
3.1. Difracción de Rayos X (DRX).....	103
3.2. Quimisorción de monóxido de carbono.....	104
3.3. Reducción a temperatura programada.....	105
CATALIZADORES Pd/Resina WA30.....	106
4. Reacción + Intercambio.....	106
4.1. Efecto de las variables de reacción.....	106

4.2. Efecto del agente acidificante.....	112
4.3. Efecto de los iones competidores.....	113
5. Intercambio – Regeneración (IR).....	116
5.1. Agua sin iones competidores (Agua ideal).....	116
5.2. Agua con iones competidores (Agua sintética).....	120
6. Intercambio – Reacción – Regeneración (IRR).....	121
6.1. Agua sin iones competidores.....	122
6.2. Agua con iones competidores.....	123
7. Estudio del Intercambio Iónico.....	124
7.1. Curvas de quiebre o Breakthrough.....	124
7.2. Estudios cinéticos del proceso de adsorción.....	127
7.2.1. Efecto del diámetro de partícula.....	127
7.2.2. Efecto de la temperatura.....	128
7.2.3. Efecto de los iones competidores.....	129
7.2.4. Determinación de parámetros cinéticos.....	130
7.3. Isotermas de adsorción.....	134
8. Caracterización del catalizador Pd(2%)/WA30.....	139
8.1. Microscopía óptica.....	139
8.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM) - Análisis químico elemental por Rayos X de sonda de electrones (EPMA).....	143
8.3. Quimisorción de monóxido de carbono.....	146
8.4. Difracción de rayos X (DRX).....	147
CONCLUSIONES.....	148
BIBLIOGRAFIA.....	151

CAPÍTULO IV154

ELIMINACIÓN DE NITRATOS: SOPORTES INORGÁNICOS.....154

INTRODUCCIÓN.....	154
CATALIZADOR Pd-In(1:0,25%)/SiO ₂	155
1. Evaluación en reactor de lecho fijo: Agua desionizada.....	155
2. Evaluación en reactor batch: Agua desionizada.....	161
3. Evaluación en reactor de lecho fijo: Agua “sintética”.....	164
4. Evaluación en reactor de lecho fijo: Agua “real” de pozo.....	169
5. Caracterización de los catalizadores.....	171
5.1. Reducción a temperatura programada (TPR).....	172
5.2. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	173
5.3. Difracción de Rayos X (DRX).....	174
5.4. Quimisorción de monóxido de carbono.....	175
CATALIZADOR Pd-In(1:0,25%)/Al ₂ O ₃	176
6. Evaluación en reactor de lecho fijo: Agua desionizada.....	176
7. Evaluación en reactor batch: Agua desionizada.....	180
8. Evaluación en reactor de lecho fijo: Agua “sintética”.....	183
9. Evaluación en reactor de lecho fijo: Agua “real” de pozo.....	189
10. Caracterización de los catalizadores.....	192
10.1. Reducción a temperatura programada (TPR).....	192
10.2. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	193
10.3. Difracción de Rayos X (DRX).....	195
10.4. Quimisorción de monóxido de carbono.....	196
CONCLUSIONES.....	197

BIBLIOGRAFIA.....	199
CAPÍTULO V.....	202
ELIMINACIÓN DE NITRATOS: RESINAS CATALÍTICAS.....	202
INTRODUCCIÓN.....	202
CATALIZADOR Pd-Cu/WA30.....	204
1. <i>Reacción + Intercambio</i>	204
1.1. <i>Efecto de las variables de reacción</i>	204
1.2. <i>Efecto del agente acidificante</i>	209
1.3. <i>Reacción + Intercambio vs. Intercambio</i>	210
1.4. <i>Efecto de los iones competidores</i>	212
2. <i>Intercambio – Regeneración (IR)</i>	215
3. <i>Intercambio – Reacción – Regeneración (IRR)</i>	220
3.1. <i>Agua sin iones competidores</i>	220
3.2. <i>Agua con iones competidores</i>	222
4. <i>Mecanismo de Regeneración</i>	223
5. <i>Calidad del agua tratada y % reaccionado</i>	224
CATALIZADOR Pd-In/WA30.....	228
6. <i>Reacción + Intercambio</i>	228
7. <i>Intercambio – Regeneración (IR)</i>	230
8. <i>Estudio del Intercambio Iónico</i>	233
8.1. <i>Curvas de quiebre o Breakthrough</i>	233
8.2. <i>Estudios cinéticos del proceso de adsorción</i>	236
8.2.1. <i>Efecto del diámetro de partícula</i>	236
8.2.2. <i>Efecto de la temperatura</i>	237
8.2.3. <i>Efecto de los iones competidores</i>	238
8.2.4. <i>Determinación de parámetros cinéticos</i>	240
8.3. <i>Isotermas de adsorción</i>	242
9. <i>Caracterización de los catalizadores</i>	246
9.1. <i>Microscopía óptica</i>	246
9.2. <i>Microscopía electrónica de barrido (SEM) - Análisis químico elemental por Rayos X de sonda de electrones (EPMA)</i>	248
9.3. <i>Microscopía electrónica de transmisión (TEM)</i>	252
9.4. <i>Quimisorción de monóxido de carbono</i>	254
9.5. <i>Difracción de rayos X (DRX)</i>	254
CONCLUSIONES.....	256
BIBLIOGRAFIA.....	258
CAPÍTULO VI.....	261
APLICACIONES: PLANTA PILOTO.....	261
INTRODUCCIÓN.....	261
1. <i>Proceso Intercambio – Regeneración en equipo piloto para eliminación de nitritos</i>	262
2. <i>Proceso Intercambio – Regeneración en equipo piloto para eliminación de nitratos</i>	270
CONCLUSIONES.....	276
CAPÍTULO VII.....	279
CONCLUSIONES GENERALES.....	279

Resumen



El incremento en la concentración de nitratos en aguas subterráneas, debido a la creciente utilización de fertilizantes y a la descarga de aguas residuales industriales o domésticas, ha motivado en los últimos años, numerosas investigaciones en busca de catalizadores que presenten una buena performance en la hidrogenación en fase líquida de nitratos.

En esta tesis se estudia el desarrollo de catalizadores bimetálicos soportados y su utilización en novedosos procesos catalíticos, para la eliminación de nitratos y nitritos presentes en agua.

Se evalúan catalizadores monometálicos de paladio soportados sobre sílice o resina aniónica macroporosa para eliminación de nitritos. Se estudian además catalizadores bimetálicos de Pd-In soportados sobre sílice o alúmina, y Pd-In o Pd-Cu soportados sobre resina para ser utilizados en reducción de nitratos. La mayor parte de los estudios catalíticos se llevan a cabo en reactor de lecho fijo con burbujeo de H_2 . Se evalúan diferentes condiciones de operación, como pH de ingreso del agua, flujo de agua, flujo de hidrógeno y efecto de iones competidores.

Se presenta el desarrollo de dos novedosos procesos de purificación, denominados Intercambio – Reacción e Intercambio – Reacción – Regeneración. Estos métodos son evaluados utilizando catalizadores de Pd para eliminación de nitritos, y de Pd-Cu o Pd-In para eliminación de nitratos soportados sobre una resina aniónica macroporosa.

La evaluación catalítica se llevó a cabo utilizando en primera instancia agua desionizada conteniendo únicamente nitratos o nitritos. En segunda instancia, las mismas experiencias se llevaron a cabo utilizando agua “sintética”, conteniendo iones habitualmente presentes en agua, como ser cloruros, bicarbonatos y sulfatos. Finalmente, en algunos casos, se evalúa la performance de los catalizadores utilizando agua “real” extraída de pozo.

Las propiedades físicas y químicas de los catalizadores fueron determinadas mediante el empleo de diversas metodologías de caracterización como ser: TPR, DRX, XPS, SEM, EPMA y TEM. En el caso de las resinas, se determinaron las isotermas de adsorción, curvas de quiebre y los parámetros cinéticos de adsorción.

Los catalizadores de Pd-In soportados sobre alúmina y sílice no mostraron comportamientos satisfactorios para ser utilizados en el proceso de eliminación catalítica de nitratos. Por el contrario, el Pd/SiO₂ mostró una muy buena performance en eliminación de nitritos.

Los procesos desarrollados, denominados Intercambio – Regeneración e Intercambio – Reacción - Regeneración, utilizando catalizadores de Pd, Pd-Cu y Pd-In soportados sobre una resina aniónica de intercambio, mostraron resultados excelentes tanto en el tratamiento de aguas contaminadas con nitratos como con nitritos, aún en presencia de iones competidores. En ambos procesos se logró eliminar el 100 % de los iones nitratos o nitritos presentes en el lecho catalítico al inicio de la regeneración. En todos los casos el agua potabilizada, cumple con las normas nacionales e internacionales de calidad.

Finalmente, se determinó que es posible aumentar la escala del reactor en 100 veces sin modificar la performance del proceso Intercambio – Regeneración, durante la eliminación de nitratos o nitritos utilizando catalizadores Pd-In o Pd respectivamente, soportados sobre resinas de intercambio.

Es de destacar que el estudio básico realizado para comprender el funcionamiento de estos catalizadores, combinando datos de reacción, caracterización, cinética y adsorción,

permitió ajustar y desarrollar procesos que pueden ser implementados a escala, para solucionar un problema social de importancia. De hecho, se ha construido una planta piloto que se encuentra en operación, como paso intermedio para el escalado de las tecnologías desarrolladas en esta tesis.

CAPITULO I

Revisión Bibliográfica



Capítulo I

Revisión Bibliográfica



Introducción

En muchas partes del mundo se viene observando desde hace ya varios años, el incremento de la contaminación con nitratos y nitritos de aguas subterráneas y superficiales, las que constituyen el principal recurso de agua potable del planeta [1].

Existen una gran cantidad de fuentes generadoras de nitratos. Entre ellas se pueden destacar los fertilizantes a base de nitrógeno, la disposición de excretas animales, descargas de aguas servidas domésticas e industriales, cámaras sépticas, el uso de aditivos alimentarios (fundamentalmente en las industrias cárneas) y pesticidas [2][3][4][5][6]. A continuación se discuten brevemente algunas de ellas:

 **Fertilizantes a base de nitrógeno.** El nitrógeno es un elemento esencial para las plantas que lo requieren para la síntesis de proteínas. Cuando no hay rotación de cultivos ni poli-cultivos, el nitrógeno disponible en los suelos se reduce continuamente, por lo que es necesario reponerlo mediante fertilizantes sintéticos. El uso de estos fertilizantes ha aumentado notoriamente en los últimos años y, en los

países desarrollados, se llegan a aplicar hasta 550 kg/ha de suelo cultivable por año [7]. En la Figura 1 se puede ver la evolución mundial del uso de fertilizantes entre los años 1960 y 2004.

En las zonas agrícolas, los fertilizantes nitrogenados son la fuente principal de contaminación con nitratos de los acuíferos poco profundos, de los cuales proviene la mayoría del agua de consumo de las poblaciones rurales.

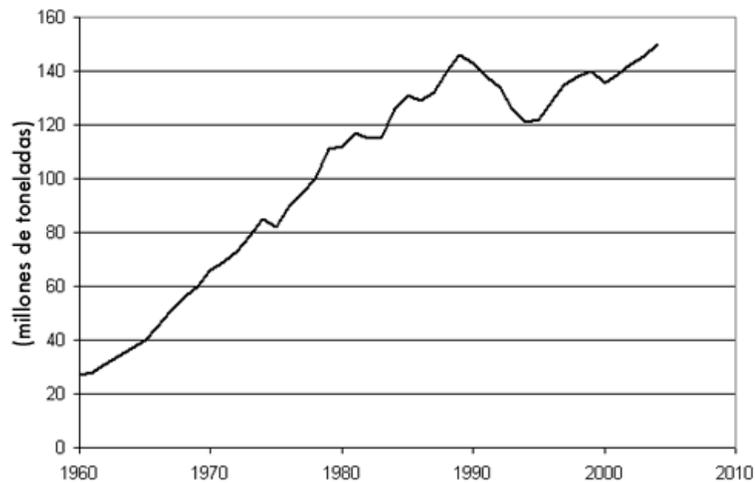


Figura 1: Evolución del uso mundial de fertilizantes entre 1960 y 2004.

Fuente: [8]

 **Disposición de excretas.** Otra fuente importante de contaminación por nitratos son las excretas de los animales, por ejemplo, un novillo de 450 kg excreta alrededor de 43 kg de nitrógeno/año [6], en consecuencia, la cría intensiva de animales de cualquier tipo (bovinos, porcinos, aves) es una fuente importante de nitrógeno, la mayoría del cual eventualmente se transformará en nitratos, que pasarán a las aguas superficiales y profundas de la zona.

 **Disposición de aguas servidas domésticas e industriales.** Las descargas de desechos municipales e industriales son fuentes concentradas de compuestos nitrogenados y, en los países en desarrollo, en su mayoría se depositan directamente en las aguas superficiales, las cuales pueden tener concentraciones elevadas de

estos compuestos, aún después de ser tratadas, pues el tratamiento secundario logra eliminar solamente el 20 % del nitrógeno presente.

Considerando que la cantidad de nitrógeno en las excretas humanas se calcula en unos 5 kg/persona/año, se puede comprender fácilmente la grave alteración del ciclo del nitrógeno que se genera en las zonas a las que llegan las aguas residuales de las grandes ciudades, en particular, el aumento en la concentración de nitratos en los suelos y aguas de dichas zonas.

El contenido de nitrógeno en los desechos industriales depende del producto y del proceso. Generalmente, las industrias de elaboración de alimentos, las refinerías y la industria petroquímica son las fuentes más importantes de contaminación ambiental con nitrógeno, la que necesariamente influirá sobre el ciclo de este elemento y sobre la presencia ambiental de nitratos y nitritos.

 **Uso de aditivos alimentarios.** La sal común (NaCl) mezclada con nitrato de potasio se ha empleado desde épocas remotas para la conservación de carnes, lo cual se debe a la acción antimicrobiana del ión nitrito. El uso de nitratos (como fuente de nitritos) y directamente de nitritos, es frecuente en la elaboración (curado) de derivados de la carne, como tocino, salchichas, chorizos y otros embutidos, que deben almacenarse por largo tiempo, y en la conservación de pescado en algunos países. Su objetivo es evitar el desarrollo de *Clostridium botulinum* y otras bacterias [9]. Al mismo tiempo, estos aditivos mantienen y aumentan el color y sabor característicos de la carne, por formación de pigmentos rosados y desnaturalización de las proteínas [10], mientras que su acción antioxidante retarda el enranciamiento. Para lograr una estabilidad y presentación comercial aceptables de ciertos productos cárnicos, se requiere aplicar aproximadamente 50 mg de nitrito/kg de alimento [6].

1. CARACTERÍSTICAS FISICOQUÍMICAS DE NITRATOS Y NITRITOS.

Los organismos superiores, incluyendo al hombre, no son capaces de aprovechar

directamente el nitrógeno del aire, que es esencial para la vida, y requieren de la intervención de microorganismos fijadores de nitrógeno, que lo pueden captar de la atmósfera y combinarlo enzimáticamente, para formar compuestos orgánicos.

En general, los nitratos (sales de ácido nítrico, HNO_3) son muy solubles en agua debido a la polaridad del ión; la estructura de éste es plana y de alta estabilidad, con el nitrógeno en el centro y los oxígenos en las esquinas de un triángulo equilátero y, en ella, cada uno de los enlaces N-O es un híbrido de un enlace sencillo y uno doble. Esta es la forma del nitrógeno más estable termodinámicamente en presencia de oxígeno, por lo que, en los sistemas acuáticos y terrestres, los materiales nitrogenados tienden a transformarse en nitratos [6].

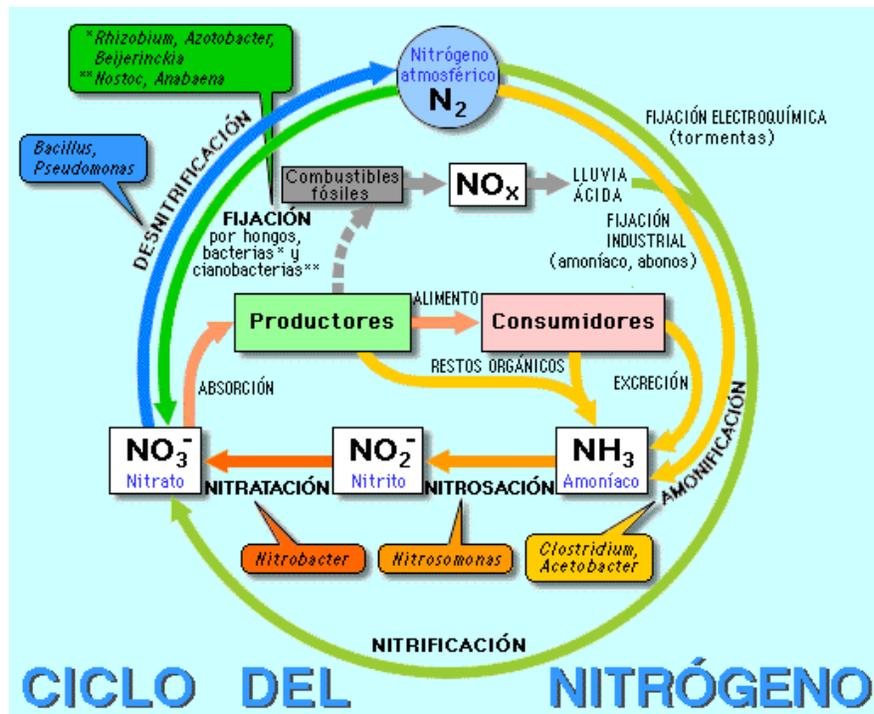


Figura 2: Ciclo del nitrógeno. Fuente: [11]

Los nitritos (sales del ácido nitroso, HNO_2) son solubles en agua y, por lo general, más estables que el ácido del que provienen. Se forman naturalmente a partir de los nitratos, ya sea por oxidación bacteriana incompleta del nitrógeno en los sistemas acuáticos y terrestres

o por reducción bacteriana.

El ión nitrito es menos estable que el ión nitrato, es muy reactivo y puede actuar como agente oxidante y reductor, por lo que sólo se encuentra en cantidades apreciables en condiciones de baja oxigenación. Esta es la causa de que los nitritos se transformen rápidamente para dar nitratos, y de que, en general, estos últimos predominen en aguas, tanto, superficiales como subterráneas.

2. CONTAMINACIÓN CON NITRATOS EN ARGENTINA Y EN EL MUNDO.

En 1998 la *European Environmental Agency* expresó su preocupación por este tema [12] revelando que el 87 % de las aguas subterráneas de las zonas agrícolas de la Unión Europea contienen en promedio 25 ppm de nitratos y que, aproximadamente el 20 % exceden el límite legal de 50 ppm. Mientras que en Estados Unidos un estudio realizado por la *United States Environmental Protection Agency* (USEPA) reveló en 1992 que tres millones de personas, incluidos 43.500 bebés, bebieron agua “potable” con nitratos en concentraciones superiores a 45 mgNO₃⁻/L. [3]. Es importante destacar que, aunque el agente responsable de esta enfermedad son los nitritos, debido a que éstos se forman naturalmente a partir de nitratos, un factor determinante en la incidencia de las enfermedades causadas por los nitritos, es la concentración de nitratos en el agua y en los alimentos. Para dar una idea de la gravedad y magnitud potencial de este problema, basta mencionar que los datos obtenidos a través del *Global Environmental Monitoring System (GEMS)* indican que el 10 % de los ríos que se estudiaron en todo el mundo tienen concentraciones de nitratos en exceso del límite permisible que recomienda la Organización Mundial de la Salud. Los estudios del *GEMS* también revelaron que, en Europa, el 5 % de los ríos tienen concentraciones de nitratos hasta 45 veces superiores a la concentración natural.

En España, una de las localidades más afectadas es la Comunidad Valenciana ya que el 60% de la población se abastece de agua subterránea. Un estudio de la *Chancillería de Medio Ambiente* mostró que más de 750.000 habitantes se abastecían de agua potable con contenidos en nitrato superiores a los recomendados [13].

Específicamente en nuestro país se han registrado innumerable cantidad de casos de concentraciones de nitratos superiores a 45 mg/l. Ejemplos de ellos son el Acuífero Puelche que presenta una acentuada contaminación con NO_3^- , del tipo difuso, en los ámbitos urbanos (La Plata y localidades vecinas), y de tipo puntual en regiones rurales. Otra localidad afectada, es la ciudad de Campana, ya que un amplio muestreo del agua de red de esa ciudad, en donde se tomaron 15 muestras, refleja que más del 70% de las mismas contenían NO_3^- en concentraciones mayores a 45 mg/L. En la provincia de Buenos Aires se presentan problemas de nitratos en los servicios de agua potable, en partidos como Junín, Tornquist, Lincoln y Lomas de Zamora.

En la ciudad de Santa Fe, un análisis del agua potable de red realizado por el Centro Regional de Investigación y Desarrollo de Santa Fe (CERIDE), en algunos puntos de la ciudad, los niveles de nitratos ascienden a 93,5 mg/L, cuando el máximo permitido no debe exceder los 45 mg/L.

Los límites admisibles para nitratos, nitritos y amonio en agua en Argentina fueron fijados por el Código Alimentario Argentino (CAA) [14] en 45 mgNO_3^-/L , 0,1 mgNO_2^-/L y 0,2 mgNH_4^+/L respectivamente. La Comunidad Europea [15] , fijó límites similares en 50 mgNO_3^-/L , 0,1 mgNO_2^-/L y 0,5 mgNH_4^+/L mientras que la Organización Mundial de la Salud [16] lo hizo en 50 mgNO_3^-/L , 3 mgNO_2^-/L y 0,5 mgNH_4^+/L .

3. CONSECUENCIAS DE LA INGESTA DE NITRATOS O NITRITOS.

Los nitratos pueden causar una gran cantidad de problemas de salud. En la Figura 3 se puede observar el ciclo de nitratos en el cuerpo humano. Normalmente, una vez ingeridos, son eliminados a través de los riñones antes de ser convertidos en nitritos [17], pero se ha reportado que altos consumos de aguas con estos compuestos en mujeres embarazadas puede causar aborto espontáneo o defectos de nacimiento, como ser defectos en el tubo neural [18][19].



Figura 3: Esquema del ciclo de los nitratos en el cuerpo humano.

En adultos con acidez estomacal reducida o deficiente en la enzima *methemoglobin reductasa*, el consumo de grandes cantidades de aguas con nitratos puede causar dolor abdominal, diarrea, vómitos, diabetes, hipertensión, infecciones respiratorias, y cambios en el sistema inmunológico [20][21].

Los iones nitrato son convertidos a nitrito a través de reducción microbiana. La reacción entre estos nitritos y aminos secundarias o terciarias en medio ácido (estómago humano) puede resultar en la formación de compuestos N-nitrosos, los cuales son conocidos por ser mutagénicos, teratogénicos (que genera malformaciones) y cancerogénicos [19][22][23]. Estos compuestos N-nitrosos pueden causar específicamente cáncer de estómago o vejiga.

Sin embargo, el mayor riesgo que presenta la presencia de nitratos en agua potable está asociado a que estos causan meta hemoglobinemia, que es un desorden potencialmente fatal en bebés con menos de seis meses de edad. La meta hemoglobina es una forma de hemoglobina que no se puede enlazar al oxígeno. La presencia de nitritos provoca que la hemoglobina sea transformada en meta hemoglobina a través de la oxidación del ion Fe^{+2} presente en la hemoglobina, a Fe^{+3} [17][24][25]. Sin embargo, no es posible establecer con exactitud un límite seguro de concentración de nitratos a ser consumido por bebés. Por otro lado, se ha reportado que muchos casos de meta hemoglobinemia en bebés puede ser

causada por sobreproducción de óxido nítrico debido a infecciones gastrointestinales e inflamaciones y no por el consumo de aguas contaminadas con nitrato. Es por esto que algunos investigadores han sugerido el incremento de los niveles actuales permitidos de nitratos presentes en agua [19][26].

4. TECNOLOGÍAS DE ELIMINACIÓN DE NITRATOS Y NITRITOS.

Cuando los límites de nitratos o nitritos especificados por los organismos nacionales o internacionales son superados, el agua debe ser tratada para que cumpla con las concentraciones de nitrato estipuladas. Resulta imposible eliminar iones nitrato a través de tratamientos convencionales de potabilización de aguas como ser floculación y filtración debido a la alta estabilidad y solubilidad de estos aniones. Sin embargo, se han desarrollado una gran variedad de tecnologías como ser, intercambio iónico, desnitrificación biológica, ósmosis inversa, electrodiálisis y eliminación catalítica [1] de las cuales, solo las cuatro primeras han sido aplicadas en gran escala. La Organización Mundial de la Salud recomienda a la desnitrificación biológica y al intercambio iónico como los métodos más apropiados desarrollados hasta el momento para remoción de nitratos de agua para consumo humano [27].

Cada una de estas tecnologías presenta ciertas ventajas y desventajas y la factibilidad de utilizarlas dependerá de una gran cantidad de factores como ser, costos, calidad del agua a obtener, calidad del agua a tratar, efluentes generados, y fundamentalmente, requerimientos de post-tratamiento. A continuación se detallarán cada uno de estos procesos.

4.1. Intercambio Iónico.

El intercambio iónico es un proceso químico reversible en el cual los iones que se encuentran en un medio sólido permanente e insoluble (resina de intercambio) son intercambiados con otros iones que se encuentran en una solución acuosa. La dirección del intercambio dependerá de la selectividad de atracción de la resina de intercambio y de la

concentración de los iones en la solución. Existen dos tipos de resinas de intercambio: catiónicas y aniónicas. Las primeras son utilizadas generalmente en el ablandamiento de aguas aprovechando su capacidad de intercambiar cationes. En este proceso de ablandamiento se intercambian iones Ca^{+2} y Mg^{+2} en solución por iones Na^{+} que se encuentran presentes en la resina fresca.

Las resinas de intercambio sintéticas están comúnmente constituidas por una estructura polimérica reticulada que contienen grupos funcionales intercambiables. Las resinas catiónicas ácidas fuertes y débiles son dos tipos muy comunes de resinas que pueden intercambiar cationes. Por otro lado, las resinas aniónicas básicas fuertes y débiles son las utilizadas para remover aniones de soluciones acuosas, como por ejemplo los iones nitrato, nitrito, sulfato, bicarbonato y cloruro.

Un ejemplo de este tipo de plantas se puede encontrar en la ciudad de McFarland, California, USA. Esta planta procesa 44 L/s de agua utilizando una resina selectiva a nitratos (A-101-D, Duolite, Rohm and Hass) que al saturarse, es regenerada parcialmente con una solución de NaCl. Finalmente los efluentes generados (solución concentrada de NaCl y NO_3^-) son eliminados en una planta de tratamiento. Aquí se puede ver claramente que las ventajas que presenta este proceso es que resulta muy eficiente para la potabilización de agua ya que únicamente se hace circular el agua a través de una columna que contiene resina de intercambio y el agua sale sin nitratos, mientras que su desventaja principal radica en el tratamiento de los efluentes, lo que encarece el proceso. En esta planta el agua ingresa con 71 mg NO_3^-/L y salen de la misma con 11,5 mg NO_3^-/L . Posteriormente se realiza un mezclado de 70 % de agua tratada y 30 % de agua no tratada.

Existen una serie de factores que alteran la eficiencia de la remoción de nitratos a través de resinas de intercambio. Estos factores pueden ser clasificados en cuatro grandes grupos: condiciones de operación, características del agua de alimentación, tipo de resina y finalmente regeneración y tratamiento de efluentes.

Los parámetros o condiciones de operación como ser flujo de agua, tiempo de

contacto, volumen de resina, tamaño del lecho y pérdida de carga son factores que influyen la eficiencia de remoción de nitratos y deberán ser tenidos muy en cuenta al diseñar un sistema de intercambio iónico. Una de las variables más importantes a determinar es el tiempo de contacto, ya que cuanto mayor sea el mismo, mayor eficiencia de remoción se obtendrá. Una forma de aumentar este tiempo, es disminuir el flujo de agua o aumentar el volumen del lecho de resina. El primero, presenta la desventaja de que el agua tratada para un tiempo determinado será menor mientras que aumentar el volumen de resina resulta más costoso.

En relación a las características del agua de alimentación se puede decir que esta altera notablemente la performance de las resinas de intercambio. En general, un alto contenido de sólidos disueltos disminuye la capacidad de intercambio de la resina [28][29][30]. En lo que refiere a la selectividad de la resina, hay que asumir siempre que existirán iones competidores que afectarán significativamente la capacidad de intercambio de la resina. En muchos casos, un pre-tratamiento del agua de alimentación para eliminar estos iones competidores, deberá ser tenido en cuenta.

Korngold et al. realizaron experiencias con diferentes concentraciones de nitrato en la alimentación. Observaron, que lógicamente, la resina de intercambio se satura más rápido cuanto mayor es la concentración de alimentación [28]. *Dore et al.* indicaron que la capacidad de intercambio de una resina Amberlite IRA 400 disminuyó notablemente en presencia de altas concentraciones de sulfato [31]. Por otro lado, *de Heredia et al.* [32] concluyeron que para una resina Amberlite IRN-78 la capacidad de intercambio disminuye en presencia de altas concentraciones de iones cloruro.

El efecto de la presencia de sílice y hierro en el agua de alimentación fue estudiado por *Buelow et al.* [29], quienes observaron que cuando la concentración de sílice es de 20 mg/L se reduce la capacidad de remoción de nitratos de la resina, y que además estos silicatos no son eliminados completamente en el proceso de regeneración con NaCl. También observaron que la presencia de 0.07 mg/L de hierro disminuye la capacidad de intercambio de nitratos debido al ensuciamiento que provoca la precipitación de estos compuestos, y que

al igual que sucede con la sílice, estos compuestos de hierro no pudieron ser completamente eliminados en la regeneración con NaCl. Concluyeron además que cuando la concentración de hierro disminuyó a valores menores a 0.02 mg/L este efecto de ensuciamiento no es observado. Finalmente sugirieron un ablandamiento con cal como un pre-tratamiento efectivo para reducir la concentración de hierro.

En lo que refiere a la selección de la resina, elegir la apropiada es una de las claves para tener éxito al diseñar un sistema de intercambio iónico. *Helfferich et al.* [33] determinaron que las resinas que presentan un menor tamaño de partícula presentan una mayor capacidad de remoción de nitratos. Sin embargo, esto puede causar una alta pérdida de carga o incluso, taponamiento de la columna de intercambio.

En párrafos anteriores se mencionó que la capacidad de intercambio de nitratos se ve afectada por la presencia de altas concentraciones de sulfato, debido a la adsorción preferencial que presentan los mismos. Como solución a este problema, las resinas con mayor selectividad a nitratos que a sulfatos han sido desarrolladas, cambiando las características de la matriz y grupos funcionales. Estas resinas comúnmente son denominadas resinas nitrato-selectivas [1]. Obviamente este tipo de sólidos serán los más convenientes para realizar un tratamiento de aguas contaminadas con nitrato.

Por último, el cuarto factor que altera la eficiencia de remoción de nitratos es la regeneración de la resina y la disposición del efluente generado. La regeneración es una operación periódica que se le realiza a la resina de intercambio saturada para que esta vuelva a su forma original. La regeneración es la reacción inversa a la de remoción de iones del agua. Por ejemplo las resinas aniónicas fuertes, que son las más utilizadas para la eliminación de nitratos, son regeneradas con una solución concentrada de NaCl. De esta manera los iones nitrato, intercambiados durante el proceso de purificación de agua son eliminados o eluidos de la resina, utilizando un elevado exceso de iones cloruro. De este modo la resina queda nuevamente saturada en iones cloruro y puede ser utilizada nuevamente para remover nitratos. Este tipo de procesos de remoción de nitratos a través de resinas de intercambio, consta siempre de más de una columna. Cuando la resina se

satura y debe ser regenerada, comienza a utilizarse otra columna que contiene la resina fresca (regenerada) [34].

Una de las principales desventajas del proceso de remoción de nitratos a gran escala son los costos asociados a la preparación de esta solución concentrada de NaCl y la disposición del efluente rico en nitratos [1]. *Kim y Benjamin* [35] desarrollaron un método de regeneración en el cual los sulfatos son separados de los otros iones de la salmuera por precipitación de los mismos en forma de BaSO₄ o CaSO₄. Esta operación permite que la solución concentrada de NaCl sea utilizada más de una vez y de este modo se disminuyan significativamente los costos relacionados con la regeneración.

La disposición de esta solución de regeneración es la segunda gran desventaja que presenta el proceso de intercambio iónico. Este factor resulta crítico al diseñar una planta de este tipo [1].

Darbi et al. [30] realizaron un estudio en el cual compararon las tecnologías de desnitrificación biológica, intercambio iónico y ósmosis inversa como metodología para purificación de aguas contaminadas con nitratos. Concluyeron que aunque el intercambio iónico es la tecnología más ventajosa, la cantidad de solución de NaCl utilizada para regenerar la resina deberá ser optimizada cuidadosamente para disminuir los problemas de efluentes.

En la Tabla 1 se enumeran una serie de plantas que funcionan con tecnología de intercambio iónico.

Lugar	Año Instalación	Flujo (L/s)	Referencia
USA	2003	120	[36]
USA	2002	63	[37]
USA	2003	63	[37]
USA	2002	157	[37]

USA

1990

63

[38]

Tabla 1: Detalle de plantas de eliminación de nitratos que utilizan la tecnología de intercambio iónico.

4.2. Ósmosis Inversa.

Otro tipo de tecnología utilizada comúnmente para la remoción de nitratos de agua destinada a consumo es la ósmosis inversa, que es un proceso de separación en el cual el agua alimentada al sistema (contaminada con nitratos) pasa a través de una membrana semipermeable donde la fuerza impulsora es una diferencia de presión inducida entre ambos lados de dicha membrana. En este proceso, la solución concentrada contiene sustancias que no pasan a través de la membrana semipermeable. A esta fracción de agua se la denomina rechazo o concentrado [39]. La principal aplicación de la ósmosis inversa es la desalinización de agua de mar o de aguas altamente salinas.

Las membranas de separación utilizadas en ósmosis inversa son generalmente sintéticas. La capacidad de separación del proceso es altamente dependiente de las propiedades físicas y químicas de dicha membrana [39]. Estas membranas deberán estar constituidas por materiales permeables pero no porosos. Los materiales típicos utilizados para membranas de ósmosis inversa son acetato de celulosa y poliamidas [40]. Las membranas de poliamida son conocidas por ser más efectivas que las de acetato de celulosa para remoción de nitratos ya que se han informado valores de eliminación del orden del 97 % [1][40][41].

Debido a que esta tecnología es capaz de remover contaminantes inorgánicos y orgánicos, es una alternativa muy viable en los casos en que el agua a tratar tiene altos contenidos de sólidos totales disueltos, dureza (alto contenido de Ca^{+2} y Mg^{+2}) y compuestos orgánicos, además de nitratos [30][41].

En la actualidad existen una gran cantidad de plantas que utilizan esta tecnología para

eliminar nitratos de corrientes acuosas destinadas a consumo humano. En la Tabla 2 se enumeran algunas plantas en funcionamiento. El porcentaje recuperado se define como [39]:

$$\% \text{ Recuperado} = (Q_p/Q_f) \cdot 100$$

Donde:

Q_p = Flujo o volumen de agua tratada.

Q_f = Flujo o volumen de agua alimentada

Lugar	Remoción de nitratos (%)	Recuperado (%)	Flujo (L/s)	Referencia
Yemen	80	75 – 90	2.0	[42]
Francia	52	75 – 90	1.4	[42]
Estados Unidos	97	80	174	[41]
Sudáfrica	97	50	0.6	[43]
Italia (13 plantas)	95 – 98	77 - 88	2 - 16	[44]

Tabla 2: Detalle de plantas de eliminación de nitratos que utilizan la tecnología de ósmosis inversa.

En un estudio realizado por *Darbi et al.* [30] se compararon las tecnologías de eliminación de nitratos de agua contaminada de la ciudad de Winnipeg, Canadá. Reportaron que por medio de la ósmosis inversa se obtuvo un 85 % de remoción de nitratos del agua, mientras que utilizando las tecnologías de intercambio iónico y desnitrificación biológica se observaron valores de 90 y 96 % respectivamente. Finalmente estos autores encontraron que las tecnologías de ósmosis inversa e intercambio iónico resultaban inaceptables para el proyecto en cuestión debido a los problemas que traían los efluentes generados.

En un sistema de ósmosis inversa es necesario un proceso de pre-tratamiento del agua debido a varias razones. Entre ellas las que mayormente afectan a las membranas son la formación de incrustaciones o el ensuciamiento de las mismas debido a que esto impacta

negativamente en la performance del sistema. Material orgánico, particulados, coloides y contaminantes biológicos son los principales causantes de esta problemática. Uno de los pre-tratamientos comúnmente utilizado es la filtración, ya que éste proceso ayuda a eliminar particulados y se logra evitar en cierta forma el ensuciamiento de la membrana. Por otro lado se realiza el agregado de compuestos anti incrustantes o se realiza un conveniente ajuste de pH para prevenir la formación de incrustaciones por precipitación de carbonato de calcio [30][40]. Finalmente, para evitar el ensuciamiento por presencia de contaminantes biológicos, se realiza la cloración del agua antes de ingresar al proceso de ósmosis inversa.

Todos los sistemas de purificación de aguas por medio de ósmosis inversa requieren específicamente su propio post-tratamiento para reajustar la calidad del agua. Este dependerá exclusivamente de la alimentación utilizada y los químicos agregados durante el pre-tratamiento. Las operaciones de post-tratamiento más comunes son el ajuste del pH y la alcalinidad, la desgasificación, desinfección y el agregado de inhibidores de corrosión [40].

El mezclado de agua tratada con agua de alimentación es una estrategia muy utilizada para estabilizar el agua tratada y realizar el ajuste tanto de pH como de alcalinidad. De este modo tanto la producción como el % Recuperado del sistema se verán incrementados [40] y consecuentemente disminuirán los costos totales. Sin embargo, este tipo de mezclado no está permitido por algunas regulaciones, sobre todo en los casos en que se manejan aguas con altas concentraciones de nitrato. Por ejemplo en California, USA, el CDHS (California Department of Health Services [45] establece que si el agua de pozo o cruda supera en 3 veces al nivel máximo permitido, es decir que contiene más de 135 mg NO₃⁻/L, no podrá ser mezclada con el agua tratada. De este modo, la utilización de la tecnología de ósmosis inversa no resulta económicamente rentable ya que las presiones necesarias para este tratamiento serán muy elevadas y los costos de pre-tratamiento y post-tratamiento aumentarán significativamente.

Para solucionar este problema *Bebee et al.* [46] diseñaron un tratamiento innovador que incluye un tratamiento por ósmosis inversa en forma paralela a uno de intercambio iónico para reducir el contenido de nitratos y sólidos totales disueltos. Para ello el agua a

tratar es dividida en dos corrientes: una es tratada por intercambio iónico y la otra por ósmosis inversa. De este modo se logra disminuir los costos asociados a las altas presiones requeridas por el proceso de ósmosis inversa debido al menor volumen tratado. Luego ambas corrientes son mezcladas, obteniéndose de esta manera un agua de buena calidad en lo que refiere a contenido de nitratos y sólidos totales.

Al igual que en el caso de la desnitrificación de aguas contaminadas por medio de resinas de intercambio, una de las claves del diseño de un tratamiento por ósmosis inversa es la disposición y tratamiento de los efluentes. Estos efluentes están caracterizados en dos grupos principales: agua rechazada y aguas de limpieza. El agua rechazada contiene particulados, y un concentrado de iones, fundamentalmente nitratos, mucho mayor que el agua alimentada al sistema, mientras que el agua de limpieza es una solución ácida o básica usada en las etapas de pre-tratamiento, post-tratamiento o en la limpieza de la membrana [40]. El agua de limpieza, puede ser generalmente eliminada junto con el agua de rechazo, pero, en algunos casos, es necesario realizarle un tratamiento especial antes de ser desechada. Por otro lado, el agua de rechazo contendrá una elevada concentración de nitratos y por lo tanto su descarga deberá ser la apropiada [30][42]. La disposición de estos efluentes es generalmente realizada en aguas superficiales, cloacas municipales, o inyección a pozos profundos. Otras alternativas son rellenos sanitarios, sistemas de estanques de evaporación y en algunos casos particulares, riego. Sin embargo, comúnmente, las plantas de tratamiento de efluentes domésticos son las que reciben el agua de rechazo generada en un planta de ósmosis inversa [40][43].

La ósmosis inversa es un proceso que se lleva a cabo a través de presión y la generación de la misma demanda un alto consumo eléctrico debido a la utilización de bombas de alta presión. Esto obviamente, es una gran desventaja ya que provoca que el costo de operación sea elevado y por ende limita la aplicación de esta tecnología [1]. Por esto se desarrolló un sistema de “recirculación de presión” que puede minimizar los costos asociados al consumo de energía eléctrica. Esta recirculación de presión se realiza a través de turbo bombas que aprovechan la presión del agua de rechazo para ingresar el agua al sistema. De este modo la energía contenida en el agua de rechazo no será eliminada y más

del 90 % de la misma retornará al sistema [40].

4.3. Desnitrificación Biológica.

Otro proceso muy utilizado en la eliminación de nitratos disueltos en agua es la desnitrificación biológica. Esta tecnología es una de las más efectivas ya que solo transforma los iones nitrato en nitrógeno sin modificar la concentración de los demás iones. En este método los iones nitrato son reducidos a través de microorganismos a nitrógeno gaseoso. Sin embargo, aunque este proceso es comúnmente utilizado en tratamiento de efluentes, la aplicación del mismo para tratamiento de aguas destinadas a consumo ha sido empleado solo ocasionalmente en grandes escalas [47][48][49][50][51][52][53][54].

Los riesgos potenciales de contaminación microbiológica del agua tratada y sus correspondientes subproductos metabólicos resultan en la principal desventaja que presenta esta tecnología [5][55]. Esto provoca un incremento de la demanda de desinfectantes, o la necesidad de un post-tratamiento como por ejemplo, la filtración. Además, las bajas velocidades de producción de agua tratada, y las restricciones de bajas temperaturas pueden ser también tomadas como desventajas importantes de la desnitrificación biológica [1][5].

Los principios generales de esta metodología de tratamiento de aguas contaminadas con nitrato, se basan en que una gran cantidad de bacterias anaeróbicas utilizan en su respiración iones nitrato, en lugar de oxígeno, como aceptor de electrones. Este proceso conduce a la formación de una serie de compuestos nitrogenados intermedios que finaliza en el nitrógeno gaseoso. Esta evolución se denomina desnitrificación biológica. Estos pasos se pueden representar de la siguiente manera [1][53][54][55][56]:



La desnitrificación biológica puede ocurrir naturalmente, y para aprovecharla en un sistema de tratamiento, es necesario proveer a los microorganismos de carbono orgánico o

inorgánico y otro tipo de recursos energéticos [54]. Estos incluyen cantidades adecuadas de C, H, O, N, P, S, pequeñas cantidades de minerales como K, Na, Mg, Ca, Fe y trazas de metales como Mn, Zn, Cu, Co y Mo, los cuales se encuentran presentes en la mayoría de las aguas subterráneas [56]. El oxígeno actúa como inhibidor de la desnitrificación biológica ya que compite con los nitratos como aceptor de electrones. Sin embargo, en ciertas especies, la desnitrificación puede llevarse a cabo en presencia de oxígeno [53][55]. Otro factor a controlar en este tipo de sistemas es la temperatura ya que la desnitrificación disminuye a bajas temperaturas [1].

El tratamiento biológico de desnitrificación puede ser llevado a cabo directamente en el acuífero (in situ) o en reactores. El proceso in situ usualmente consiste en una bomba central que inyecta el sustrato a las napas [53]. Una ventaja de esta tecnología es la estabilidad de la temperatura de la tierra, especialmente en climas muy fríos. Sin embargo, aparecen varios problemas como las bajas velocidades de los acuíferos, altos riesgos de obstrucción y un complicado control de la distribución del sustrato debido a la inhomogeneidad y falta de isotropía de los acuíferos. De este modo, este proceso es únicamente aplicable bajo ciertas condiciones geológicas, lo que lo transforma en una tecnología muy limitada.

El proceso utilizando reactores, puede ser llevado a cabo en reactores de lecho fijo o fluidizado. Los reactores de lecho fluidizado son los preferidos ya que presentan muy buena performance en lo que refiere a velocidades de desnitrificación por unidad de volumen de reactor, y no aparecen problemas de obstrucción y caminos preferenciales. Sin embargo, este tipo de reactores necesita mayor cantidad de controles para evitar fugas de biomasa con el agua tratada [1][53][54].

El tipo de microorganismo utilizado en los procesos de desnitrificación biológica se puede clasificar en bacterias heterotróficas o autotróficas. En la desnitrificación heterotrófica, las bacterias utilizan como fuente de carbón y energía compuestos orgánicos (metanol, etanol, glucosa, acetatos, ácido acético), mientras que en la desnitrificación autotrófica la fuente de carbono y energía proviene de compuestos inorgánicos (dióxido de

carbono disuelto, carbonatos y bicarbonatos) [53][54]. La mayoría de los procesos de desnitrificación en gran escala son heterotróficos, ya que las bacterias autotróficas crecen lentamente y por lo tanto la velocidad de desnitrificación es menor. Por otro lado, en el caso de la utilización de bacterias heterotróficas, se requiere un importante proceso post-tratamiento del agua tratada para eliminar las bacterias y los residuos orgánicos [1][53][57].

En la Tabla 3 se enumeran algunas plantas en funcionamiento.

Tipo de Bacteria – Proceso	Lugar	Referencia
Heterotrófico – Reactor	Alemania	[47]
Heterotrófico – Reactor	Alemania	[48]
Heterotrófico – In Situ	República Checa	[49]
Heterotrófico – In Situ	Austria	[50]
Autotrófico – Reactor	Holanda	[51]
Heterotrófico – Reactor	Bélgica	[52]

Tabla 3: Detalle de plantas de eliminación de nitratos que utilizan la tecnología de desnitrificación biológica.

4.4. Electrodialisis.

La electrodialisis es una tecnología de purificación de aguas destinadas a consumo, que se lleva a cabo a través de una diferencia de potencial entre dos electrodos. Los iones son conducidos por un flujo de corriente eléctrica a través de membranas aniónicas y catiónicas, dependiendo de la carga del ion, desde una solución diluida hacia una más concentrada [39].

Similarmente a lo ocurrido en el proceso de ósmosis inversa, el tratamiento de aguas por electrodialisis está también limitado a aguas blandas debido a los problemas de

incrustaciones y ensuciamiento. Por lo tanto, este tipo de tecnologías, requieren un pretratamiento para evitar este tipo de problemas. Sin embargo, para minimizar estos problemas de incrustaciones y reducir la necesidad de realizar un pretratamiento, se utiliza una técnica modificada de la electrodiálisis, denominada electrodiálisis inversa [1][58]. Esta tecnología es similar a la electrodiálisis con la diferencia de que luego de un determinado tiempo de funcionamiento, se invierte la polaridad de los electrodos, provocando de este modo el cambio en la dirección del flujo de iones, y proporcionando un control del ensuciamiento [39]. Debido a esto, es que este proceso es más complicado operativamente y son necesarios más controles.

Una de las principales ventajas que presenta esta tecnología, es el alto porcentaje de recuperado con respecto al logrado a través de ósmosis inversa. Pero tanto la electrodiálisis como la ósmosis inversa, generan un alto volumen de desechos concentrados, y debe ser tenida en cuenta su eliminación cuando se realiza el diseño de este tipo de plantas. En general los procesos de electrodiálisis y electrodiálisis inversa son más complejos, costosos y requieren una mayor demanda energética que los sistemas de purificación por ósmosis inversa [1][2][58]. Sin embargo, para reducir la demanda energética y los costos asociados, se evaluó la forma de aumentar la eficiencia del sistema maximizando la cantidad de nitratos eliminados por unidad de área de membrana. Se desarrolló con este fin, un sistema de membranas de intercambio aniónico que pueden eliminar selectivamente los iones nitrato [59]. Una planta de tratamiento de agua que utiliza este tipo de membranas se construyó en Austria en el año 1997. Esta planta eliminaba el 66 % de los nitratos que ingresaban con la alimentación pero luego de algunos meses de funcionamiento fue cerrada debido a que no pudieron solucionar el problema de los efluentes generados [2].

4.5. Eliminación Catalítica de Nitratos.

La eliminación catalítica de nitratos es una alternativa novedosa y reciente, que se basa en la reducción de los iones nitrato por medio de catalizadores sólidos. Esta técnica presenta grandes ventajas tanto económicas como ecológicas respecto a los métodos convencionales, dado que los iones nitrato son transformados en N_2 gaseoso. En relación a

esto se han presentado numerosos catalizadores preparados sobre diferentes soportes, en general sobre óxidos masivos, con el agregado de diversos metales. Típicamente se utiliza un soporte mesoporoso y una dupla metal noble – óxido de metal de transición. Estos catalizadores han sido evaluados en una gran variedad de reactores como de lecho fijo, batch, reactores fotocatalíticos o electrocatalíticos, entre otros. Se han utilizado diferentes agentes acidificantes para el control eficiente del pH como el HCl, ácido fórmico o carbónico. No obstante en los trabajos de investigación realizados hasta el momento, no se han obtenido buenas conversiones con selectividades adecuadas. Es por esto que actualmente no existen plantas a gran escala de eliminación catalítica de nitratos.

En resumen, todas estas tecnologías presentan ventajas y desventajas una respecto de la otra. En la tabla 4 se resumen las características más importantes de cada una de ellas.

	Intercambio Iónico	Ósmosis Inversa	Biológica	Electrodialisis	Eliminación Catalítica
Escala	Gran Escala	Gran Escala	Gran Escala	Gran Escala	Fase Experimental
Puesta en Marcha	Minutos	Minutos	Minutos	Minutos	Horas
Efluentes	Solución concentrada de NaCl y NO_3^- .	Solución concentrada de NO_3^- con elevado contenido de Sólidos.	Biomasa	Solución concentrada de NO_3^- con elevado contenido de sólidos.	Ninguno
Pre-Tratamiento	Eliminación de sulfatos, cloruros y orgánicos	Control de incrustaciones y ensuciamiento.	Eliminación de oxígeno disuelto.	Control de incrustaciones y ensuciamiento.	Ajuste de pH
Efecto de Temperatura	Ninguno	Ninguno	Límite inferior 6 °C	Ninguno	Ninguno
Efecto del pH	Insignificante	Insignificante	Insignificante	Insignificante	Óptimo entre 4 y 5
Operación	Estable	Estable	Requiere Monitoreo	Complejo	Requiere Monitoreo
Eficiencia	90 %	97 %	100 %	65 %	100 %

máxima reportada					
Costo	Moderado	Alto	Moderado	Alto	Bajo
Post-Tratamiento	Productos Corrosivos	Productos Corrosivos	Microorganismos	Productos Corrosivos	Amonio
Ventajas más importantes	Eliminación rápida, proceso simple y efectivo. Relativo bajo costo.	Eliminación rápida, eliminación de dureza.	Reducción muy selectiva.	Eliminación rápida, eliminación de dureza.	Alta eficiencia sin generación de efluentes. Bajos costos operativos.
Desventajas	Problema de efluentes.	Altas presiones, altos costos, necesidad de pre y post tratamiento, problema de efluentes. Caro.	Alto riesgo contaminación microbiana, necesidad de post-tratamiento, baja velocidad de eliminación, limitaciones de temperatura	Necesidad de pre-tratamiento, monitoreo constante, caro, problemas de efluentes.	Post-tratamiento del amonio.
Referencias	[5][28][29] [30][31][32] [34][35] [36][38]	[30][41][42] [43][46]	[47][48][49] [50][51][52] [53][54][56]	[2][4][58][59]	[60][61][62] [63][64][65] [66][67][68] [69][70]

Tabla 4: Características de los principales métodos de potabilización de aguas contaminadas con nitritos.

Reducción Catalítica

de Nitratos

Las primeras referencias, relacionadas con la eliminación por hidrogenación catalítica de los nitratos, datan del año 1989 y fueron publicadas por *Vörlop et al.* [60]. Estos autores, en su primer trabajo publicado, sugieren que la actividad del catalizador de Pd,Cu es satisfactoria pero que aún es inadecuada su selectividad hacia la producción de N₂. En la actualidad se continúa con la búsqueda de un proceso catalítico que permita eliminar el contenido de nitratos de aguas destinadas a consumo. En el transcurso de estos 22 años, se ha realizado una gran cantidad de estudios y publicaciones en lo referente a este tema. La bibliografía disponible puede ser clasificada en una serie de tópicos de interés, que se presentan a continuación.

5. SOPORTES EVALUADOS.

Los soportes tienen diversas propiedades intrínsecas que hacen que los catalizadores sean más o menos activos variando las condiciones del medio. Esto cobra aún mayor importancia al estudiar catalizadores que operan en medios líquidos polares como el agua. Se realizaron investigaciones sobre diferentes soportes en polvo o pellets como ser Al₂O₃, SiO₂, SnO₂, TiO₂, CeO₂, Carbón Activado (CA), ZrO₂, Hidrotalcitas y resinas de intercambio. También se hicieron estudios de catalizadores soportados en membranas, fibras de vidrio y espumas.

Alúmina (Al₂O₃) y sílice (SiO₂) fueron los primeros soportes estudiados por *Vörlop et al.* para la síntesis de catalizadores de hidrogenación de nitratos y nitritos [60]. Esto motivó una gran cantidad de estudios relacionados a estos soportes sólidos en forma de polvos, en los cuales se fueron variando propiedades como superficie específica y volúmenes de poro

[60][61][62][63][64][65][66][67][68][69][70]. *Marchesini et al.* [69] determinaron que los catalizadores de Pd-In y Pt-In soportados sobre alúmina presentan velocidades de reacción mucho mayores a las observadas en catalizadores de la misma naturaleza y composición pero soportados sobre sílice. Estos autores atribuyen esto al mayor punto isoeléctrico (PZC) de la SiO_2 que provoca una disminución en la velocidad de adsorción de los iones nitrato. Sin embargo, los catalizadores de SiO_2 presentan una selectividad a N_2 ampliamente superior a la observada en sus análogos de Al_2O_3 .

Gavagnin et al. [71] evaluaron el óxido de estaño (SnO_2) como soporte de tal manera de evitar la utilización del segundo metal. Ellos encontraron que los catalizadores monometálicos de Pd/ SnO_2 presentaron una actividad similar a la observada en los catalizadores bimetálicos pero con mejores selectividades a nitrógeno. Esto es atribuido a la baja superficie específica del soporte sintetizado que permite la rápida difusión de los oxidrilos generados lográndose, conjuntamente con el CO_2 alimentado, un excelente método de control de pH en la interfase solución-catalizador. Determinaron además que la temperatura de reducción del catalizador afecta en forma directa la selectividad a N_2 y pudieron observar que cuanto mayor es la temperatura de reducción, mayor es el tamaño de las partículas de Sn y de Pd, por lo que este fenómeno disminuye la selectividad y la actividad catalítica. Además, las experiencias realizadas por estos autores establecieron que si durante la reacción se co-alimentan CO_2 e H_2 , la formación de amonio es menor a 0,5 ppm y la cantidad remanente de nitratos (partiendo de una solución de 100 ppm) es menor a 25 ppm. Finalmente postularon que la reoxidación de las especies SnO_x cumplen un rol preponderante en la performance del catalizador.

Sá et al. [72] se centraron en el estudio del óxido de titanio y materiales basados en este óxido, ya que son muy utilizados en fotocatalisis debido a su alta estabilidad, baja toxicidad y adecuadas propiedades electrónicas. En general se aprovecha la capacidad oxidativa del TiO_2 , que es una propiedad que adquiere el soporte debido a la fotogeneración de agujeros o especies reactivas. Sin embargo, un principio básico de la fotocatalisis argumenta que por cada agujero generado, un electrón es también formado, lo que permite la reducción de otras especies. En sus estudios observaron que la actividad fotocatalítica

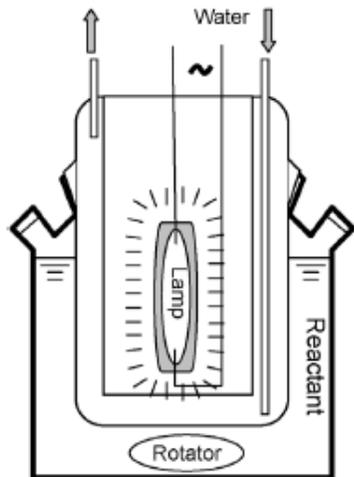


Figura 4: Reactor Fotocatalítico utilizado por *Zhang et al.* [73]

observada fue mayor a las habitualmente reportadas para hidrogenación catalítica, pero con una mayor selectividad hacia N_2 . *Zhang et al.* [73] utilizaron un reactor fotocatalítico como el que se muestra en la Figura 4. Observaron que la performance de un catalizador de Ag soportado sobre TiO_2 fue excelente ya que mostró una selectividad a N_2 de 100 % y una actividad de 24 $mmol/(gAg \cdot min)$. Este valor es un orden de magnitud más alto que cualquier valor reportado hasta el momento en remoción de nitratos vía hidrogenación catalítica.

Constantinou et al. [74][75] evaluaron catalizadores de Pd-Cu soportado sobre esferas de $\gamma-Al_2O_3$ recubiertas por una fina película de CeO_2 , SrO, Mn_2O_3 , Cr_2O_3 , Y_2O_3 y TiO_2 . Observaron que el catalizador soportado sobre $\gamma-Al_2O_3-TiO_2$ fue el que mejor selectividad a N_2 mostró en un reactor batch agitado, en el cual se burbujeaba en forma simultánea H_2 y O_2 y observaron además, que la selectividad a N_2 en la reducción catalítica de nitratos con H_2 , puede ser mejorada introduciendo oxígeno (aire) en la corriente de gas reductor. En este trabajo reportaron una selectividad a N_2 del 97 %, la cual es la más alta reportada hasta el momento en este tipo de reactores.

Un artículo publicado por *Duprez* [76], remarca la importancia del CeO_2 como un soporte catalítico atractivo y apto desde el punto de vista ambiental e industrial. Varios autores evaluaron catalizadores monometálicos soportados sobre CeO_2 en la reacción de hidrogenación de nitratos, obteniendo buenos resultados atribuidos a las propiedades redox que presenta este soporte [77][78][79]. *Devadas et al.* [79] concluyeron que si bien el catalizador Pd/ CeO_2 presenta buena actividad catalítica cuando el medio es acidificado con CO_2 , no presenta buena selectividad a N_2 debido a la alta producción de amonio, y por otro lado, se desactiva rápidamente. Sin embargo, cuando se utilizan catalizadores bimetálicos como el Sn-Pd/ CeO_2 tanto la actividad como la selectividad a N_2 se ven incrementadas.

Numerosos estudios han sido realizados en eliminación catalítica de nitratos utilizando como soporte carbón activado [80][81][82][83][84][85][86][87][88]. Estos soportes presentan un gran potencial para preparación de catalizadores, especialmente para soportar metales nobles, ya que pueden soportar altas cargas de metal con una excelente dispersión. Además la interacción entre los metales y este tipo de soporte puede mejorar notablemente la actividad catalítica [89]. *Soares et al.* [86] realizaron un estudio detallado de este soporte utilizando catalizadores bimetálicos como Pd-Cu, Pt-Cu, Ir-Cu y Rh-Cu y monometálicos de Pd, Pt, Ir y Rh. Demostraron que los catalizadores monometálicos son inactivos en la reducción de nitratos. Concluyeron que el catalizador más activo fue el de Rh-Cu ya que convirtió el 90 % de los nitratos pero con una alta formación de amonio. El catalizador de Pd-Cu presentó una conversión menor (aproximadamente del 60 %) pero fue el que mejor selectividad a N₂ mostró. *Matatov et al.* [84] utilizaron catalizadores de Pd-Cu soportado sobre fibras de carbón activado en lugar de polvos. Observaron que la conversión de nitratos fue del 92 % y la selectividad a N₂ del orden del 93 %, que son valores que se acercan a los reportados en catalizadores similares pero soportados sobre Al₂O₃. *Yoshinaga et al.* [80] realizaron un estudio de catalizadores de Pd-Cu soportados sobre carbón activado, ZrO₂, SiO₂, Al₂O₃, y TiO₂. Concluyeron que los catalizadores preparados con los soportes de mayor superficie específica son los que mejor actividad presentan. El catalizador de Pd-Cu soportado en carbón activado fue el que mayor actividad, selectividad y estabilidad presentó.

Palomares et al. [90] y *Whang et al.* [91] estudiaron catalizadores soportados sobre *hidrotalcitas*. Este material presenta una estructura similar a la brucita, Mg(OH)₂, en la cual los cationes metálicos están localizados en las capas superficiales, mientras que los aniones y el agua se ubican en los espacios entre dichas capas. Así, los metales activos Pd y Cu pueden depositarse en estas capas superficiales obteniéndose altas dispersiones, lo que incrementa la actividad y estabilidad de los catalizadores preparados con estos soportes. En la reacción de reducción, los nitratos que se encuentran en el agua se concentran en los espacios que quedan entre las capas y pueden ser removidos. *Wang et al.* observaron que este tipo de catalizadores presenta una moderada actividad catalítica (0.26 mgNO₃⁻/g.min), que disminuye notablemente cuando en el agua a tratar se encuentran aniones típicamente presentes como los Cl⁻, SO₄⁼ y CO₃H⁻. Esto se debe a que dichos iones compiten con los

nitratos por los sitios disponibles entre las capas que conforman la *hidrotalcita*, y por lo tanto disminuyen notablemente su actividad catalítica. *Palomares et al.* desarrollaron una serie de catalizadores de Pd-Cu/*hidrotalcitas* y los evaluaron comparándolos con sus análogos depositados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Observaron que los catalizadores sintetizados sobre *hidrotalcitas* presentaron mayor actividad y menor formación de amonio que los sintetizados sobre alúmina. Este fenómeno es atribuido a que los iones nitratos se ubican en los espacios entre capas, compensando la carga positiva parcial, y reduciendo de este modo los problemas de transferencia de masa.

El uso de catalizadores en polvo presenta la problemática de generar una gran pérdida de carga en el lecho catalítico, provocan taponamientos en los reactores, y además presentan una gran dificultad de ser separados de la corriente de agua tratada. Por el contrario, los materiales denominados fibras, que pueden ser de vidrio, polímeros, o carbón, presentan una pequeña resistencia (baja pérdida de carga) y pueden ser utilizadas incluso en forma de tejidos (Figura 5). Debido a esto, varios autores han desarrollado este tipo de soportes para sintetizar catalizadores activos y selectivos para eliminación de nitratos [84][92][93][94]. *Matatov et al.* [94] utilizaron dos tipos de fibras de 7-10 μm de diámetro y 2 m^2/g , de dos tipos: vidrio aluminoborosilicato y de sílice textil. Concluyeron que en eliminación de nitritos los catalizadores Pd-Fibra tiene un comportamiento similar al que presentan los catalizadores en polvo. Sin embargo, en la reducción de nitratos, la actividad es marcadamente menor.

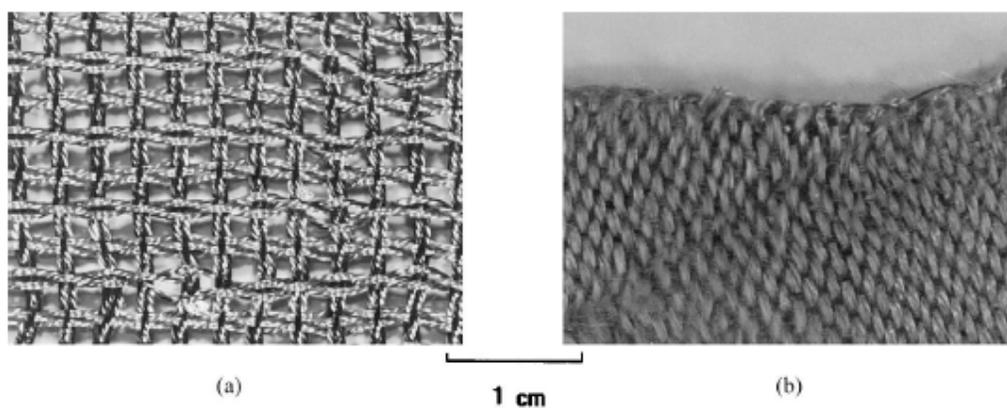


Figura 5: Tipos de fibras utilizadas como soporte en catalizadores de reducción de nitratos. Fuente: [94]

acrílica cuyos grupos funcionales son de naturaleza carboxílica (COOH). Observaron que este tipo de grupos funcionales en el soporte presentan un rol importante en la selectividad a nitrógeno del catalizador. Notaron que existe una correlación entre las propiedades buffer de los grupos COOH/COO⁻ del soporte y la cantidad de amonio observada debido a que este tipo de grupos funcionales provocan un control localizado del pH en las cercanías de los sitios activos. Este comportamiento fue esquematizado de la siguiente manera (Figura 6).

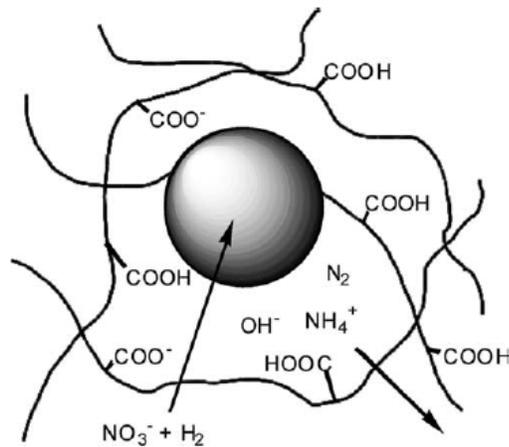


Figura 6: Esquema de una partícula de metal rodeada por grupos COOH/COO⁻ que ejerce un efecto amortiguador en las cercanías de la superficie y control local de pH. Fuente: [95]

Gašparovičová et al. estudiaron específicamente la reducción catalítica de nitratos utilizando catalizadores bimetálicos Pd-Cu soportados sobre resinas de intercambio iónico. En primera instancia [96] utilizaron como soporte una resina polimérica catiónica comercial microporosa denominada Dowex 50 W x 4 en forma ácida. Esta es una resina tipo gel, denominada poli(estiren-co-divinilbenceno) que contiene en su estructura grupos ácidos (-SO₃H⁺). El concepto de este tipo de catalizadores se basa en la posibilidad de que el amonio generado sea “atrapado” a través del intercambio iónico con el protón de los grupos ácidos que conforman la red polimérica de la resina. Sin embargo, la regeneración de esta resina con ácido clorhídrico concentrado, provoca la disolución de los metales, principalmente el Cu, lo que implica una pérdida gradual de la actividad catalítica.

Debido a esto, evaluaron el comportamiento de un catalizador bimetálico Pd-Cu

soportado sobre una resina polimérica aniónica microporosa denominada Dowex 1 x 4 en forma cloruro [97]. Esta es una resina tipo gel, denominada poli(estiren-co-divinilbenceno) que contiene en su estructura grupos tetraalquilamonio ($-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Cl}^-$). Encontraron que este tipo de catalizadores presentan una actividad 4 veces superior a los soportados sobre resina catiónica en reducción de nitratos. En comparación con catalizadores de Pd-Cu sobre soportes inorgánicos (Al_2O_3), la actividad observada fue menor pero la selectividad a N_2 fue mayor.

Siguiendo esta misma línea de investigación *Neyertz et al.* realizaron un trabajo detallado, sobre el efecto que se producía sobre la actividad y selectividad de esta reacción, variando la metodología de deposición de Cu o In sobre una resina aniónica macroporosa, con 2 % de Pd previamente reducido (método de intercambio iónico y reacción superficial controlada). Encontraron que el método más eficiente para depositar Cu en este tipo de catalizadores, fue el de reacción superficial controlada, ya que fue el que presentó mayores conversiones y menor formación de amonio cuando dichos catalizadores fueron evaluados en condiciones batch. Observaron además que los catalizadores bimetálicos de Pd-In soportados sobre la resina aniónica presentaron mayor actividad pero menor selectividad hacia N_2 . Se realizaron análisis de TEM y DRX a las muestras frescas y usadas y concluyeron que luego de la reacción los sitios de Pd-Cu se sinterizan formando clusters de mayor tamaño, por lo que la estabilidad de este catalizador no resulta adecuada.

6. MECANISMOS DE REACCIÓN Y ESTUDIOS CINÉTICOS.

Los primeros autores en proponer un mecanismo de reacción y determinar parámetros cinéticos fueron *Hörold et al.* [61]. Este mecanismo se puede ver en la Figura 7.

Estos autores obtuvieron parámetros cinéticos de la reacción utilizando el método de las velocidades iniciales, utilizando un catalizador de Pd-Cu soportado en alúmina y llegaron a una expresión del tipo ley de potencias. Encontraron que la velocidad de reacción depende de la concentración de nitratos y que el orden de reacción es igual a 0,7 para nitratos e independiente de la presión parcial de H_2 . Sin embargo, en este trabajo no se reportaron

valores de energías de activación.

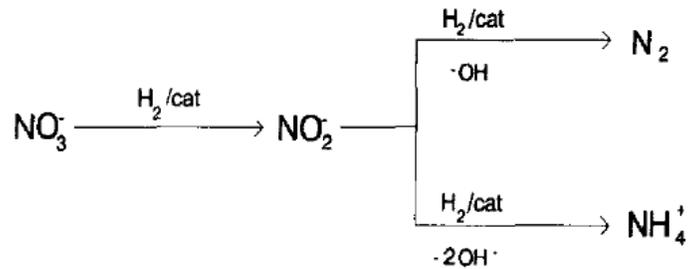


Figura 7: Mecanismo de reacción en la reducción catalítica de nitratos. Fuente: [61]

Un mecanismo de reacción simplificado fue presentado por *Wärnå et al.* [99]. Estos autores sugieren que el paso clave en la reacción es la reducción de las especies NO adsorbida en los sitios metálicos (Figura 8).

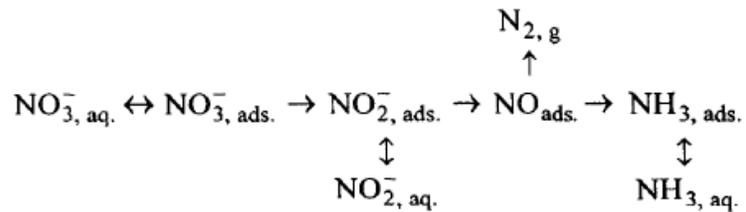


Figura 8: Mecanismo de reacción en la reducción catalítica de nitratos. Fuente: [99]

Pintar et al. [100] tomaron como base este mecanismo de reacción y propusieron un mecanismo del tipo *Langmuir-Hinshelwood* para estimar los parámetros cinéticos de la reacción utilizando un catalizador de Pd-Cu/Al₂O₃. Concluyeron que el mecanismo de reacción propuesto por *Wärnå et al.* correlaciona satisfactoriamente sus datos. Por otro lado observaron que a bajas concentraciones de nitrato la reacción es de primer orden, mientras que cuando las concentraciones se aumentan, la velocidad de reacción se torna independiente de esta especie. Esto los llevó a determinar que el mecanismo de adsorción sobre los sitios activos responde al tipo Langmuir.

Específicamente, en este trabajo *Pintar et al.* asumen un equilibrio de adsorción de los

iones nitrato y adsorción molecular o disociativa del H₂ en los sitios activos. Dado que la energía de adsorción del hidrógeno sobre los metales nobles es aproximadamente igual a cero, se supone que este proceso está en equilibrio. También se asume que la reacción superficial bimolecular reversible entre las especies adsorbidas sobre los sitios activos y los adyacentes es la etapa controlante. De acuerdo a las hipótesis planteadas, la expresión de velocidad de reacción queda expresada de la siguiente manera:

$$-r_{\text{NO}_3^-} = \frac{d\text{NO}_3^-}{dt} = \frac{k^* \times K_{\text{H}_2}^n \times C_{\text{NO}_3^-} \times P_{\text{H}_2}^n}{\left(1 + K_{\text{NO}_3^-} \times C_{\text{NO}_3^-}\right) \times \left(1 + K_{\text{H}_2}^n \times P_{\text{H}_2}^n\right)} \quad \text{Ec. 1}$$

Al integrar esta ecuación con $t = 0$, $\text{NO}_3^- = (\text{NO}_3^-)_{\text{inicial}}$ y $P_{\text{H}_2} = \text{cte}$, se obtiene la ecuación integrada:

$$\frac{\ln \frac{C_{\text{NO}_3^-,0}}{C_{\text{NO}_3^-}}}{C_{\text{NO}_3^-,0} - C_{\text{NO}_3^-}} + K_{\text{NO}_3^-} = k^* \times P_{\text{H}_2}^{1/2} \times K_{\text{NO}_3^-} \times c_{\text{cat}} \times P_{\text{H}_2}^{1/2} \frac{t}{C_{\text{NO}_3^-,0} - C_{\text{NO}_3^-}} \quad \text{Ec. 2}$$

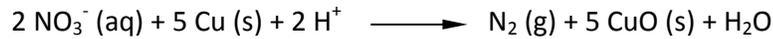
Donde:

$C_{\text{NO}_3^-,0}$	Concentración inicial de nitratos
$C_{\text{NO}_3^-}$	Concentración de nitratos a tiempo t
$r_{\text{NO}_3^-}$	Velocidad de desaparición de nitratos
k^*	Constante de reacción superficial aparente
K_{H_2}	Constante de equilibrio de adsorción de H ₂
$K_{\text{NO}_3^-}$	Constante de equilibrio de adsorción de NO ₃ ⁻
P_{H_2}	Presión parcial de hidrógeno
n	Orden de reacción
c_{cat}	Concentración de catalizador

En base a estas ecuaciones se determinó que la energía de activación es 47 KJ/mol

mientras que el calor de reacción 22 KJ/mol. Los bajos valores de energía de activación confirman la alta eficiencia y aplicabilidad de los catalizadores de este tipo en la reducción catalítica de nitratos.

Epron et al. [101] propusieron un mecanismo redox que involucra los sitios metálicos del catalizador:



Concluyeron que el cobre reduce los iones nitrato o nitrito de acuerdo a las reacciones redox planteadas, pero se desactivan muy rápidamente. Observaron además que catalizadores monometálicos de Pt son inactivos en la reducción de nitratos, mientras que cuando esta presente la dupla Pt-Cu, los nitratos son total y fácilmente reducidos cuando los metales se encuentran en íntimo contacto o formando una aleación. Determinaron que en catalizadores bimetalicos el rol del cobre es reducir los nitratos a nitritos de acuerdo al proceso redox. En este paso, la interacción entre el cobre y el platino presentan una importancia superlativa para mantener el cobre en su estado metálico por la vía de adsorción de hidrógeno en el platino (Figura 9). Sin embargo, el cobre, presenta una influencia negativa en lo referente en selectividad a N_2 .

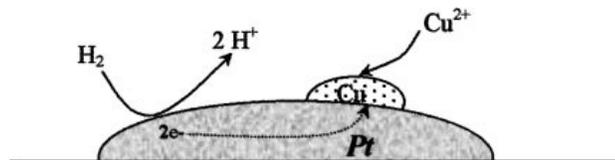


Figura 9: Proceso de re-reducción del sitio de Cu que se encuentra depositado en un cluster de Pt. Fuente: [101]

En sus estudios también demostraron que el primer paso en la reducción de nitratos es la reacción redox entre el Cu y el ion NO_3^- generando el intermediario ion nitrito, o bien reduciéndose directamente a nitrógeno o amonio, provocando la oxidación del cobre.

Subsecuentemente, el rol del metal precioso es activar el hidrógeno permitiendo la reducción del cobre de acuerdo al esquema presentado en la Figura 10.

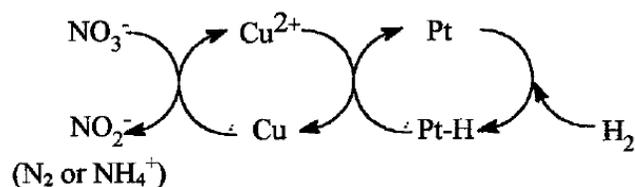


Figura 10: Mecanismo de reducción de nitratos. Fuente: [101]

En cuanto a los intermediarios nitritos, *Epron et al.* concluyeron que pueden ser reducidos en los sitios monometálicos de Cu o Pt.

Barrabés et al. [81] continuaron con este estudio, pero utilizando catalizadores de Pd-Cu y Pt-Cu soportados sobre carbón activado. Luego de una serie de estudios, fundamentalmente de XPS, concluyeron que el mecanismo de reacción posiblemente sea más complejo que el postulado por *Epron et al.* Esto se debe a que en el catalizador usado en la reacción aproximadamente la mitad del metal noble se encuentra en la forma Pd(II) o Pt(II). Esto sugiere que el rol del metal noble en la reducción de nitratos no es solamente regenerar el cobre por medio del hidrógeno quimisorbido. Basados en esto, estos autores propusieron un paso adicional en el mecanismo propuesto por *Epron*. (Figura 11)

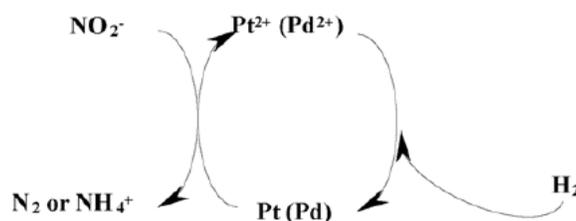


Figura 11: Paso adicional en el mecanismo de reacción propuesto por Barrabés [81].

Pero si bien estos mecanismos son aceptados, las opiniones acerca de la formación de amonio varían. El incremento de pH de la solución, debido a la formación de grupos oxidrilo, y la existencia de distintos tipos de sitios activos en el catalizador son las causas que utilizan los autores para explicar la baja selectividad a nitrógeno.

Lo primero (incremento de pH) fue verificado por varios autores [61][102][103], quienes reportaron que cuando se co-alimenta al reactor una solución buffer como el CO₂ la selectividad mejora notablemente.

Además, *D`arino et al.* obtuvieron muy buenas conversiones y selectividades cuando el soporte (SnO₂) tenía una superficie específica menor a 20 m²/g y poros mayores a 200 Å. Ellos asociaron esto último a una mayor eficiencia de la solución buffer, es decir, que poros más grandes disminuyen las limitaciones difusivas, permitiendo el fácil ingreso de la solución amortiguadora, logrando una disminución de la concentración de OH⁻ en el interior de los poros.

Por otro lado, *Yoshinaga et al.* [80] propusieron la existencia de sitios activos generadores de amonio, luego de sus estudios realizados en catalizadores bimetálicos Pd-Cu soportados sobre carbón activado. Ellos observaron un incremento de selectividad hacia N₂ con el aumento del tamaño de los cristales de Pd. Se basaron en las conclusiones obtenidas por *Boudart* [104] quien comprobó que los sitios superficiales de Pd con diferente número de coordinación exhiben diferentes selectividades en reacciones de hidrogenación. Además, apoyándose en los resultados de *Meléndrez et al.* [105], quienes observaron que los sitios de Pd con bajos números de coordinación (bordes y esquinas) poseen alta actividad hidrogenante, concluyeron que este tipo de sitios activos son los que favorecen la sobrerreducción de nitritos a amonio, justamente debido a su alta actividad hidrogenante. Por otro lado, afirman que es en la superficie plana o terrazas del sitio activo donde ocurre la reducción de nitritos a N₂, ya que este tipo de estructura tiene una leve actividad hidrogenante.

Estudios posteriores realizados por *Pintar et al.* [106] resultaron ser inconsistentes

con los encontrados por *Yoshinaga*, ya que ellos reportaron que cuanto más aumenta la dispersión, mayor es la selectividad hacia nitrógeno en reacciones de hidrogenación de nitritos. Sin embargo, estos resultados fueron obtenidos en un reactor catalítico de dos etapas a pH constante, por lo que una comparación directa de ambos resultados puede ser errónea.

7. METALES, PROMOTORES, Y MÉTODOS DE PREPARACIÓN.

Han sido estudiados una gran variedad de catalizadores, fundamentalmente constituidos por un metal noble como el Pd o el Pt y un promotor. Ya sea por las propiedades químicas del Cu, por el menor costo y mayor disponibilidad, o por su baja toxicidad, se encuentra en la bibliografía una gran cantidad de trabajos donde se desarrollan catalizadores Pd-Cu [61][62][64][65][69][70][71][90][94][96][97][98][103][107][108][109][110][111][123]. Una gran parte de estos autores, independientemente del soporte y tipo de reactor utilizado, concluyeron en sus estudios que este tipo de dupla metálica presenta mejores actividades y selectividades a N₂ que cualquier otro par metálico.

Vörlop y Prusse [112] realizaron un extenso trabajo donde prepararon y evaluaron catalizadores de 5 % de Pd soportados sobre alúmina en los que impregnaron 1,25 % de diversos metales como Au, Ag, Pb, Fe, Ni, Cu, Zn, Sn e In para evaluar su actividad y selectividad. El orden de actividad resultó ser In>Cu>Zn>Sn>Ni>Ag>Pb>Au>Fe. Sin embargo, este orden de actividad no es igual al observado para selectividad a N₂, para la cual se observó el siguiente orden: Ni>Fe>Pb>Au>Ag>Cu>Zn>Sn>In. De aquí se deduce que la solución de compromiso en la selección de un catalizador que presente buena actividad y selectividad sea el de Pd-Cu soportado sobre Al₂O₃.

Debido a que los catalizadores bimetálicos que presentan mayores actividades son los promovidos con Indio, *Marchesini et al.* [69] estudiaron catalizadores de Pd y Pt soportados sobre Al₂O₃ y SiO₂, promovidos con este elemento. Encontraron que similarmente a lo observado por *Vörlop*, los catalizadores presentan una actividad elevada pero una baja selectividad a N₂. Observaron además que los catalizadores de Pd-In presentan mejor

actividad que los de Pt-In. Concluyeron que el catalizador más apto para desnitrificación catalítica utilizando como agente reductor H_2 es el de $Pd(1\%)-In(0,25)/Al_2O_3$.

Sin embargo, *Prusse et al.* [102] concluyeron en su trabajo que una serie de catalizadores, a los que denominó de segunda generación (considerando de primera generación a los de Pd-Cu) constituidos por Pd-In y Pd-Sn preparados por un novedoso método denominado deposición/precipitación, presentaron los mejores resultados de actividad, selectividad a N_2 y estabilidad en el tiempo.

El método de impregnación más utilizado es por humedad incipiente, con una o varias impregnaciones [61][62][113], a partir de soluciones acuosas cloradas o nitradas de los precursores. Otros autores incorporan los metales por intercambio iónico [94] e incluso por precipitación [102]. *Pintar et al.* [63] evaluaron el efecto del procedimiento de preparación analizando la conversión y encontraron que era despreciable cualquiera sea el método de preparación ya sea por impregnaciones húmedas consecutivas, coimpregnaciones húmedas o impregnaciones a humedad incipiente. Por el contrario, *Neyertz et al.* [98] encontraron marcadas diferencias en la actividad y selectividad en un catalizador de Pd-Cu soportado sobre una resina aniónica macroporosa según el método de preparación utilizado. Concluyeron que la deposición de Cu por medio de reacción superficial presenta mejor performance que el método de deposición por intercambio iónico.

Una gran parte de los trabajos publicados reportan la utilización de catalizadores bimetalicos que van de 0.1 a 5 % de metal noble y de 0.03 a 7 % de precursor [61][62][107][114]. Sin embargo, se ha concluido que la relación óptima de metal noble-metal promotor que maximiza la actividad y la selectividad a nitrógeno es 4:1 [61].

Como precursores se han utilizado una gran variedad de sales, entre ellas las cloradas [62][69][70][98][113], nitradas [62][115], metóxidos, etóxidos, butóxidos [63][107] y diversos complejos aminados [66][77]. *Hörold et al.* [61] compararon el efecto en actividad y selectividad cuando se prepararon catalizadores bimetalicos soportados sobre alúmina utilizando como precursores $PdCl_2$, $Pd(NH_3)_4(OH)_2$ y $Pd(NO_3)_2$. Encontraron que el complejo

aminado presentó mejor actividad y selectividad que las sales de cloruro y nitratos. Sugirieron que esto podía deberse a una mejor adsorción del compuesto catiónico, aunque no se presentaron estudios de caracterización que demuestren diferencias estructurales en los catalizadores. Sin embargo, *Strukul et al.* [113] concluyeron que el uso de precursores clorados es el que mejores resultados brinda.

8. CONDICIONES DE REACCIÓN, AGENTES REDUCTORES, TEMPERATURAS, AGENTES ACIDIFICANTES, AGUA REAL.

En lo referente a condiciones de reacción existen una serie de variables estudiadas y reportadas en la literatura. Una de estas variables es el ácido utilizado para la regulación del pH del medio. Por cada ion NO_3^- reducido se genera una especie negativa para conservar la electroneutralidad del sistema, por lo que al avanzar la reacción se generan grupos OH^- que tienen una fuerte influencia negativa en el avance de la reacción y la selectividad a N_2 . Una gran cantidad de autores verificaron en sus estudios que a medida que aumenta el pH disminuye la actividad y aumenta la producción de NH_4^+ [116][117][118][119][120].

El más utilizado fue el ácido clorhídrico utilizando para su agregado un titulador automático [67][69][115]. La ventaja que presenta este ácido radica en que el anión que se introduce en el agua tratada es el ión cloruro, que se encuentra en forma natural en el agua de consumo. Sin embargo, algunos autores [103][113][120] co-alimentaron CO_2 junto al H_2 aprovechando las propiedades buffer que presenta el dióxido de carbono disuelto en agua. Observaron que la formación de amonio es menor a 0,5 ppm (máximo admisible para agua potable) mientras que los nitratos disminuyen su concentración de 100 a 25 ppm. Otro ácido evaluado por diversos autores es el ácido fórmico, ya que presenta la propiedad de descomponerse, en presencia de metales nobles, en H_2 y CO_2 . [102][121]. Esta propiedad resulta muy interesante ya que el CO_2 se genera específicamente en los sitios donde se produce la reducción de los iones nitrato o nitritos provocando un control local de pH exactamente en las inmediaciones del sitio catalítico.

El flujo de hidrógeno es otra variable en la reducción catalítica de nitratos o nitritos ya

sea en un reactor batch, o bien en un reactor de lecho fijo con burbujeo. La variación del flujo de H₂ en reactores batch fue estudiada por *Hörold et al.* [61], quienes observaron que cuanto mayor era el flujo de H₂ alimentado en un reactor batch agitado, mayor era la velocidad de desaparición de nitratos, pero menor la selectividad a N₂. En lo referente a reactores de lecho fijo con burbujeo de H₂ a través del lecho catalítico, no se encontraron reportes.

La velocidad de desaparición de nitratos y la selectividad a N₂ disminuyen notablemente al emplear agua natural, en lugar de agua desionizada. Esto se debe a la presencia de especies iónicas disueltas, tales como HCO₃⁻, CO₃⁼, Cl⁻, SO₄⁼ [61]. Relativamente pocos autores evaluaron catalizadores utilizando aguas conteniendo estos iones. *Pintar et al.* [122] realizaron los estudios de un catalizador de Pd-Cu soportado sobre alúmina utilizando agua con una serie de iones competidores presentes. Observó que el aumento de la concentración de Cl⁻ en el medio no provoca alteraciones en la actividad ni en la selectividad a N₂. Esto mismo observó cuando se aumenta la concentración de sulfatos. Sin embargo, al aumentar la concentración de bicarbonatos, tanto la selectividad como la actividad catalítica se ven disminuidas. Este fenómeno puede ser atribuido a que la naturaleza de los iones bicarbonato y nitrato son similares y esto provoca una adsorción competitiva por los sitios activos. También evaluaron el efecto provocado en la velocidad de reacción debido a la presencia de diversos cationes. Encontraron que la actividad catalítica aumenta a medida que la concentración de cationes aumenta siguiendo el siguiente orden: Al³⁺>Mg²⁺>Ca²⁺>Na⁺>K⁺.

Por otro lado *Wang et al.* [91] llegaron a conclusiones similares, ya que expusieron que a mayor valencia del catión, disminuye el radio iónico y aumenta la atracción por los OH⁻, con lo cual son extraídos rápidamente de la superficie dejando libres los sitios para la adsorción de nitratos. Cuando estudiaron el efecto de los aniones encontraron que los Cl⁻ no presentan efecto alguno, mientras que la presencia de sulfatos y bicarbonatos disminuye tanto la actividad como la selectividad a N₂. Al igual que *Pintar et al.*, estos autores atribuyen este fenómeno a la adsorción competitiva entre los iones nitrato, sulfato y bicarbonato.

Finalmente, *Palomares et al.* [70] realizaron la evaluación de catalizadores de Cu o Pd-Sn soportados sobre alúmina utilizando agua de acuíferos contaminados con nitratos de diferentes regiones de España. Concluyeron que la actividad catalítica depende del tipo de agua utilizada y que la desactivación del catalizador se puede deber al recubrimiento de los sitios catalíticos debido a la precipitación de sales de Ca en la superficie del sitio activo. Sugirieron además que la presencia de sulfuros envenena en forma irreversible los sitios de Pd.

9. REACTORES CATALÍTICOS.

9.1. Reactores Batch.

En general, la mayoría de los autores realizaron sus estudios en reactores de tipo batch a temperatura ambiente, presión atmosférica y concentración inicial de nitratos de 100 ppm [69][87][96][97][98][103][107][110][111][123][124]. Este sistema es el más sencillo, por lo general es un balón de tres bocas de 0,5 L., provisto de un sistema de agitación magnética. El hidrógeno es burbujeado en el seno del líquido en caudales de 100 a 250 mL/min, puro o en mezclas con CO₂. El catalizador es agregado directamente sobre la solución que contiene los iones nitrato o nitrito. El reactor cuenta con un sistema de control de pH, que comanda una bomba dosificadora de HCl o NaOH diluido que ingresa al reactor con el fin de mantener el pH constante durante el transcurso de la reacción. Por lo general, las muestras son tomadas a intervalos de tiempo conocidos, filtradas y posteriormente analizadas.

9.2. Reactor Batch de Alta Presión.

Matatov et al. [94] utilizaron para evaluar catalizadores monometálicos de Pd y bimetálicos de Pd-Cu soportado sobre fibra de vidrio un reactor batch agitado de alta presión (Figura 12). De este modo, lograron aumentar la cantidad de hidrógeno disuelto en la fase reaccionante. El reactor utilizado tiene un volumen de 0,5 L., donde el hidrógeno ingresa en forma continua y posee un sistema de agitación mecánica. El tejido de fibra de vidrio impregnado con Pd se encuentra dentro de una cesta (5 en figura 12) que a su vez se

encuentra sumergido en la solución de nitratos. Este sistema cuenta con controladores de presión y temperatura, y una válvula (V2) de toma de muestra. Una vez cerrado el reactor, se inyecta hidrógeno, que en una corrida típica, se mantiene a una presión de 2,3 Bar. Estos autores encontraron que los catalizadores de fibra de vidrio evaluados en este tipo de reactores presentaron una actividad similar a los monometálicos de Pd soportados en Al_2O_3 .

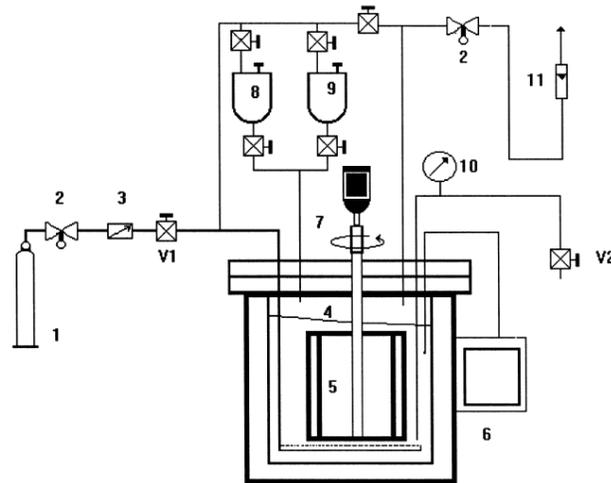


Figura 12. Reactor batch de alta presión. (2,3 atm). Fuente: [94]

9.3. Reactor de Lecho Fijo.

Lecloux [125] utilizó un catalizador típico de Pd-Cu soportado sobre Al_2O_3 y lo evaluó durante 2 meses en un reactor piloto de lecho fijo que contenía aproximadamente 300 gr de catalizador. El sistema estaba constituido por dos reactores de lecho fijo. En el primero se colocó el catalizador bimetálico de Pd-Cu donde se produjo la reacción selectiva de nitratos a nitritos. El segundo reactor contenía catalizador monometálico de Pd soportado sobre Al_2O_3 donde se completó la reacción de nitritos a N_2 en forma selectiva. El agua a tratar contenía 50 mg/L de nitratos e ingresaba saturada en CO_2 e H_2 a los reactores. En esta experiencia observó que los catalizadores se mantuvieron estables en el tiempo en lo referente a selectividad y actividad. En el primer reactor, el 90 % de los iones nitrato fueron convertidos a nitrito mientras que el 10 % restante se convirtió en amonio, mientras que en el segundo reactor, ocurrió algo similar ya que el 90 % de los iones nitritos se convirtieron en nitrógeno

mientras que el 10 % remanente se transformó en amonio. Las velocidades de conversión halladas en ambos reactores fueron de 8 mg $\text{NO}_3^-/\text{g cat.h}$ en el primer reactor mientras que en el segundo la velocidad de desaparición fue de 45 mg $\text{NO}_2^-/\text{g cat.h}$. Además, concluyó que la problemática que se enfrenta cuando se utiliza este tipo de reactores catalíticos a escala piloto, es la presencia de microorganismos que modifica drásticamente la hidrodinámica del sistema y modifica el comportamiento catalítico debido al crecimiento descontrolado de biomasa.

Una estrategia similar fue utilizada por *Pintar et al.* [106][126] (Figura 13).

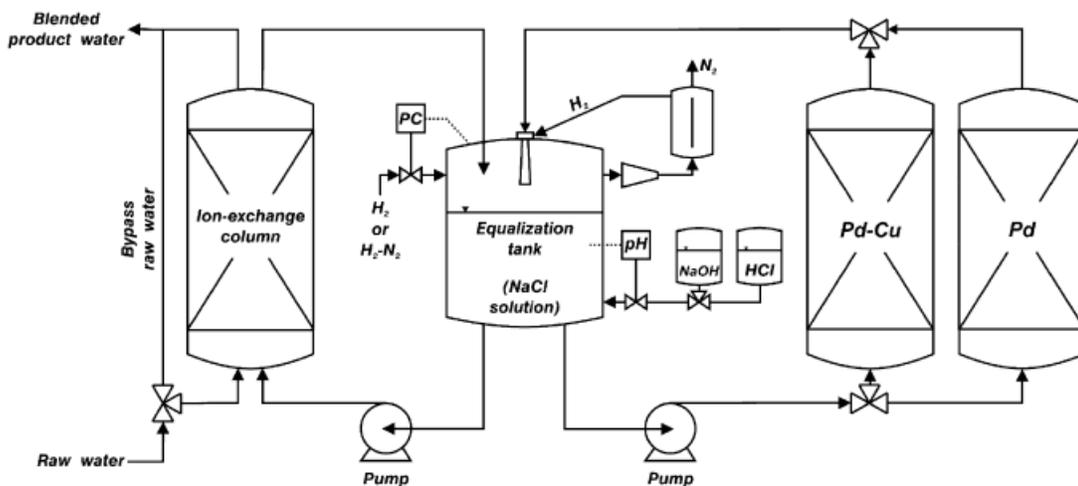


Figura 13. Proceso integrado intercambio iónico/catalítico de desnitrificación en dos etapas. Fuente: [126]

Este proceso es uno de los más aceptados y difundidos por los investigadores en lo que refiere a eliminación catalítica de nitratos debido a que el agua tratada en la columna de intercambio iónico sale del proceso sin la presencia de nitratos ni de amonio, lista para ser consumida. Una vez que la resina se satura, se utiliza una solución de NaCl que eluye los nitratos intercambiados y vuelve a dejar la columna de intercambio lista para la siguiente etapa de purificación. La reacción catalítica se efectúa al efluente generado, que presenta una alta concentración de nitratos y de cloruro de sodio. Esta solución, previamente acondicionada al pH conveniente, utilizando hidróxido de sodio o ácido clorhídrico, y saturada en hidrógeno, ingresa en primera instancia a un reactor de lecho fijo que contiene

un catalizador bimetálico de Pd-Cu soportado sobre Al_2O_3 ($d_p = 1,7$ mm). Este reactor de lecho fijo no es de un solo paso, sino que utiliza recirculación a alta velocidad (tiempo de residencia 30 ms) con el objetivo de eliminar las limitaciones difusivas (trabaja en régimen químico), mejorar la conversión y reponer el hidrógeno consumido en la reacción. Así, en condiciones básicas de $\text{pH} = 12,5$ se produce la reacción en forma selectiva de nitratos a nitritos. Una vez que la reacción se completa, esta solución rica en nitritos y cloruro de sodio, es enviada al segundo reactor de lecho fijo con recirculación que contiene un catalizador monometálico de Pd soportado sobre Al_2O_3 . Esta reacción presenta los mejores resultados a un $\text{pH} = 4,5$. De este modo, se obtiene como resultado una solución de NaCl que contiene una concentración relativamente baja de amonio (aproximadamente 9 ppm si se parte de una solución de nitratos de 100 ppm) y que puede ser utilizada nuevamente para eluir nitratos de la columna de intercambio iónico. A medida que se incrementan los ciclos de intercambio aumenta el contenido de amonio en 9 ppm por cada ciclo.

Estos autores concluyeron que esta metodología es factible desde el punto de vista de la purificación de aguas contaminadas con nitratos. En el primer reactor se obtuvieron conversiones de nitratos del 100 % y selectividades a nitrógeno de 93 %. Determinaron además que la presencia del NaCl en las concentraciones típicas utilizadas en regeneración de resinas de intercambio (5 g/L) no interfiere en la reacción catalítica. Observaron además que en el segundo reactor (reacción de nitritos a nitrógeno) se genera una cantidad apreciable de amonio, debido a los gradientes de pH en los poros del catalizador. También determinaron que la presencia de NaCl disminuye la performance de la reacción e induce a una mayor formación de iones amonio.

Barrabés et al. [81] evaluaron catalizadores de Pt-Cu y Pd-Cu soportados sobre carbón activado usando un reactor continuo como el que se puede observar en la Figura 14. Este reactor, presenta la particularidad de que el gas circula a través del lecho catalítico, a diferencia del resto de los reactores continuos descritos, donde la solución de nitratos es saturada en H_2 antes de ingresar al reactor. El agua, que contiene 60 ppm de nitratos, ingresa al reactor impulsado por una bomba peristáltica. El caudal de hidrógeno es comandado por un controlador de flujo másico, el reactor es un tubo de 25 cm de longitud y 1.25 cm de

diámetro interno, donde se carga 1 gramo de catalizador. La solución ingresa al reactor con un pH de 5,5 y sale del mismo con un pH de 9. Los autores concluyeron que los catalizadores de Pt-Cu son más selectivos pero menos activos que los de Pd-Cu, cuando se utiliza un reactor de este tipo. Observaron además que ambos catalizadores presentan una alta e indeseada selectividad hacia nitritos.

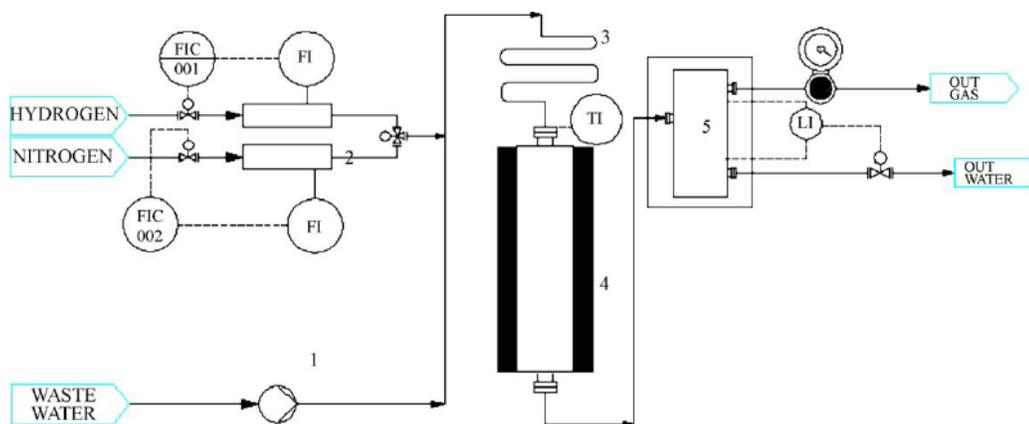


Figura 14. Reactor de lecho fijo continuo en co-corriente. Fuente: [81]

9.4. Reactor Continuo Agitado.

Los mejores resultados (mayores velocidades de reacción para una conversión del 100 % y mayores selectividades a N_2) de purificación catalítica de aguas contaminadas con nitratos a nivel laboratorio se observan cuando se utilizan reactores batch agitados, en los que el catalizador se encuentra suspendido. Sin embargo, esta tecnología no es aplicable a gran escala, ya que los procesos de tratamiento de aguas deben ser continuos debido a los volúmenes que se manejan. La configuración que más se asemeja a un reactor batch agitado, es la de un reactor o reactores en serie, continuos agitados. Este tipo de reactores son los que utilizaron *Palomares et al.* en sus estudios [70]. La reacción se lleva a cabo en un reactor continuo de mezcla perfecta de 1 L. de capacidad. La solución que contiene nitratos es alimentada por medio de una bomba peristáltica al reactor a presión atmosférica. El mismo cuenta con un dispositivo que burbujea H_2 y CO_2 en relación 1:1 en forma continua durante

el transcurso de toda la reacción. El agua tratada que sale del reactor es filtrada, para eliminar las trazas de catalizador que puedan quedar en la misma. El agua utilizada es agua contaminada con nitratos extraída de diferentes lugares de España, y no agua desionizada a la que se le adicionaron cantidades conocidas de iones nitrato. El catalizador bimetalico utilizado es de Pd-Cu o Pd-Sn soportado sobre Al_2O_3 . Ellos concluyeron que para este tipo de reactores y agua de pozo contaminada los mejores resultados se encontraron en catalizadores de Pd-Sn ya que presentaron mayor actividad y selectividad a N_2 . También observaron que a lo largo del tiempo el catalizador se desactiva, posiblemente debido a que los compuestos de calcio precipitan en los sitios activos provocando un cubrimiento de los mismos o debido a la presencia de sulfuros que envenenan en forma irreversible los sitios de Pd.

9.5. Reactores de Membrana.

Los reactores de membrana utilizados en eliminación de nitratos fueron estudiados en forma detallada por *Ilinitch et al.* La Figura 15 muestra un esquema de este tipo de reactores [62][127][128].

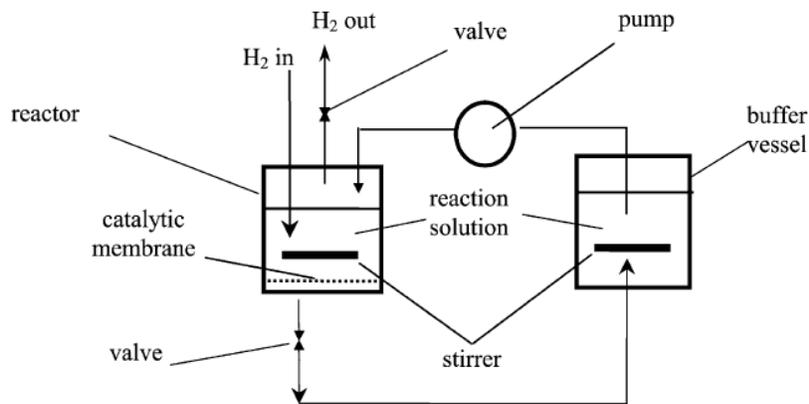


Figura 15. Esquema reactor de membrana. Fuente: [128]

El principio fundamental de este tipo de reactores, radica en hacer circular la solución acuosa contaminada con nitratos a través de la membrana en forma de disco, que se

encuentra en el fondo del recipiente. Según estos autores, este tipo de membranas minimiza los problemas difusionales. El funcionamiento del mismo se produce debido que al cerrar la válvula de salida de H_2 (H_2 out) la sobrepresión generada obliga al líquido a pasar a través de la membrana. El líquido que atraviesa la membrana es dirigido hacia un segundo recipiente que contiene una solución buffer que permite ajustar el pH del sistema en 6 y también tomar muestras. Como soporte emplearon una membrana de microfiltración de poliamida, el contenido de Cu es de 1.5% y el de Pd 4.7%. También prepararon una membrana con los dos metales. Evaluaron las membranas en forma aislada y luego las intercalaron, logrando una actividad similar a la membrana bimetalica, sólo que éstas producían más amonio que la bimetalica. A continuación, separaron las membranas y las volvieron a evaluar obteniendo los valores de baja actividad iniciales. Esto indica que no se generaron sitios activos y permitió afirmar que a través del spillover de H_2 , por el Pd, se regenera el sitio activo Cu reducido, y es justamente esto lo que permite que exista actividad, y no la migración de partículas metálicas.

9.6. Reactores Electrocatalíticos.

La reducción de nitratos o nitritos en reactores electrocatalíticos fue estudiada por diversos autores [129][130][131]. Este tipo de microrreactores se puede ver en la Figura 16. La reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente, la distancia entre el ánodo y el cátodo es de 180 μm , que corresponde al espesor de la membrana de Nafion. El cátodo y el ánodo son llenados con la solución que contiene nitratos o nitritos y agua respectivamente. Cada electrodo es conectado a una corriente continua de 100 mA y la electrólisis se realiza durante 3 horas [129]. Estos autores demostraron que tanto la actividad como la selectividad son ampliamente dependientes de la composición del cátodo. Concluyeron además que el Cu y Ag resultaron ser los mejores metales para ser utilizados como ánodo junto al Pt en la eliminación de nitratos pero presentan un mecanismo de reacción completamente diferente entre si. Concluyeron además que la dupla Pt-Ag presentó una velocidad de reacción superior a la dupla Pt-Cu, mientras que las selectividades a amonio fueron de 16 % y 9 % en el caso Pt-Ag y Pt-Cu respectivamente.

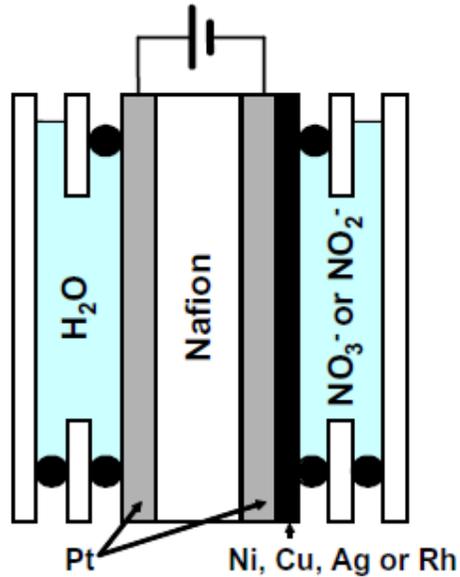


Figura 16. Reactor electrocatalítico con ánodo de Ni, Cu, Ag o Rh. Fuente: [129]

9.7. Reactores Fotocatalíticos.

Otro tipo de reactores que pueden ser utilizados son los fotocatalíticos, que utilizan como catalizador TiO₂ puro o promovidos con un metal noble. Los fotorreactores, son reactores batch agitados los cuales son purgados en forma continua con N₂ para eliminar el oxígeno presente. La irradiación se realiza a través de una lámpara de Hg de alta presión posicionada axialmente que emite radiación UV a 365 nm. [72]

La bibliografía consultada indica que el TiO₂ puro no presenta actividad en la reducción de nitratos. Sin embargo cuando los catalizadores son promovidos con metales como Pd, Pt, Ni, Cu, Ag y Fe estos presentan actividad catalítica [132][133][134][135][136]. *Ranjit et al.* [134][135][136] reportaron que la reducción fotocatalítica de nitratos presenta buena actividad pero muy alta selectividad hacia amonio, y esta depende de diversos factores experimentales como ser tiempo de irradiación, pH de la solución y de la naturaleza del agente de sacrificio y del metal soportado en el TiO₂. *Kudo et al.* [132][133] estudiaron la reducción fotocatalítica utilizando fotocatalizadores de Pt y Ni soportados sobre una serie de óxidos fotoactivos TiO₂, SrTiO₃, K₄Nb₆O₁₇ y encontraron que estos catalizadores son menos

activos y presentan alta selectividad a nitritos y amonio. Finalmente en estudios recientes realizados por *Sá et al.* [72] demostraron que los fotocatalizadores de TiO_2 modificados con Ag, Cu y Fe presentan muy buena actividad y su selectividad hacia N_2 ha mejorado notablemente. Cuando se utilizó TiO_2/Ag comercial se obtuvieron los mejores resultados.

10. ELIMINACIÓN DE NITRITOS.

Los primeros en estudiar la eliminación catalítica de nitritos fueron *Hörold et al.* [61]. Evaluaron la actividad catalítica de catalizadores monometálicos de Rh, Pt, Pd, Ru e Ir soportados sobre alúmina, sílice y carbón activado (CA). Observaron que el que mejor actividad catalítica mostró fue el de Pt/CA mientras que el de mejor selectividad fue el de Pd/ Al_2O_3 . También pudo comprobar que los catalizadores con 2 % de Pd soportados sobre alúmina muestran una actividad superior y una selectividad a N_2 inferior a sus análogos de sílice. Finalmente concluyeron que existe un óptimo en el porcentaje de metal que maximiza la actividad y minimiza la formación de amonio, y ese porcentaje es de 1 %. *Pintar y Batista* [126] evaluaron catalizadores monometálicos de 1% de Pd soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en esferas de 1,7 mm de diámetro, en un reactor de lecho fijo con recirculación. Observaron que la actividad catalítica es muy buena a pH ácido pero se genera una cantidad de amonio indeseable debido a la formación de gradientes de pH en los poros del sólido. En otro trabajo [122], este mismo autor, evaluó catalizadores de 1 % de Pt soportados sobre alúmina y observó que al convertirse todos los nitritos partiendo de una solución de 100 ppm, el amonio generado fue de 4,1 ppm. *Höller et al.* [137] sintetizaron catalizadores monometálicos de Pd soportados sobre fibras de carbón de baja porosidad, fibras de vidrio con alúmina y fibras de vidrio. Encontraron que la reacción es realmente sensible al soporte y que las fibras de vidrio con alúmina presentaron la mejor actividad y selectividad.

Objetivos

Esta tesis tiene como **objetivo general** encontrar un proceso aplicable desde el punto de vista tecnológico que permita la eliminación catalítica de nitratos y nitritos de aguas contaminadas que serán destinadas a consumo. Se buscará además, que la tecnología desarrollada presente ventajas económicas y pueda ser aplicada en pequeña, mediana y gran escala.

Con este objetivo general se plantea en forma particular el estudio de catalizadores mono y bimetálicos soportados para reducir nitratos y nitritos y optimizar las condiciones de operación. Las reacciones serán evaluadas en un reactor de lecho fijo con burbujeo de H₂ de un solo paso, puesto que este tipo de reactores es uno de los más aptos para el tratamiento de grandes volúmenes de agua. Para determinar o concluir si la performance del proceso es la adecuada, se pondrá principal atención en los valores de conversión y selectividad a N₂.

Se seleccionarán el o los catalizadores previamente estudiados por este grupo de trabajo, que presentaron los mejores resultados de actividad y selectividad en un reactor batch para ser evaluados en el reactor continuo. Este estudio incluye la caracterización de los sistemas con el objetivo de correlacionar las propiedades físicas y químicas del catalizador con los resultados obtenidos en la evaluación catalítica.

Finalmente, con el objetivo de evaluar el sistema en condiciones cercanas a la realidad operativa, los catalizadores serán ensayados utilizando agua “sintética” que es agua desionizada a la que se le adicionan los iones competidores más habituales como ser cloruros, sulfatos y bicarbonatos y finalmente, se utilizará agua “real” extraída de pozo.

Todas estas actividades esperan contribuir al conocimiento general sobre la reacción de eliminación de nitratos y nitritos y en particular sobre el desempeño de los catalizadores

seleccionados en un reactor de lecho fijo con burbujeo de H₂ en las condiciones más cercanas a la realidad.

Bibliografía

- [1] A. Kapoor, T. Viraraghavan. *Journal of Environmental Engineering*, 123 (1997) 371.
- [2] F. Hell, J. Lahnsteiner, H. Frischherz, G. Baumgartner. *Desalination*, 117 (1998) 173.
- [3] G.K. Luk, W.C. Au-Yeung. *Advances in Environmental Research*, 6 (2002) 441.
- [4] S.K. Nataraj, K.M. Hosamani, T.M. Aminabhavi. *Journal of Applied Polymer Science*, 99 (2006) 1788.
- [5] S. Samatya, N. Kabay, U. Yuksel, M. Arda, M. Yuksel. *Reactive and Functional Polymer*, 66 (2006) 1206.
- [6] Lilia A. Albert. *Curso básico de toxicología ambiental*, Capítulo 17, 1987.
- [7] <http://www.pnuma.org>
- [8] <http://www.terra.org>
- [9] E. Polenske. *Arbeiten aus dem kaiserlichen Gesundheitsamt*, 7 (1891) 471.
- [10] K. B. Lehmann. *Gesellschaft Wurzburg*, 4 (1899) 57.
- [11] <http://recursos.cnice.mec.es>
- [12] <http://reports.eea.eu.int>
- [13] E. J. Sanchís. Cancillería de medio ambiente. Valencia, 1993.
- [14] <http://www.anmat.gov.ar/codigoo/caa1.htm>. Capítulo XII, Artículo 982 - (Res MSyAS N° 494 del 7.07.94).
- [15] A.Scheidleder, J.Grath, G.Winkler, U. Stark, C. Koreimann, C. Gmeiner, Groundwater quality and quantity in Europe, in: S. Nixon (Ed.), European, Topic Centre on Inland Waters, European Environment Agency, Copenhagen, 1999.
- [16] http://www.who.int/water_sanitation_health/dwg/gdwq3_8.pdf
- [17] F.R. Greer, M. Shannon. *Pediatrics*, 116 (2005) 784.

- [18] M.H. Ward, T.M. de Kok, P. Levallois, J. Brender, G. Gulis, B.T. Nolan, J. VanDerslice,. *Environmental Health Perspectives*, 113 (2005) 1607.
- [19] H.J.M. Van Grinsven, M.H. Ward, N. Benjamin, T.M. de Kok. *Environmental Health*, 5 (2006) 1.
- [20] N. Lohumi, S. Goasin, A. Jain, V.K. Gupta, and K.K. Verma,. *Analytica Chimica Acta*, 505 (2004) 231.
- [21] L. Fewtrell. *Environmental Health Perspectives*, 112 (2004) 1371.
- [22] F.W. Pontius. *Journal AWWA*. 85 (1993) 12.
- [23] P. Mikuska, Z. Vecera. *Analytica Chimica Acta*, 495 (2003) 225.
- [24] B.C. Kross, A.D. Ayebo, L.J. Fuortes. *American Family Physician*, 46 (1992) 183.
- [25] A. Rachid, M. Christophe, B. Marc, O. Laure, T. Sylvie, P. Paul. *Burns*, 32 (2006) 1060.
- [26] A.A. Avery. *Environmental Health Perspectives*, 107 (1999) 583.
- [27] World Health Organization. Revisions of the WHO Guidelines for Drinking-Water Quality - Report on a WHO consultation. WHO Regional Office for Europe. Medmenham, U.K., 1992.
- [28] E. Korngold. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2 (1972) 15.
- [29] R.W. Buelow, K.L. Kropp, J. Withered, J.M. Symons. *Journal AWWA*, 67 (1975) 528.
- [30] A. Darbi, T. Viraraghavan, R. Butler, and D. Corkal. *Journal of Environmental Science and Health A*, 38 (2003) 1703.
- [31] M. Dore, P.H. Simon, A. Deguin, J. Victot. *Water Research*, 20 (1986) 221.
- [32] J.B. de Heredia, J.R. Dominguez, Y. Cano, I. Jimenez. *Applied Surface Science*, 252 (2006) 6031.
- [33] F.G. Helfferich. Ion Exchange. *Dover Publications*, NY, USA. 1995.
- [34] R.P. Lauch, G.A. Guter. *Journal AWWA*, 78 (1986) 83.
- [35] J. Kim, M.M. Benjamin. *Water Research*, 38 (2004) 2053.
- [36] S. Ruppenthal. *Journal AWWA*, 96 (2004) 68.
- [37] <http://www.basinwater.com/nitrate/>. Basin water Inc. Basin Water Nitrate Customers. 2005.
- [38] J. Taylor. *Journal AWWA*, 97(2005) 50.
- [39] J.M. Symons, L.C. Bradley Jr., T.C. Cleveland. *The Drinking Water Dictionary*. AWWA, McGraw-Hill, New York, 2001.

- [40] R. Bergman. Reverse Osmosis and Nanofiltration. AWWA, Denver, Colorado. 2007.
- [41] J.N. Cevaal, W.B. Suratt, J.E. Burke. *Desalination*, 103 (1995) 101.
- [42] H. Bilidt. *Desalination* 53 (1985) 225.
- [43] J.J. Schoeman, A. Steyn. *Desalination* 155 (2003) 15.
- [44] D. Elyanow, J. Persechino.. Advances in Nitrate Removal. GE Water and Process Technologies, 2005.
- [45] California department of Health services (CDHS). Policy Memo 97-005 Policy Guidance for Direct Domestic Use of extremely Impaired Sources. State of California, CDHS, 1997.
- [46] J. Bebee, B. Alspach, S. Diamond, C. Milller, T. O'Neill, C. Parker. Lauer, W.C. (Editor), AWWA, Denver, Colorado, Page 191, 2006.
- [47] K.W. Roennefahrt. *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA*, 5 (1986) 283.
- [48] R. Bockle, U. Rohmann, A. Wertz. *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA*. 5 (1986) 286.
- [49] V. Janda, J. Rudovsky, J. Wanner, K. Marha. *Water Science and Technology*, 20 (1988) 215.
- [50] C. Braester, R. Martinell. *Water Science and Technology*, 20 (1988) 149.
- [51] J.P. van der Hoek, W.A.M. Hinjen, C.A. van Bennekom, B.J. Mijnders. *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA*. 41 (1992) 209.
- [52] J. Liessens, R. Germonpre, S. Beernaert, W. Verstraete. *Journal AWWA*. 85 (1993) 144.
- [53] V. Mateju, S. Cizinska, J. Krejci, T. Janoch. *Enzyme and Microbial Technology*. 14 (1992) 170.
- [54] M.I.M. Soares. *Water Air Soil Pollution*. 123 (2000) 183.
- [55] M. Shrimali, K.P. Singh. *Environmental Pollution*, 112 (2001) 351.
- [56] K.M. Hiscock, J.W. Lloyd, D.N. Lerner. *Water Research*, 25 (1991) 1099.
- [57] K.S. Haugen, M.J. Semmens, P.J. Novak. *Water Research*, 36 (2002) 3497.
- [58] R. Rautenbach, W. Kopp, G. Opbergen, R. Hellekes. *Desalination*, 65 (1987) 241.
- [59] A. Eyal, O. Kedem. *Desalination*, 38 (1988) 101.
- [60] K.D. Vörlop, T. Tacke, *Chem. Ing. Tech.*, 61 (1989) 836.
- [61] S. Hörold, K. Vörlop, T. Tacke, M. Sell. *Catal. Today*, 17 (1993) 21.
- [62] O. Ilinitich, P. Cuperus, L. Nosova, E. Gribov. *Catal. Today*, 56 (2000) 137.

- [63] A. Pintar, J. Batista, I. Arcon, A. Kodre. *St. Surf. Sc. Catal*, 118 (1998) 127.
- [64] U. Prusse, K.D. Vörlop. *Journal of Molecular Catal. A: Chem.*, 173 (2001) 313.
- [65] Y.X. Chen, Y. Zhang, G-H. Chen. *Water Research*, 37 (2003) 2489.
- [66] F. Gauthard, F. Epron, J. Barbier; *J. Catal.* 220 (2003) 182.
- [67] A. Garron, K. Lazar, F. Epron. *Appl. Catal. B: Environ.*, 59 (2005) 57.
- [68] F.A. Marchesini, S. Irusta, C. Querini, E. Miró. *Catalysis Communications*, 9 (2008) 1021.
- [69] F.A. Marchesini, S. Irusta, C. Querini, E. Miró. *Applied Catalysis A: General*, 348 (2008) 60.
- [70] A. E. Palomares, C. Franch, A. Corma. *Catalysis Today* 149 (2010) 348.
- [71] R. Gavagnin, L. Biasetto, F. Pinna, G. Strukul. *Applied Catalysis B: Environmental*, 38 (2002) 91.
- [72] J. Sá, C. Agüera, S. Gross, J. A. Anderson. *Appl. Catal B: Environ.*, 85 (2009) 192.
- [73] F. Zhang, R. Jin, J. Chen, C. Shao, W. Gao, L. Li, N. Guan. *Journal of Catalysis*, 223 (2005) 424.
- [74] C.L. Constantinou, C.N. Costa, A.M. Efstathiou, *Environ. Sci. Technol*, 41 (2007) 950.
- [75] C.L. Constantinou, C.N. Costa, A.M. Efstathiou. *Catalysis Today*, 151 (2010) 190.
- [76] D. Duprez. *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.*, 92 (1995) 1952.
- [77] F. Epron, F. Gauthard, J. Barbier. *Journal of Catalysis*, 206 (2002) 363.
- [78] N. Barrabés, A. Dafinov, F. Medina, J.E. Sueiras. *Catal. Today*, 149 (2010) 341.
- [79] A. Devadas, S. Vasudevan, F. Epron. *Journal of Hazardous Materials*, 185 (2011) 1412.
- [80] Y. Yoshinaga, T. Akita, I. Mikami, T. Okuhara. *Journal of Catalysis*, 207 (2002) 37.
- [81] N. Barrabés, J. Just, A. Dafinov, F. Medina, J.L.G. Fierro, J.E. Sueiras, P. Salagre, Y. Cesteros. *Appl. Catal. B: Environ.*, 62 (2006) 77.
- [82] L. Lemaigen, C. Tong, V. Begon, R. Burch, D. Chadwick. *Catal. Today*, 75 (2002) 43.
- [83] Y. Sakamoto, M. Kanno, T. Okuhara, Y. Kamiya. *Catal. Lett.*, 125 (2008) 392.
- [84] U. Matatov-Meytal, M. Sheintuch. *Catal. Commun.*, 10 (2009) 1137.
- [85] O.S.G.P. Soares, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira. *Catal. Lett.*, 126 (2008) 253.
- [86] O.S.G.P. Soares, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira. *Appl. Catal. B: Environ.*, 91 (2009) 441.
- [87] I. Mikami, Y. Sakamoto, Y. Yoshinaga, T. Okuhara. *Appl. Catal. B: Environ.*, 44 (2003) 79.
- [88] O.S.G.P. Soares, J.J.M. Órfão, J. Ruiz-Martínez, J. Silvestre-Albero, A. Sepúlveda-Escribano, M.F.R. Pereira. *Chemical Engineering Journal*, 165 (2010) 78.

- [89] F. Rodríguez-Reinoso. *Carbon*, 36 (1998) 159.
- [90] A.E. Palomares, J.G. Prato, F. Marquez, A. Corma. *Appl. Catal. B: Environ.* 41 (2003) 3
- [91] Y. Wang, J.H. Qu, H.J. Liu. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 272 (2007) 31.
- [92] U. Matatov, M. Sheintuch. *Catalysis Today*, 102 (2005) 121.
- [93] A. Afkhami, T. Madrakian, Z. Karimi. *Journal of Hazardous Materials* 144 (2007) 427.
- [94] U. Matatov, V. Barelko, I. Yuranov, M. Sheintuch. *Appl. Catal. B: Environ.*, 27 (2000) 127.
- [95] A. Roveda, A. Benedetti, F. Pinna, G.S. trukullnorganica. *Chimica Acta*, 349 (2003) 203.
- [96] D. Gašparovičová, M. Králik, M. Hronec, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 64 (1999) 502.
- [97] D. Gašparovičová, M. Králik, M. Hronec, Z. Vallušá, H. Vinek, B. Corain. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 264 (2007) 93.
- [98] C. Neyertz, F.A. Marchesini, A. Boix, E. Miró, C.A. Querini; *Appl. Catal. A: General*, 372 (2010) 40.
- [99] J. Wärnå, I. Turunen, T. Salmi, T. Maunula, *Chem. Eng. Sci.*, 49 (1994) 5763.
- [100] A. Pintar, J. Batista, J. Levec, T. Kajiuchi. *Appl. Catal. B: Environ.* 11 (1996) 81.
- [101] F. Epron, F. Gauthard, C. Pinéda, J. Barbier. *Journal of Catalysis*, 198 (2001) 309.
- [102] U. Prüsse, M. Hähnlein, J. Daum, K.D. Vorlop. *Catalysis Today*, 55 (2000) 79.
- [103] M. D'Arino, F. Pinna, G. Strukul. *Appl. Catal. B: Environ.*, 53 (2004) 161.
- [104] M. Boudart. *Adv. Catal.*, 20 (1963) 153.
- [105] R. Meléndrez, G. Del Angel, V. Bertin, M.A. Valenzuela, J. Barbier. *J. Mol. Catal. A*, 157 (2000) 143.
- [106] A. Pintar, J. Batista. *Appl. Catal. B: Environ.* 63 (2006) 150.
- [107] F. Deganello, L. Liotta, A. Macaluso, A. Venezia, G. Deganello. *Appl. Catal. B: Environ.*, 24 (2000) 265.
- [108] A. Pintar, J. Baptista, J. Levec. *Chem. Eng. Sci.*, 56 (2001) 1551.
- [109] A. Pintar, J. Baptista, J. Levec. *Catalysis Today*, 66 (2001) 503.
- [110] J. Sa, H. Vinek. *Appl. Catal. B: Environ.*, 57 (2004) 245.
- [111] A. Pintar, J. Batista, I. Musevic. *Appl. Catal. B: Environ.* 52 (2004) 49.
- [112] *Environ. Catalysis*; Chapter 10, K.D. Vörlop, U. Prusse, Ed Imperial College Press (1999) 195.
- [113] G. Strukul, R. Gavagnin, F. Pinna, E. Modafferri, S. Perathoner, G. Centi, M. Marella, M. Tomaselli. *Catalysis Today*, 55 (2000) 139.

- [114] I. Witońska, S. Karski, J. Rogowski, N. Krawczyk. *J. Molec. Catal. A: Chem.*, 287 (2008) 87.
- [115] A. Pintar, J. Batista. *Catal. Today* 53 (1999) 35.
- [116] K. Ludtke, K-V. Peinemann, V. Kasche, R-F. Behling, *J. Memb. Sci.* 151 (1998) 3.,
- [117] S. Kerkeni, E. Lamy-Pitara, J. Barbier; *Catal. Today* 75 (2002) 35.,
- [118] K. D. Vörlop, S. Hörold, K. Pohlandt, *Chem. Ing. Tech.* 64 (1992) 82.,
- [119] S. Hörold, T. Tacke, K. D. Vörlop, *Environ. Technol.* 14 (1993) 931.,
- [120] U. Prusse, S. Hörold, K. D. Vörlop, *Chem. Ing. Tech.* 69 (1997) 87.
- [121] A. Garron, F. Epron. *Water Res.*, 39 (2005) 3073.
- [122] A. Pintar, M. Setinc, J Levec. *J. Catal.*, 174 (1998) 72.
- [123] C. M. Mendez, H. Olivero, D. E. Damiani, M. A. Volpe. *Appl. Catal. B: Environ.*, 84 (2008) 156.
- [124] J. Sá, T. Berger, K. Föttinger, A. Riss, J. Anderson. H. Vinek. *J. Catal.*, 234 (2005) 282.
- [125] A. J. Lecloux. *Catal. Today* 53 (1999) 23.
- [126] A. Pintar, J. Batista. *Journal of Hazardous Materials*, 149 (2007) 387.
- [127] O.M. Ilinitch, F.P. Cuperus, L.V. Nosova, E.N. Gribov. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 130, (2000), 443.
- [128] O. M. Ilinich, E. N. Gribov, P. A. Simonov. *Catal. Today*, 82 (2003) 49–56.
- [129] M. A. Hasnat, R. Agui, S. Hinokuma, T. Yamaguchi, M. Machida. *Catalysis Communications*, 10 (2009) 1132.
- [130] M. Machida, K. Sato, I. Ishibashi, M.A. Hasnat, K. Ikeue. *Chem. Commun.* (2006) 732.
- [131] M.A. Hasnat, I. Ishibashi, K. Sato, R. Agui, T. Yamaguchi, K. Ikeue, M. Machida. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 81 (2008) 1675.
- [132] A. Kudo, K. Domen, H. Maruya, T. Ohnishi, *J. Catal.*, 135 (1992) 300.
- [133] A. Kudo, K. Domen, H. Maruya, T. Ohnishi, *Chem. Lett.*, (1987) 1019.
- [134] K.T. Ranjit, B. Viswannathan. *J. Photochem. Photobiol. A*, 107 (1997) 215.
- [135] K.T. Ranjit, B. Viswannathan. *J. Photochem. Photobiol. A*, 108 (1997) 73.
- [136] K.T. Ranjit, T.K. Varadarajan, B. Viswannathan. *J. Photochem. Photobiol. A*, 89 (1995) 67.
- [137] V. Höller, K. Radevik, I. Yuranov, L. Kiwi-Minsker, A. Renken. *Appl. Catal. B: Environ.*, 32 (2001) 143.

CAPITULO II

Materiales y Métodos



Capítulo II

Materiales y Métodos



Introducción

En este capítulo se describen los métodos de preparación de los catalizadores, la evaluación de los mismos en reacción, y las técnicas empleadas en su caracterización. También se presentan los métodos empleados para analizar las muestras obtenidas durante las evaluaciones catalíticas, particularmente para la determinación de nitratos, nitritos, amonio, bicarbonatos, cloruros y sulfatos.

Los catalizadores frescos o usados en reacción, se caracterizaron por reducción a temperatura programada (TPR), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), quimisorción de CO dinámica, espectroscopía infrarroja (IR), difracción de rayos X (DRX), microscopia de barrido electrónico (SEM), microscopia electrónica de transmisión (TEM), microanálisis por sonda de electrones (EPMA), y microscopia óptica. Además se realizaron técnicas específicas de caracterización de resinas de intercambio como isothermas de adsorción, curvas de quiebre (*breakthrough*) y curvas de cinética de adsorción.

Todos los catalizadores fueron evaluados catalíticamente en reactor continuo de lecho fijo con burbujeo de hidrógeno, y en algunos casos, en reactor batch.

Los catalizadores preparados se presentan en la Tabla 1.

Ion a Eliminar	Tipo de Soporte	Soporte	Catalizador
Nitritos (NO_2^-)	Soportes Inorgánicos	SiO_2	$\text{Pd}(1,1\%)/\text{SiO}_2$
	Soportes Poliméricos	Resina Aniónica WA30.	$\text{Pd}(2\%)/\text{WA30}$
Nitratos (NO_3^-)	Soportes Inorgánicos	SiO_2	$\text{Pd-In}(1:0,25\%)/\text{SiO}_2$
		Al_2O_3	$\text{Pd-In}(1:0,25\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$
	Soportes Poliméricos	Resina Aniónica	$\text{Pd-Cu}(2:0,5\%)/\text{WA30}$
		WA30.	$\text{Pd-In}(2:0,25\%)/\text{WA30}$

Tabla 1: Catalizadores preparados.

1. PREPARACION DE LOS CATALIZADORES.

1.1. Catalizadores monometálicos.

1.1.1. Soportes Inorgánicos (SiO_2).

El soporte utilizado en estos catalizadores fue SiO_2 (Alfa Aesar, $300 \text{ m}^2/\text{g}$, Vol. Poro $1 \text{ cm}^3/\text{g}$). Los catalizadores fueron preparados por impregnación húmeda. El método consiste en colocar en un recipiente con agua desionizada (alrededor de 100 mL), un volumen de solución de cloruro de paladio (PdCl_2). Luego se adiciona en este recipiente una masa del soporte, en este caso el óxido de silicio, de manera tal de obtener el %P/P metálico deseado. Finalmente esta suspensión se trata con calor (alrededor de 80°C) y agitación hasta lograr la evaporación total del líquido. Finalmente, el sólido resultante fue calcinado en flujo de aire durante 4 h a 500°C . Antes de ser utilizado en reacción este catalizador fue reducido a 350°C durante 1 hora en flujo de hidrógeno ($100 \text{ mL}/\text{min}$). La solución de cloruro de paladio fue

preparada por disolución de óxido de paladio (PdO) en una solución de ácido clorhídrico (HCl) diluída (0,2 M) de modo de obtener una disolución de 10 mg/mL de Pd.

1.1.2. Soportes Poliméricos (Resina WA30).

El soporte utilizado fue una resina aniónica macroporosa marca Mitsubishi, constituida por una matriz polimérica a base de divinilbenceno-estireno, cuyos sitios de intercambio son aminas terciarias. La capacidad de intercambio teórica de la misma es de 1,6 eq/L y su superficie específica es aproximadamente 50 m²/g. El método de preparación consiste en tomar el volumen de resina a preparar y dejarla en agua desionizada durante 10 minutos, con el objetivo de hidratarla. Luego, la misma es lavada durante 1 hora con una solución de HCl 5 % (rejuvenecimiento de la resina) utilizando 0,9 mL de dicha solución por cada mL de resina tratada. Posteriormente, se enjuaga con agua desionizada hasta sobrenadante neutro para eliminar el HCl. La deposición del Pd se realiza utilizando una solución de PdCl₂ en NaCl y HCl 0,01 M. La cantidad de solución a utilizar se calcula de manera de tener 2 % de Pd en el catalizador. Una vez adicionada la solución, se deja reaccionar en burbujeo de nitrógeno y agitación durante 3 horas. Al finalizar el proceso de deposición, la solución de PdCl₂ (que inicialmente presenta un color oscuro) queda incolora y el sobrenadante es eliminado por filtración. Finalmente se adiciona una solución de sulfato de hidracina al 35 % (en medio fuertemente básico para favorecer la reducción) y se deja reaccionar durante 15 minutos, lo que provoca la reducción del Pd⁺² a Pd⁰. Luego se filtra y se enjuaga con solución de ClNa 5 g/L hasta que el sobrenadante quede a un pH neutro, lo que indica que todos los iones OH⁻ presentes en los sitios de intercambio, fueron eliminados por los iones Cl⁻. De esta manera se obtiene un catalizador de Pd soportado sobre una resina aniónica macroporosa saturada en iones cloruro.

1.2. Catalizadores bimetálicos.

1.2.1. Soportes Inorgánicos (SiO₂ – Al₂O₃).

Los catalizadores preparados sobre soportes inorgánicos, se sintetizaron a partir de

los catalizadores monometálicos de Pd. Tanto los soportados sobre SiO₂ como los depositados sobre Al₂O₃ (Ketjen CK300, Sup. Específica 180 m²/g, Vol. Poro 0,5 cm³/g) se prepararon siguiendo la metodología detallada en la sección 1.1.1. Posteriormente se procedió al agregado del promotor. Esta adición del segundo metal fue realizada por impregnación húmeda, colocando un volumen de solución concentrada de cloruro de Indio (InCl₃) de modo de obtener los catalizadores bimetálicos que se detallan en la Tabla 1. Todos los catalizadores fueron calcinados en flujo de aire durante 4 h a 500 °C, y reducidos previo a ser evaluados en reacción, a 450 °C en flujo de H₂ (100 mL/min).

1.2.2. Soportes Poliméricos (Resina WA30).

Se prepararon catalizadores de Pd-Cu y Pd-In soportados sobre la resina aniónica macroporosa WA30. Para depositar el Pd se siguió la metodología detallada en la sección 1.1.2. Una vez obtenido el catalizador Pd(2%)/WA30, se realizó la deposición de Cu o In. Para ello se utilizó el método de reducción superficial controlada, con el objetivo de que tanto el In como el Cu se anclen sobre la superficie del Pd previamente depositado. El método consiste en tomar una solución conteniendo el porcentaje deseado de cobre o indio, y burbujearle N₂ durante 30 minutos con el objetivo de eliminar todos los gases disueltos que pueda contener. Los precursores utilizados fueron Cu(NO₃)₂ · 3H₂O o InCl₃. A la resina que se le va a depositar el segundo metal se le agrega un volumen de agua desionizada, de manera tal que la cantidad de sobrenadante sea aproximadamente el doble que el volumen de catalizador a preparar. Se burbujea N₂ durante 30 minutos y luego H₂ durante 2 horas, previo al agregado de la solución de Cu o In. Luego se agrega la solución, y se continúa burbujear H₂ durante 2 horas. Posteriormente se elimina el sobrenadante y se reduce con solución de sulfato de hidracina en medio fuertemente básico. Finalmente se filtra y se lava con solución 5 g/L de NaCl hasta pH neutro del sobrenadante. De esta manera se obtiene un catalizador de Pd-Cu o Pd-In soportado sobre una resina aniónica macroporosa saturada en iones cloruro.

2. EVALUACION CATALITICA.

2.1. Reactor de Lecho Fijo con Burbujeo de H₂.

Los catalizadores fueron evaluados en un reactor continuo de lecho fijo. El sistema se esquematiza en la Figura 1.

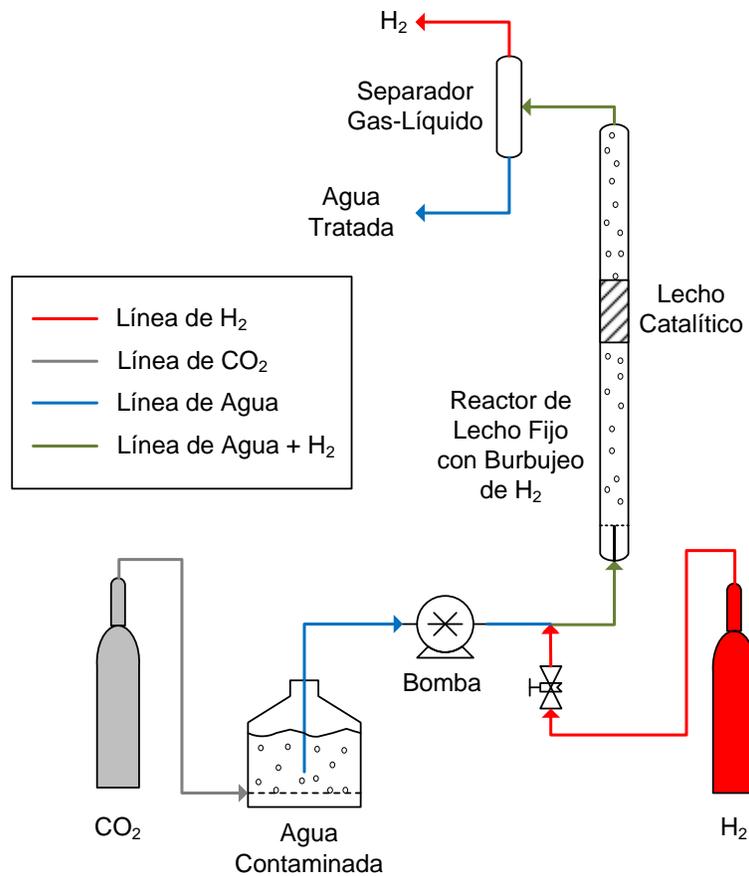


Figura 1: Diagrama del equipo utilizado.

El agua es impulsada por una bomba peristáltica (Marca Cole Parmer) ingresando al reactor por la parte inferior. El caudal se mide en un rotámetro ubicado antes del reactor. El reactor utilizado es de vidrio, de 1 cm de diámetro y 30 cm de longitud. El catalizador se soporta con lana de vidrio. El gas, en este caso H₂, ingresa por la parte inferior del reactor. Previo ingreso al reactor, tanto el agua como el H₂ circulan a través de un tubo de diámetro 1/16" y 15 cm de longitud, de manera de lograr un contacto íntimo que favorezca la saturación del gas en agua.

El agua y el H₂ remanente salen por la parte superior del reactor e ingresan a un separador gas-líquido. El gas es venteado a la atmósfera, mientras que el agua es colectada para su posterior análisis.

El agua conteniendo nitratos o nitritos según el caso, fue preparada utilizando sales de nitrato o nitrito de potasio. Para acidificar la solución de entrada, se utilizaron soluciones diluidas de NaOH o HCl. En el caso en que la solución de alimentación fue acondicionada con CO₂, el mismo fue burbujeado en el seno del líquido hasta pH constante.

Para determinar el contenido de nitratos, nitritos, amonio, bicarbonato, sulfato o cloruro de la solución de salida del reactor, se tomaron alícuotas de 10 mL.

Los resultados obtenidos fueron expresados en % conversión de nitratos o nitritos y % de selectividad a N₂. Las ecuaciones utilizadas se detallarán en los capítulos III, IV y V.

2.2. Reactor Batch.

El equipo de reacción consta de un balón de fondo redondo, de 250 mL, de 3 bocas, de vidrio. A través de estas bocas ingresa, la conexión para burbujear N₂, H₂ o CO₂ según se requiera, un electrodo para medir y poder controlar el pH, y a través de la boca central se introduce el HCl con el cual se controla el pH de la reacción. El balón se agita por medio de un agitador magnético, para operar en un sistema de mezcla perfecta. Todo el sistema se encuentra a presión y temperatura ambiente. Se tomaron muestras de 0,2 mL a intervalos regulares de tiempo y se analizaron las concentraciones de nitrato, nitrito y amonio.

3. ANALISIS DE LAS MUESTRAS.

3.1. Nitritos - Método Colorimétrico de Griess [1].

Este método puede ser empleado para determinar la concentración de nitrito entre

0,01 y 1000 mg NO₂⁻/L. Las muestras no requieren pasos previos de preparación, por lo que pueden ser analizadas directamente cuando salen del reactor. Para el análisis colorimétrico se empleó un espectrofotómetro digital, en el rango visible (335 a 1000nm) marca Cole Parmer. La curva de calibrado se construyó utilizando soluciones de concentración conocida, y posteriormente las mediciones de absorbancia fueron transformadas en unidades de concentración utilizando dicha curva de calibrado.

El reactivo color se preparó de la siguiente manera: a 800 mL de agua se le adicionaron 100 mL de ácido fosfórico 85% y 10 g de sulfanilamida. Una vez disuelta la sulfanilamida se agregó 1 g de 1-naftil etilendiamin clorhidrato, y llevó a 1000 mL.

El método de medición consiste en tomar un volumen conocido de solución incógnita y se le adiciona en forma directa un volumen de reactivo color. Luego de 15 minutos se mide la absorbancia en el espectrofotómetro digital (543 nm) y por medio de la curva de calibrado se determina la concentración de nitritos.

Para obtener la curva de calibrado se procedió de la siguiente manera. Se disolvieron 24,6 g de NaNO₂ (sustancia patrón primaria) y llevó a 500 mL con agua desionizada. Luego, se tomaron 0,3 mL de esta solución y se llevó a 100 mL con agua desionizada. Esta solución es 30 ppm N-NO₂⁻. Finalmente se tomaron alícuotas de 0,1; 0,5 y 1 mL de esta última solución, se le agregaron 2 mL de reactivo color y se enrasó a 100 mL con agua desionizada. Luego de 15 minutos se mide la absorbancia en el espectrofotómetro digital (543 nm).

3.2. Nitratos - Método reducción con columna de Cd + Método Colorimétrico de Griess [1].

El fundamento de esta técnica se basa en la reducción cuantitativa de los iones nitrato en nitritos en presencia de Cd cuperizado. Posteriormente los iones nitrito producidos se analizan por el método de Griess.

Las granallas de Cd (25 g) de 20 a 100 mesh fueron lavadas con HCl 6 M hasta aparición de brillo metálico y luego enjuagadas con agua desionizada. Luego se agitó el Cd

con 100 mL de una solución de CuSO_4 2 %P durante 5 minutos. Se dejó decantar, se eliminó la solución sobrenadante y se repitió el tratamiento con solución de CuSO_4 hasta que comenzó a desarrollarse un precipitado coloidal marrón. Se enjuagó con agua destilada hasta eliminar todo este coloide. Las granallas presentaron un aspecto marrón rojizas. Finalmente fueron introducidas en la columna.

Posteriormente se lavó la columna de Cd con 200 mL de una solución diluida de cloruro de amonio-EDTA de pH = 8,5 (se preparó disolviendo 13 g de NH_4Cl y 1,7 de EDTA en 900 mL de agua, se acondicionó a pH 8,5 con NH_4OH y se llevó a 10 L). Luego se realizó la activación de la misma mediante el pasaje de al menos 100 mL de una solución compuesta por solución estándar de nitrato 5 mg/L de nitrato y la solución cloruro de amonio-EDTA, con una relación 25:75.

Para el análisis de las muestras se tomó 1 mL de solución incógnita y se la diluyó en 25 mL de agua desionizada en matraz de 100 mL. Posteriormente se enrasa a 100 mL con solución de NH_4Cl -EDTA (pH 8,5) y se homogeneizó. Luego se pasó la mezcla por la columna y se recogió el eluido manteniendo un flujo de 7 a 10 mL/min. Este líquido se recogió en un vial de 15 mL, el cual contenía 0,20 mL de reactivo color. La medición de color se realizó entre 10 minutos y 2 horas después de haber agregado el reactivo color en espectrofotómetro visible a 543 nm.

Para obtener la curva de calibrado se procedió de la siguiente manera. Se secó durante 24 hs a 105 °C KNO_3 , y se disolvieron 1,8 g exactamente pesados en 25 mL de agua desionizada. Esta solución tiene una concentración de 10000 ppm N-NO_3^- . Luego se diluyeron 0,3 mL de esta solución y se llevó a 100 mL con agua desionizada. Se prepararon estándares conteniendo 1, 0,5 y 0,1 mL, se adicionaron 25 mL de agua desionizada, y se llevó a 100 mL con solución de cloruro de amonio-EDTA. Luego se procede como se describió para el análisis de la muestra en el párrafo anterior.

3.3. Amonio – Método Berthelot modificado [2].

Para determinar la concentración de amonio en las muestras obtenidas del reactor, se tomaron alícuotas de 1 mL y se las colocaron en matraz de 100 mL conteniendo 15 mL de agua desionizada. Posteriormente se le agregaron en el orden que sigue, 5 mL de reactivo color 1 (se prepara disolviendo en 500 mL de agua desionizada, 0,177 g de Nitroprusiato de Sodio p.a. y 14,21 g de Fenol p.a., se guarda en frasco color ámbar entre 0 y 8°C) y luego 5 mL de reactivo color 2 (se prepara disolviendo en 500 mL de agua desionizada, 11,25 g de NaOH y 21,5 mL de hipoclorito de sodio 55g Cl₂ activo, se guarda en frasco color ámbar entre 0 y 8°C). Se completa el volumen de 100 mL utilizando agua desionizada y se deja al resguardo de la luz. La absorbancia se mide luego de 1 hora y antes de que se cumplan las 24 horas de haber agregado los reactivos, a 633 nm.

Para obtener la curva de calibrado se procedió de la siguiente manera. Se disolvieron 0,378 g de NH₄Cl, exactamente pesados en 10 mL de agua desionizada. Esta solución tiene una concentración de 10000 ppm N-NH₄⁺. Luego, se tomaron 0,3 mL de dicha solución y se llevaron a 100 mL con agua desionizada. Esta solución tiene 30 ppm N-NH₄⁺. Finalmente se toman alícuotas de 0,2; 1 y 2 mL, se le adicionan 5 mL de reactivo color 1 y 2, y se enrasan a 100 mL. Se homogeneizó y se dejó al abrigo de la luz. La absorbancia, al igual que en el análisis de la muestra, se determina luego de 1 hora y antes de que se cumplan las 24 horas de haber agregado los reactivos, a 633 nm.

3.4. Sulfatos – Determinación por turbidimetría [3].

Este método permite analizar sulfatos en un intervalo de 0 a 25 mg/L, en muestras de agua de uso doméstico, industrial y agrícola. Si la concentración de sulfatos es superior a 25 mg/L, se diluye según sea necesario.

La muestra es tratada con cloruro de bario, en medio ácido, formándose un precipitado blanco de sulfato de bario, se requiere de un solvente acondicionador, que contiene glicerina y alcohol, para modificar la viscosidad de la muestra y así permitir que el precipitado de BaSO₄ se mantenga en suspensión, produciendo valores de turbidez estables. La turbidez de este precipitado se mide en un espectrofotómetro a una longitud de onda de

420 nm y con una celda de 1 cm.

La determinación de sulfatos de la muestra se realiza de la siguiente manera. Se toman 10 ml de la muestra de agua a analizar en un erlenmeyer de 50 mL, y añade 1 mL de la solución ácida acondicionadora. Esta solución se prepara mezclando 50 ml de glicerina, 30 mL de HCl concentrado, 300 mL de agua destilada, 100 ml de alcohol etílico y 75 g de cloruro de sodio. Luego se agrega 0,5 g de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, y agita vigorosamente durante 1 minuto. Finalmente, se transfiere la muestra a una celda de 1 cm del espectrofotómetro y lee la absorbancia a una longitud de onda de 420 nm dentro de los 2 minutos siguientes. Los valores de concentración de sulfatos se determinan a través de la curva de calibrado.

La curva de calibrado se prepara con los siguientes valores de concentraciones: 0, 5, 10, 15, 20 y 25 mg/L de SO_4^{2-} . Para ello se colocan en 6 matraces volumétricos de 100 mL los siguientes volúmenes de solución estándar de 100 ppm de SO_4^{2-} : 0, 5, 10, 15, 20 y 25 ml y se enrasa con agua desionizada. La solución de 100 ppm de SO_4^{2-} se prepara disolviendo 0,1479 g de Na_2SO_4 secados a 110 °C durante 2 horas y enrasando en 1000 ml. Se continúa con los pasos marcados en el procedimiento para desarrollar la turbidez. Se grafica la absorbancia en función de los mg/L de SO_4^{2-} .

3.5. Carbonatos y Bicarbonatos [4].

Se toman exactamente 50 mL de muestra y se verifica el pH con fenolftaleína. Si el pH es alcalino, se titula con H_2SO_4 0,1 N hasta viraje al incoloro. Se toma el volumen gastado de ácido y con este se calcula la concentración de CO_3^{2-} . Luego se agrega Indicador 1 (se prepara mezclando 0,1 g de verde de bromocresol y 0,02 g de rojo de metilo y se lleva a 100 mL con etanol 96 %) y se titula con H_2SO_4 0,1 N hasta observar el viraje de la solución de un color azul-celeste a rojo. Se toma el volumen gastado 2 y con este se determina el contenido de HCO_3^- . Los mL gastados en la titulación multiplicados por 100 dan los mg/L de CaCO_3 , que es la forma de expresar los carbonatos y bicarbonatos en agua (alcalinidad).

3.6. Cloruros [5].

Esta determinación, es aplicable para aguas de uso doméstico, industrial y residual. Para analizar los cloruros, la muestra, a un pH neutro o ligeramente alcalino, se titula con nitrato de plata (AgNO_3), usando como indicador cromato de potasio (K_2CrO_4). El cloruro de plata AgCl , precipita cuantitativamente en primer lugar. Al terminarse los cloruros, el AgNO_3 reacciona con el K_2CrO_4 formando un precipitado rojo ladrillo de Ag_2CrO_4 . El pH óptimo para llevar a cabo el análisis de cloruros es de 7 a 8,3 ya que cuando si el pH es mayor a 8,3 el ión Ag^+ precipita en forma de $\text{Ag}(\text{OH})$, mientras que cuando la muestra tiene un pH menor que 7, el cromato de potasio se oxida a dicromato, afectando el viraje del indicador.

Para determinar la concentración de cloruros en las muestras de agua se procede de la siguiente manera. Se colocan 5 mL de la muestra de agua en un erlenmeyer de 125 mL. Luego, para ajustar el pH entre 7 y 8,3 se añaden dos gotas de Na_2CO_3 0,1 N y luego 5 gotas de fenolftaleína. Posteriormente se añade la cantidad necesaria de H_2SO_4 0,1 N hasta viraje al incoloro. Finalmente se agregan 3 gotas de K_2CrO_4 al 5 % y se titula con AgNO_3 0,01 N hasta el vire de amarillo a rojo ladrillo.

4. DETERMINACION DE ISOTERMAS DE ADSORCION.

Las isotermas de adsorción se determinaron en forma batch, utilizando un erlenmeyer de 250 mL, con agitación magnética. Se usaron masas variables de catalizador Pd(2%) o Pd(2%)-Cu(0,5%), soportados sobre resina aniónica macroporosa WA30. Estas masas se adicionaron a 200 mL de solución de concentración conocida de nitritos o nitratos. Para mantener el pH en forma constante, cada punto de las isotermas fue acondicionado a través del burbujeo de CO_2 . La agitación se mantuvo durante 2 horas, ya que experiencias previas permitieron determinar que en este tiempo el sistema llega al equilibrio. Se midió la concentración de nitratos o nitritos de equilibrio y a través de las ecuaciones que se detallan en los Capítulos III y V se construyeron las curvas.

5. ESTUDIOS CINÉTICOS DEL PROCESO DE ADSORCIÓN.

Usando un procedimiento similar al mencionado en el punto anterior, se realizaron experiencias con 0,2 g de catalizador Pd(2%) o Pd(2%)-Cu(0,5%) soportadas sobre resina aniónica macroporosa WA30, agregados a 200 mL de solución conocida de nitritos o nitratos. Para mantener el pH en forma constante, cada punto de las isothermas fue acondicionado a través del burbujeo de CO₂. Se tomaron muestras a intervalos de tiempos preestablecidos y se midió la concentración de nitritos o nitratos. Se graficaron los resultados de concentración en función del tiempo. Se estudió el efecto de temperatura, diámetro de partícula, masa de catalizador, iones competidores y concentración inicial. En los Capítulos III y V se presentan las ecuaciones utilizadas para el tratamiento de los datos.

6. DETERMINACION DE LAS CURVAS DE QUIEBRE O *BREAKTHROUGH*.

Para la determinación de estas curvas se utilizó reactor continuo de lecho fijo. Se utilizaron 7 mL de catalizador Pd(2%) o Pd(2%)-Cu(0,5%) soportadas sobre resina aniónica macroporosa WA30. La solución de concentración conocida de nitratos o nitritos fue acondicionada a través del burbujeo de CO₂. A intervalos de tiempo conocidos se tomaron muestras a las cuales se le determinó la concentración de nitratos o nitritos. Los resultados obtenidos se representaron en una gráfica de C/C₀ vs. Volumen tratado, donde C₀ es la concentración inicial de nitratos o nitritos y C es la concentración de dichos iones a la salida del reactor.

7. CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES.

7.1. Reducción a Temperatura programada (TPR).

Este análisis consiste en colocar una muestra del material a estudiar en un reactor de lecho fijo, a través del cual fluye una mezcla de H₂ diluido en Ar, mientras se aplica una rampa lineal de calentamiento. Los gases que pasan a través del material son analizados en un detector de termoconductividad (TCD) y por comparación con una línea de gas reductor de referencia (que no pasa por el material reducible) se determina cuanto gas reductor es consumido, lo que permite obtener información acerca de la cantidad la especie reducible

existente en la muestra [6].

En este trabajo de tesis se empleó un equipo de reducción a temperatura programada marca Okhura TS 2002. Se trabajó en todos los casos empleando 100 mg de muestra de catalizador, una rampa de calentamiento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ y una mezcla de gas reductor al 5% de H_2 en Ar. Como detector se utiliza un TCD. Este tipo de análisis permite determinar, la temperatura a la cual las especies reducibles de la muestra han completado su reducción. Por otro lado se puede determinar si existen interacciones entre los metales presentes en el catalizador. Estas interacciones se reflejan en cambios en las temperaturas de reducción de los metales. La interacción puede darse entre los metales, o entre un metal y el soporte. Es posible determinar la existencia de especies segregadas, o en el caso de obtenerse perfiles muy anchos, se puede inferir que existen partículas de gran tamaño, o con diferentes interacciones con el soporte. La cuantificación del grado de reducción se determina en base al consumo de H_2 .

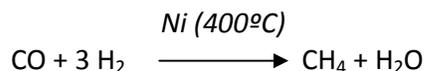
Las muestras fueron caracterizadas después de diversos tipos de tratamientos:

- Calcinadas en aire 4 h a 500°C con una velocidad de calentamiento $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$.
- Reducidas en flujo de H_2 con velocidad de calentamiento $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.
- Evaluadas en reacción (sólo habiendo sido secadas a baja temperatura luego de la reacción.)

7.2. Quimisorción dinámica de CO.

Esta técnica se basa en la capacidad que tienen los metales de quimisorber el CO. Las experiencias se realizan en un reactor de lecho fijo. Se carga una cantidad de catalizador suficiente como para que se quimisorban al menos 4 pulsos de CO, a través del cual, inicialmente se hace circular H_2 , con una rampa de temperatura determinada para reducir el catalizador. Luego, a alta temperatura se purga con N_2 para desorber todo el H_2 que haya quedado adsorbido en el metal. Finalizada la purga, se ajusta baja la temperatura al valor deseado, y luego de estabilizado el sistema, se inyectan pulsos de 250 μL de CO al 2,5%

en Ar. Los gases de salida se alimentan a un reactor de metanación, con el objetivo de aumentar la sensibilidad del sistema. En este reactor, el CO reacciona con H₂ sobre un catalizador de Ni produciendo CH₄ según la siguiente reacción:



Los gases de salida de la metanación se alimentan en forma continua a un detector de ionización de llama (FID). Se inyectan pulsos hasta que se satura el metal, lo que se detecta por un valor de área igual a la de un blanco (sin catalizador). A partir de este valor y asumiendo una estequiometría de quimisorción 1:1 sobre los átomos metálicos, se calcula la dispersión.

7.3. Espectroscopía Infrarroja (FTIR).

Los análisis de Espectroscopía Infrarroja se realizaron con un equipo marca Shimadzu IR Prestige-21. Las muestras fueron diluídas con KBr (1:100) y pastilladas. Se prepararon discos de catalizador auto soportados, de 13 mm² de superficie y con masas que variaban entre 15 y 25 mg, de modo de lograr un espesor aproximadamente constante entre las diferentes muestras.

7.4. Difracción de rayos X (DRX).

Cuando un haz monocromático de rayos X irradia una muestra se generan fenómenos espectroscópicos, de absorción, emisión y fluorescencia y fenómenos ópticos que dan lugar a la refracción, reflexión y difracción.

El método de difracción de rayos X se basa en la capacidad de difractar los rayos incidentes que tienen los cristales, dado que están constituidos por una red con una distribución regular de átomos, iones o moléculas separados una distancia menor o del mismo orden que la longitud de onda de los rayos X. Se verifica la Ley de Bragg que establece

que cuando se cumple que el $\sin \theta = v \lambda / 2 d$ (donde θ = ángulo de incidencia, v = número entero que representa el orden de difracción, λ = longitud de onda de la fuente de rayos X, d = distancia interplanar), la interferencia es constructiva y generará bandas detectables a distintos ángulos de incidencia.

En este trabajo de tesis se emplea un equipo Shimatzu modelo XD-D1, a 30 kV y 40 mA, con una fuente de $\text{CuK}\alpha$ con una velocidad de barrido de 1 min^{-1} y valores de 2θ de 10 a 100° . Se empleó un sistema de adquisición de datos *home-made*, los cuales fueron comparados con los resultados de procesamiento del equipo.

7.5. Espectroscopía fotoeléctrica de rayos X (XPS).

Esta técnica se basa en la capacidad de los electrones de los átomos de una muestra, de proyectarse fuera de la misma al ser irradiados con fotones de una energía superior a la de su energía de enlace (BE). La energía cinética con que son proyectados es igual al exceso de energía del fotón incidente respecto a la BE. La energía cinética (E_c) que mide el detector será resultado de sustraer al cambio total que sufre el sistema durante el proceso fotoelectrónico ($h \nu$), la BE y una constante que es propia de cada equipo de análisis (Φ_{espec}) y que se relaciona con el vacío residual, la eficacia de los lentes para colimar los electrones, etc (ver Ecuación 1).

$$E_c = h \nu - BE - \Phi_{\text{espec}} \quad \text{Ec. 1}$$

En este trabajo de tesis se emplearon dos equipos de análisis de superficie XPS. Uno Axis Ultra DLD (Kratos Tech.) empleando una fuente $\text{AlK}\alpha$ (1486,6 eV) a 15 kV y 10 mA y otro multitécnicas de superficies UNI Specs, empleando una fuente $\text{AlK}\alpha$ (1486,6 eV) a 15 kV y 10 mA.

7.6. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

En un microscopio electrónico de transmisión se irradia la muestra con un haz de

electrones. Este haz pasa por una serie de colimadores que lo concentran. Luego una lente, capta los electrones y forma una primera imagen que es aumentada por una serie de lentes proyectoras para finalmente hacerla visible en una pantalla fluorescente, que puede ser fotografiada.

Se empleó un equipo Joel 100 CX operando a 100 kV (perteneciente al Centro Regional de Investigaciones Básicas y Aplicadas de Bahía Blanca). La muestra es preparada colocándola sobre una rejilla de cobre y se la dispersa en un solvente inerte como etanol con ayuda de un ultrasonido. Finalmente se depositaron unas gotas sobre la rejilla y se dejó secar para luego observarla con el microscopio.

Para determinar el tamaño se midieron aproximadamente 100 partículas en las micrografías TEM. La media aritmética (D_L), el promedio volumen área (D_{VA}) y el promedio volumen peso (D_{vw}) [7] fueron calculados con las siguientes fórmulas:

$$D_L = \frac{\sum n_i \cdot d_i}{\sum n_i} \quad \text{Ec. 2}$$

$$D_{VA} = \frac{\sum n_i \cdot d_i^3}{\sum n_i \cdot d_i^2} \quad \text{Ec. 3}$$

$$D_{vw} = \frac{\sum n_i \cdot d_i^4}{\sum n_i \cdot d_i^3} \quad \text{Ec. 4}$$

Luego con los valores obtenidos de los recuentos se realizaron histogramas, donde se representan las frecuencias en que aparecen determinados valores de tamaños de partículas.

7.7. Microscopía electrónica de barrido (SEM) – Análisis químico Elemental por rayos X con sonda de electrones (EPMA).

Para la observación y obtención de las micrografías (SEM), y para el análisis químico

elemental por (EPMA), porciones representativas de las muestras de catalizador (microesferas y hemiesferas de las muestras de resinas) se adhirieron con cinta adhesiva doble faz sobre portamuestras metálicos.

A continuación, los preparados se recubrieron con oro (para SEM) y con carbono (para EPMA) empleando un Sistema de Deposición Combinado metal/carbono, SPI SUPPLIES, 12157-AX.

Los especímenes se examinaron con un Microscopio Electrónico de Barrido, JEOL, JSM 35C, equipado con un sistema dispersivo en energía (EDAX) que permite realizar análisis químico elemental por rayos X. Esta técnica, conocida como Microanálisis de Rayos X por Sonda de Electrones (EPMA), permite detectar sólo aquellos elementos cuyo número atómico esté comprendido entre 11 (sodio) y 92 (uranio) inclusive.

El análisis químico elemental cualitativo se llevó a cabo tratando los espectros de rayos X con el software del sistema EDAX. Los resultados semicuantitativos se obtuvieron usando el método cuantitativo teórico, denominado SEMIQ, que no requiere del empleo de estándares. Los espectros de rayos X se adquirieron con una tensión de aceleración de 20 kV. La metodología analítica empleada considera como el cien por cien al total de elementos presentes detectados. La distribución porcentual se expresa sobre esta base.

En las observaciones por microscopía electrónica de barrido la adquisición de las imágenes fue realizada en forma digital empleando el sistema SemAfore. La observación se realizó bajo el modo de imágenes de electrones secundarios utilizando una tensión de aceleración de 20 kV.

En el análisis químico elemental por rayos X con sonda de electrones para las muestras de esferas y hemiesferas de catalizadores Pd(2%), Pd(2%)-Cu(0,5%) y Pd(2%)-In(0,5%), todos los espectros de rayos X se adquirieron en las mismas condiciones operativas utilizando tiempos de adquisición de 200 segundos. Se seleccionaron áreas de aproximadamente $5\mu \times 5\mu$ (x 1200 - x 12000).

Los elementos químicos identificados en las muestras, fueron cloro (Cl), paladio (Pd), cobre (Cu) e Indio (In).

Bibliografía

- [1] Standard methods for the examination of water and wastewater, Edición 2003.
- [2] M. Berthelot, Repert. Chim. Appl. 282 (1859) 47.
- [3] American Society for testing and Materials. Annual book of Standards 1994
Determinación de Sulfatos por turbidimetría en agua. Método ASTM D 516-90.
- [4] American Society for testing and Materials. Annual book of Standards 1994
Determinación de Alcalinidad del agua. Método ASTM D 1067-92.
- [5] American Society for testing and Materials. Annual book of Standards 1994
Determinación de Cloruros en agua. Método ASTM D 1125-91.
- [6] G.Ertl, H.Knozinger, J.Weitkamp; Handbook of heterogeneous catalysis, Ed. VCH (1997),
Weinheim (Germany).
- [7] C. Piqueras. Applied Catalysis A: General, 313 (2006) 177.

CAPITULO III

Eliminación Catalítica de Nitritos



Capítulo III

Eliminación Catalítica de Nitritos



Introducción

En éste capítulo se estudian los catalizadores monometálicos de Pd soportados sobre SiO_2 y una resina aniónica macroporosa denominada comercialmente WA30 (Marca *Mitsubishi*). Se presentan resultados tanto de evaluación catalítica en un reactor de lecho fijo con burbujeo de H_2 , como de caracterización.

Como se describe en el Capítulo I, los catalizadores monometálicos de Pd específicamente para eliminación de nitritos fueron investigados por varios autores [1-4]. En general las conclusiones obtenidas fueron que los catalizadores más activos son los de Pd soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mientras que sus análogos de SiO_2 presentaron menor actividad catalítica, es decir, menor velocidad de reacción, pero tuvieron un mejor comportamiento en lo que refiere a selectividad a N_2 .

La selección del mejor catalizador ha estado basada, en la mayor parte de las publicaciones, en el criterio de mejor actividad, resultando ser el Pd/ γ -Al₂O₃. Sin embargo, en esta tesis, el criterio de selección de los catalizadores con mejor performance, fue en todos los casos, aquel que mejor selectividad a N₂ presentó. Esto se debe a que los estudios estarán siempre orientados a encontrar un proceso aplicable a escala, para purificación de aguas contaminadas destinada a consumo humano, y si un catalizador elimina rápidamente los iones nitrato o nitritos, pero genera más de 0,5 mg/L de amonio, el mismo no puede ser utilizado en este proceso.

Hörold *et al.* [1] encontraron que un catalizador sintetizado con 2 % de Pd sobre SiO₂ mostró una actividad catalítica de 214 mgNO₂⁻/g_{cat}.h mientras que el catalizador con 2 % de Pd soportado en γ -Al₂O₃ mostró una actividad de 490 mgNO₂⁻/g_{cat}.h en un **reactor batch**. Sin embargo, la selectividad a N₂ fue completamente diferente, ya que el catalizador soportado en alúmina generó 13 mg/L de amonio, mientras que el de sílice solo produjo 0,38 mg/L de amonio, valor que se encuentra dentro de los límites correspondientes al agua potable. Finalmente, al optimizar el catalizador, estos autores pudieron determinar que un catalizador que contiene 1 % de Pd sobre sílice, tiene una velocidad de desaparición de nitritos de 280 mgNO₂⁻/g_{cat}.h y una generación de amonio de 0,04 ppm de amonio. Por este motivo, en el desarrollo de este capítulo se evaluarán catalizadores de 1 % de Pd soportados sobre sílice.

Por otro lado, siguiendo con una de las líneas del grupo de trabajo, se evaluarán catalizadores monometálicos de Pd soportados sobre una resina aniónica macroporosa, debido a que en estudios preliminares se pudo observar que mostraron una excelente selectividad a N₂.

Se presentarán en este capítulo además, dos novedosos procesos de eliminación de nitritos denominados **Intercambio – Regeneración** y **Reacción – Intercambio – Regeneración**, que actualmente se encuentran en trámite de patentamiento [5].

La descripción de los métodos de preparación, así como fundamentos y procedimientos de las técnicas de caracterización y evaluación catalítica se desarrollaron en

el Capítulo II. En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos.

Catalizadores de Pd/SiO₂

1. EVALUACIÓN EN REACTOR BATCH.

Se evaluó la actividad catalítica del catalizador Pd(1,1%)/SiO₂ en un reactor batch con el objetivo de comparar los resultados obtenidos en laboratorio, con los publicados en la bibliografía. La reacción se llevó a cabo utilizando un volumen de agua desionizada de 80 mL, temperatura de 20 °C, velocidad de agitación de 1000 rpm, flujo de hidrógeno de 400 mL/min, masa de catalizador en polvo de 204,6 mg, pH constante e igual a 5, manteniéndolo en este valor por el agregado de pequeñas cantidades de ácido clorhídrico 0,1 N.

Los resultados se muestran en la Figura 1. Estos resultados son similares a los informados por *Höroid* [1], en lo referente a que es posible llegar a una conversión del 100%, obteniendo una selectividad a N₂ cercana a 100%.

Se determinó la velocidad de reacción inicial de desaparición de nitritos, resultando ser de 352,7 mgNO₂⁻/ g_{cat}·h, y la formación de amonio fue de 0,18 mg/L. Estos resultados demuestran que tanto la velocidad de reacción como la selectividad a amonio son algo superiores a las observadas por *Höroid et al.* quienes observaron velocidades iniciales de 280 mgNO₂⁻/ g_{cat}·h y concentraciones finales de amonio de 0,07 mg/L. Esto puede deberse a la naturaleza de la sílice o a la temperatura de reacción. Sin embargo, aunque la selectividad a N₂ sea levemente inferior a la publicada por este autor, los valores de concentración de amonio que se generan están dentro de los límites permisibles de agua potable.

Se concluye de este modo, que el catalizador preparado (Pd(1,1%)/SiO₂) presenta un buen desempeño en la reacción de reducción de nitritos, tanto en lo referente a velocidad de

reacción como a selectividad a N_2 y, por lo tanto, se evaluó en el reactor de lecho fijo, que es el objetivo fundamental de esta tesis.

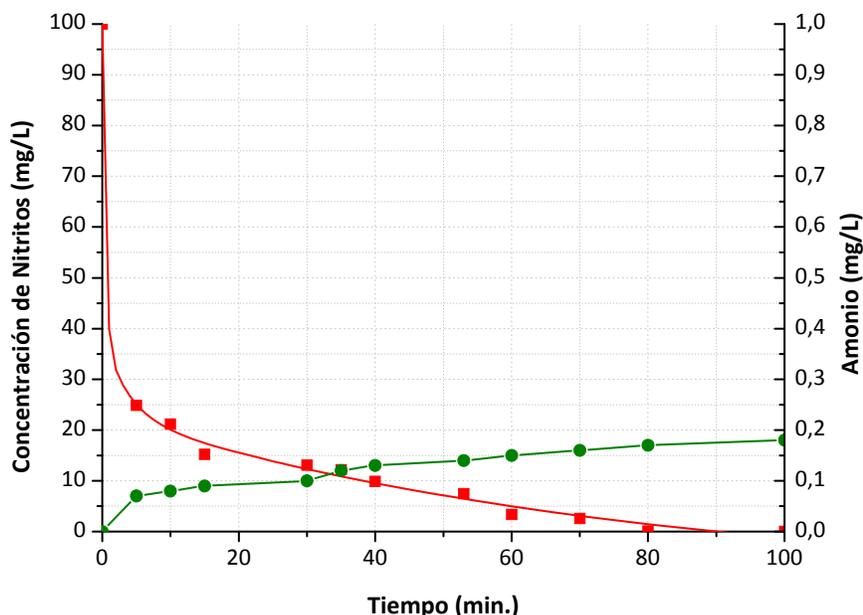


Figura 1: Reacción batch de nitritos. Condiciones de reacción: 80 mL agua desionizada, $C_0 = 100$ ppm NO_2^- , velocidad de agitación 1000 rpm, Flujo de $H_2 = 400$ mL/min, Masa de catalizador 204,6 mg, pH constante = 5.

2. EVALUACIÓN EN REACTOR DE LECHO FIJO.

Las experiencias en flujo continuo se realizaron en un reactor tubular de lecho fijo de vidrio. La alimentación de agua artificialmente contaminada con nitritos ($NaNO_2$, 100 mg/L de NO_2^-) se realizó utilizando una bomba peristáltica de forma tal de asegurar caudal de alimentación constante. Se emplearon 3 g de catalizador de tamaño de partícula 20 – 40 mesh, y 10 g de vidrio (diámetro de partícula mayor a 20 mesh). El catalizador fue previamente reducido a 350 °C por 1 hora en flujo de H_2 (100 mL/min). La saturación con CO_2 de la solución de NO_2^- se realizó a través del burbujeo de CO_2 gaseoso en el seno del líquido a temperatura y presión atmosférica. La toma de muestras se realizó tomando alícuotas de 15 mL. Tanto nitritos como amonio, fueron determinadas utilizando métodos colorimétricos adaptados [6][7]. Los resultados fueron expresados como conversión de NO_2^- (X, %), selectividad a amonio ($S_{NH_4^+}$, %) y selectividad a nitrógeno (S, %). Estos parámetros

fueron definidos de la siguiente manera:

$$X (\%) = [1 - (C/C_0)] \times 100 \quad \text{Ec. 1}$$

$$S_{\text{NH}_4^+} (\%) = [C_{\text{NH}_4^+}/(C_0 - C)] \times 100 \quad \text{Ec. 2}$$

Donde C_0 es la concentración inicial de nitritos o de alimentación (mmol/L N-NO_2^-), C es la concentración de nitritos a tiempo t , y $C_{\text{NH}_4^+}$ es la concentración de amonio (mmol/L N-NH_4^+) a tiempo t . Debido a que las concentraciones de N_2 y N_2O (en muy pequeñas cantidades) formado por reacción química son imposibles de medir en el equipo utilizado, se realiza la suposición de que los únicos productos de reacción posible son N_2 y NH_4^+ . Teniendo en cuenta esta suposición la selectividad a N_2 se define como:

$$S (\%) = 100 - S_{\text{NH}_4^+} \quad \text{Ec. 3}$$

Las experiencias se realizaron utilizando caudal de agua constante entre 2 y 10,5 mL/min aproximadamente. La temperatura de la alimentación fue de entre 20 y 22 °C y la presión de 1 atm.

La velocidad global de desaparición de nitritos fue calculada utilizando datos obtenidos de este reactor tipo flujo pistón, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$r = C_0 \cdot X / (W/F) \quad \text{Ec. 4}$$

Donde r es la velocidad global de desaparición de nitritos, C_0 es la concentración de alimentación del reactor ($\text{mmol NO}_2^-/\text{L}$), W es la masa de catalizador (g) y F es el flujo de agua a la entrada del reactor (L/s). Obviamente, este es un valor promedio de velocidad de reacción entre la entrada y la salida del reactor.

2.1. Saturación de la alimentación con H_2 .

La primera experiencia llevada a cabo en el reactor de lecho fijo, se realizó con el objetivo de determinar si la reacción se puede completar solubilizando hidrógeno en el agua de alimentación, sin la necesidad de burbujear el mismo a través del lecho catalítico. Para ello, se saturó una solución de 100 mg/L de nitritos disueltos en agua desionizada y se hizo circular dicha mezcla a través del reactor de lecho fijo. El pH de la alimentación fue de 2,63 y el caudal de agua al ingreso del reactor de 2,05 mL/min.

En la Figura 2 se puede observar la curva de solubilidad de H_2 en agua a diferentes temperaturas.

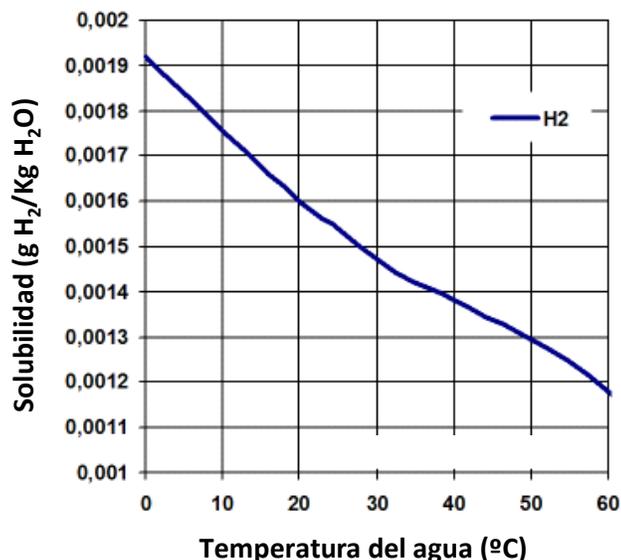


Figura 2: Solubilidad de H_2 en agua en función de la temperatura. Fuente: [8]

Teniendo en cuenta que la reacción se produce a $20\ ^{\circ}C$, se puede extraer de la Figura 2 que la cantidad disuelta de H_2 será de 0,8 mmoles/Kg de agua. Según la estequiometría de la reacción de reducción de nitritos a N_2 se ve que para reducir 2 moles de nitritos son necesarias 3 moles de hidrógeno, por lo que la cantidad de H_2 disuelto en agua a $20\ ^{\circ}C$ puede reducir como máximo 0,533 mmol NO_2^-/Kg de agua, lo que equivale a una concentración de 24,5 $mgNO_2^-/Kg$ de agua. En la experiencia realizada en laboratorio se pudo observar una conversión del 20 %, es decir que la cantidad de iones nitrito eliminados fue de 20 mg/L con una selectividad a N_2 de 100 %. De esta manera se concluye que si se

desea eliminar 100 mg/L de iones nitrito en un solo paso a través de un reactor de lecho fijo, será necesario burbujear H₂ a través del lecho catalítico, de manera que este se solubilice en el agua, a medida que se va consumiendo por efecto de la reacción química.

2.2. Estudio de las variables del proceso.

Se estudió el efecto de diferentes variables operativas del reactor, en el comportamiento catalítico. A continuación se presentan los resultados obtenidos al estudiar el efecto de: caudal de agua, caudal de hidrógeno, pH de alimentación y agente acidificante (HCl y/o CO₂), manteniendo en todos los casos la masa de catalizador constante.

2.2.1. Variación del flujo de hidrógeno.

La reducción de nitritos en medio acuoso utilizando hidrógeno como agente reductor puede dar como productos de reacción nitrógeno y amonio según las siguientes reacciones globales:



La estequiometría de la reacción indica que un exceso o defecto de hidrógeno no debería modificar la selectividad a N₂. Sin embargo, *Hörold et al.* [1] establecieron que al disminuir la presión parcial de H₂ en la reacción, aumenta la selectividad a N₂.

Se realizó una serie de experiencias en las que se modificó el caudal de hidrógeno, manteniendo las demás variables constantes. La reacción se llevó a cabo utilizando 3 g de catalizador Pd(1,1%)/SiO₂, tamaño de partícula 20-35 mesh, pH de alimentación 4,2, alimentación saturada en CO₂ con una concentración de 100 mg/L de nitritos y flujo de agua constante e igual a 2,33 mL/min. Los caudales de hidrógeno se variaron entre 3, 12 y 23,08 mL/min. Los resultados se muestran en la Figura 3.

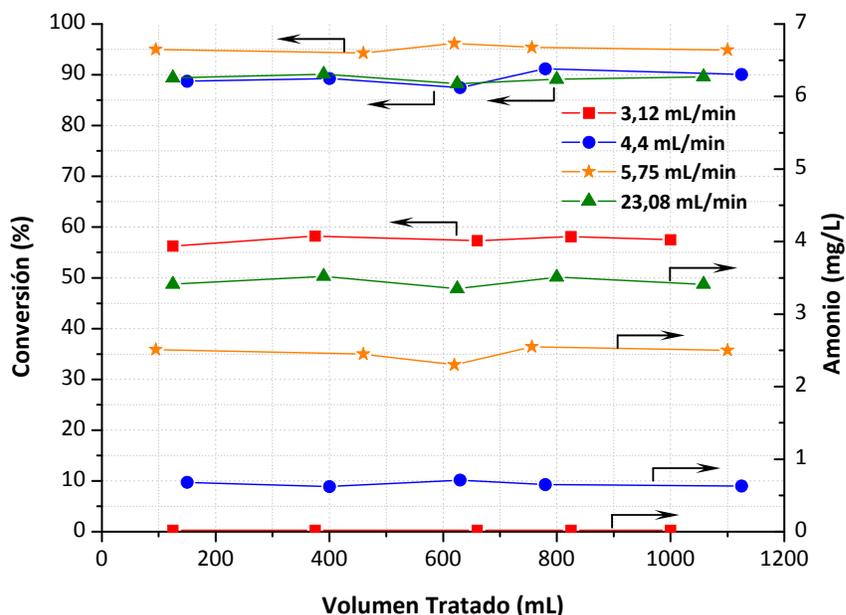


Figura 3: Evolución de la conversión y la concentración de amonio generado para distintos caudales de H₂.

En primer lugar, se destaca que el reactor presenta una dinámica muy estable a lo largo de la reacción, ya que no se observan variaciones u oscilaciones en las concentraciones de salida de amonio o nitritos en función del tiempo.

Por otro lado, se observa que al aumentar el flujo de hidrógeno en el rango 3,12 a 5,75 mL/min, aumenta la conversión de nitritos. La concentración de H₂ disuelto disminuye a lo largo del reactor, debido a que se consume en la reacción de reducción de nitritos. Sin embargo, debido a que a través del lecho catalítico se encuentra circulando continuamente hidrógeno gaseoso puro, este se re-solubiliza en el agua presente en el lecho catalítico, manteniendo la concentración de H₂ disuelto disponible para reaccionar.

Los resultados mostrados en la Figura 3 indican que al aumentar el caudal de hidrógeno, la velocidad de disolución de H₂ en el agua aumenta, y por ende aumenta la concentración de H₂ disponible para reaccionar. Se puede ver además, que una pequeña variación en el flujo de hidrógeno (de 3,12 mL/min a 4,4 mL/min), provoca un gran aumento en la conversión, aumentando de 57 % a 90 %. Sin embargo, cuando el caudal es excesivo, la conversión comienza a disminuir. Esto se debe a que la velocidad del hidrógeno en el reactor

es tan alta que arrastra el agua, disminuyendo de este modo el tiempo de residencia, y por ende, la conversión.

Una situación inversa se observa en lo referente a selectividad a N_2 , ya que al aumentar el flujo de hidrógeno, aumenta la concentración de amonio generada, y por consiguiente disminuye la selectividad a N_2 . Esto se debe a que durante la reducción de nitritos, un exceso de hidrógeno provoca la sobre-reducción de los mismos hacia su menor estado de oxidación.

Los mejores resultados de conversión se obtuvieron para un flujo de hidrógeno de 5,75 mL/min ($X = 95 \%$), aunque la selectividad a N_2 fue $S = 92 \%$. Por otra parte, los mejores resultados de selectividad se obtuvieron cuando el flujo de H_2 fue de 3,12 mL/min ($S = 99 \%$). No obstante, la conversión en este caso solo alcanzó un valor del 57 %. Finalmente, cuando se utilizó un flujo de hidrógeno intermedio de 4,4 mL/min, se observaron elevados valores en la conversión ($X = 90 \%$) con selectividades a N_2 relativamente altas ($S = 98 \%$).

2.2.2. Variación del flujo de agua.

El caudal de agua que circula a través del lecho catalítico, está directamente relacionado con el tiempo de residencia. A mayor caudal de agua, menor tiempo de residencia.

Se evaluaron las conversiones y selectividades de la reacción catalítica de nitritos a temperatura y presión atmosférica, flujo de hidrógeno constante e igual a 2,35 mL/min, pH de alimentación (ajustado con HCl) 2,65, concentración de nitritos y cloruros 100 mg/L y 160 mg/L respectivamente. Los flujos de agua se variaron entre 2,05 y 10,5 mL/min, que corresponden respectivamente a 41 y 210 mL H_2O /(g $_{cat}$ ·h), respectivamente.

En la Figura 4 se muestran los perfiles de reducción de NO_2^- en el reactor continuo de lecho fijo y las concentraciones de amonio generadas. Para caudales de 4,75 mL/min se obtienen conversiones superiores al 96%, mientras que para 2,05 mL/min se observa que la

conversión es total. Estos caudales representan una velocidad espacial másica (WHSV) de 95 h^{-1} y 40 h^{-1} respectivamente, lo cual desde el punto de vista de la aplicación a mayor escala es muy bueno. También resulta destacable que para caudales más altos (7 y $10,5 \text{ mL/min}$), si bien las conversiones no llegan al 100 %, son muy altas, ya que en ambos casos está entre 87 y 95 %.

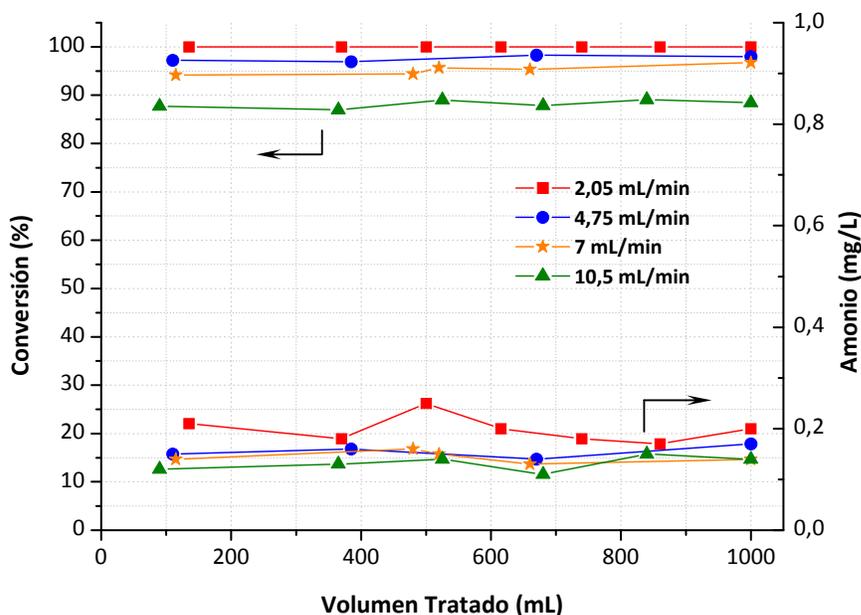


Figura 4: Evolución de la conversión y la concentración de amonio generado para distintos caudales del agua de alimentación.

Se puede observar además que en todos los casos, la concentración de amonio generado, es inferior a los límites establecidos para agua potable y que esta concentración, aumenta levemente al disminuir el caudal de agua de alimentación. Por lo tanto, se puede concluir, que la modificación del caudal de agua, no afecta sensiblemente a la selectividad a N_2 , pero si lo hace con la conversión.

2.2.3. Variación del pH de alimentación.

La reducción de nitritos conduce a la formación de iones OH^- , lo que provoca un aumento en el pH de la solución. Este aumento del pH inhibe la reacción [2][9-13] por lo que se hace necesario acidificar la solución de alimentación, para neutralizar los grupos OH^- que

se van produciendo por reacción química. Se realizaron experiencias a caudal de H₂ y concentración de alimentación constantes, variando el pH de la solución de entrada. El caudal de agua de alimentación al reactor se mantuvo constante e igual a 2,05 mL/min, caudal de H₂ de 2,65 mL/min, y a temperatura y presión atmosférica. Esta experiencia presenta la particularidad de que se llevó a cabo en forma continuada, es decir que cada vez que se realizó un cambio de pH en la alimentación, no se lavó el lecho, sino que se comenzó con la toma de muestras en forma inmediata, de manera tal de registrar con las medidas realizadas, los estados transientes, hasta que el sistema alcanza su nuevo estado estacionario. La primera experiencia se realizó a pH 2,21, las siguientes a 2,63, 5,73 y finalmente 2,95. La concentración de nitritos a la entrada del reactor fue de 100 mg/L.

El pH se ajustó con una solución diluida de ácido clorhídrico, por lo que en cada una de las experiencias, fue cambiando la concentración de iones cloruro en función de la cantidad de ácido agregado. En la Tabla 1 se puede observar la concentración de cloruros para cada una de las soluciones tratadas, así como el pH a la salida del reactor y la conversión de nitritos.

pH Alimentación	pH Salida	Conversión de Nitritos (%)	Concentración de Cl ⁻ (mg/L)
5,73	9,64	27	0
2,95	6,16	91,5	53,5
2,63	2,71	100	107
2,21	2,39	98,1	160

Tabla 1: Efecto del pH de alimentación.

En la Figura 5 se muestra la evolución de la conversión y la concentración de amonio generado en función del volumen de agua tratado. La primera experiencia realizada se efectuó con pH 2,21. Se puede ver que la conversión es muy estable, es decir que se mantiene prácticamente constante a lo largo de toda la reacción. Se puede ver además en la Tabla 1 que el pH a la salida del reactor es de 2,39, por lo que se puede concluir que el pH es prácticamente constante a lo largo de todo el lecho. Cuando se comenzó a alimentar el reactor con una solución de pH 2,63, se observó que la conversión subió al 100 %, y al igual

que en la experiencia anterior, prácticamente no se observa un gradiente de pH a lo largo del lecho catalítico. Este incremento en la conversión puede ser debido a la disminución en la concentración de cloruros (de 160 mg/L a 107 mg/L) que compiten con los iones nitrito en la adsorción sobre los sitios activos. Sin embargo, este efecto es prácticamente despreciable, ya que la diferencia en la conversión en uno y otro caso es apenas del 1,9 %.

Un comportamiento diferente se observa cuando la alimentación se realiza sin acidificar la solución. El pH resultante de una solución de 100 mg/L de iones nitrito en agua desionizada es aproximadamente 5,73. En la Tabla 1 se puede observar que el pH de salida en esta experiencia es de 9,64 (un aumento de pH de 3,91) lo que provoca una conversión extremadamente baja con respecto a las experiencias anteriores, en las que se acidificó la solución de alimentación. Esto responde a lo detallado en la bibliografía [2], es decir, a mayor pH de reacción, menor conversión de nitritos. También se puede observar en la Figura 5 que durante la primera mitad del volumen tratado, la conversión cae continuamente. Esto se debe a que cuando la reacción comenzó, el lecho catalítico presentaba un pH muy ácido de aproximadamente 2,71. Al avanzar la reacción se generan grupos OH^- que se van neutralizando con estos grupos H^+ presentes en el lecho y que provocan un aumento en el pH en el mismo. Este incremento de pH produce una disminución de la conversión. Luego de un cierto volumen tratado, y debido al agotamiento de los protones y al hecho de que se generan una pequeña cantidad de oxidrilos por la baja conversión, el sistema se estabiliza. El valor de conversión final de esta etapa es de aproximadamente 27%.

Para corroborar este efecto, se vuelve a disminuir el pH de la solución de alimentación, a 2.91. Al inicio de esta etapa se observa un incremento de la conversión debido a que los protones alimentados al sistema neutralizan los grupos OH^- presentes en el lecho. Al disminuir la concentración de OH^- , el pH del lecho catalítico disminuye, provocando un aumento en la conversión, hasta estabilizarse en un valor constante e igual a 91,5 %.

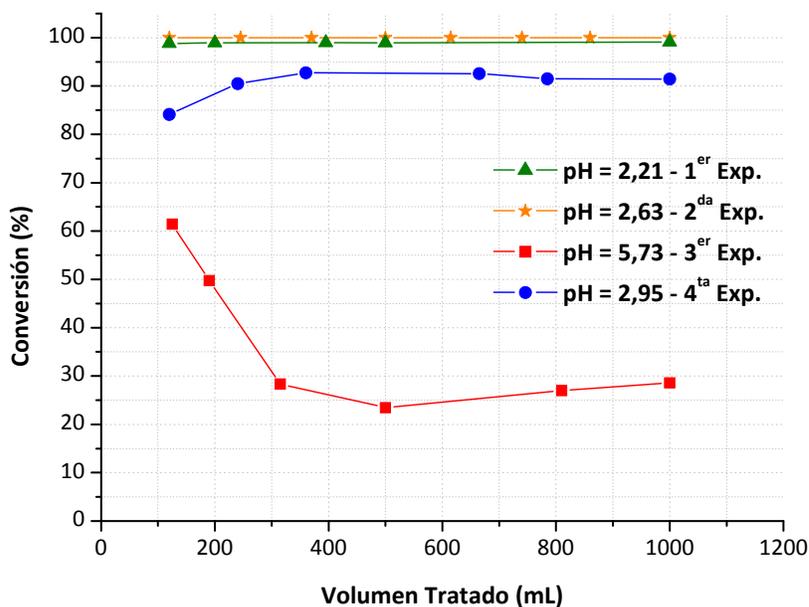


Figura 5: Evolución de la conversión para distintos valores de pH de la solución de alimentación

Se debe tener en cuenta que el manejo del pH y la estrategia de control impactan no solo en la selectividad y actividad del catalizador, sino que también en la estabilidad, dado que puede producir disolución parcial de metales del catalizador, además de problemas de corrosión en el sistema. Por lo tanto, es imprescindible lograr un manejo optimizado de esta variable en procesos continuos.

En la secuencia experimental descrita, se utilizó el mismo catalizador. Al finalizar esta secuencia, se repitieron las condiciones experimentales correspondientes a la primera etapa, obteniéndose la misma conversión (no mostrado), lo que indica que no hubo desactivación.

2.2.4. Efecto de los iones competidores.

El estudio del efecto de diferentes variables de proceso presentado en los puntos anteriores, fue realizado utilizando como alimentación una solución de nitritos en agua desionizada, es decir, con un único anión presente en el agua, sin la presencia de iones “competidores”. Esta es una situación simplificada, y puede diferir de lo que ocurra al utilizar

agua conteniendo diferentes sales. El agua, ya sea proveniente de ríos o de pozos, contiene una gran cantidad de iones. Los aniones que se encuentran habitualmente en mayores concentraciones son cloruros, sulfatos y bicarbonatos. Las concentraciones de estos iones en el agua natural es muy variable, por lo que para la realización de las experiencias de esta tesis, se fijaron valores de concentración de tal manera que las mismas sean exactamente la mitad de las especificadas por las normas de agua potable. El fundamento de esta elección se basa en que en caso de aplicar este tipo de tecnología de eliminación catalítica de nitritos, esta etapa debería ser la última del proceso de purificación. Esto quiere decir, que en las primeras etapas de purificación los sulfatos, bicarbonatos y cloruros, serán ajustados a las normas de calidad vigentes, y posteriormente se aplicará la tecnología de eliminación de nitritos. De este modo, las concentraciones que se utilizaron en el estudio que se presenta a continuación son: cloruros, 125 mg/L; sulfatos, 100 mg/L y bicarbonatos, 150 mg CaCO₃/L.

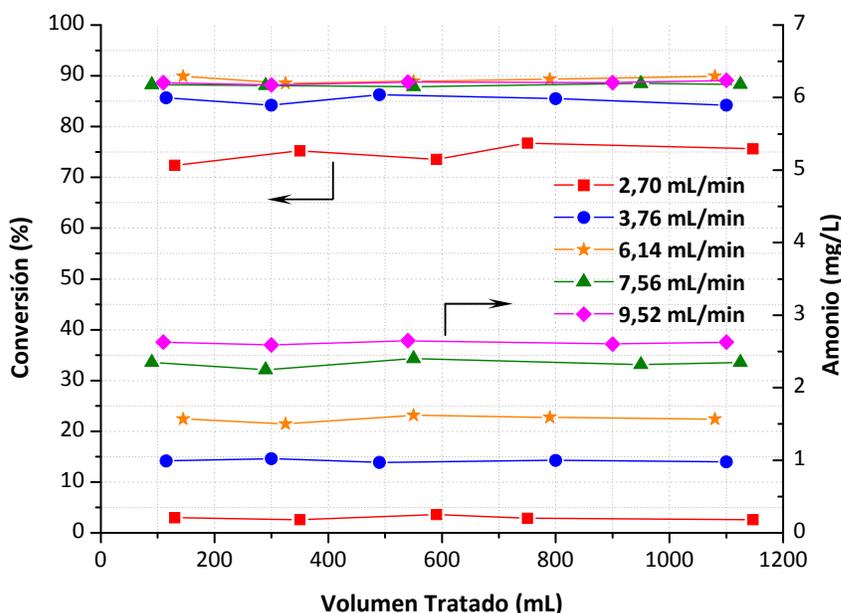


Figura 6: Evolución de la conversión y la concentración de amonio generado para distintos caudales de H₂ en presencia de iones competidores.

En la Figura 6 se muestran los resultados obtenidos de una serie de experiencias llevadas a cabo a flujo de agua constante e igual a 2,33 mL/min, con el agua de alimentación saturada en dióxido de carbono (pH = 5,2), y con la siguiente concentración de iones: nitritos, 100 mg/L; sulfatos, 97,6 mg/L; cloruros, 131,5 mg/L y bicarbonatos, 180 mgCaCO₃/L;

variando el flujo de hidrógeno entre 2,7 mL/min y 9,52 mL/min.

Se observa un comportamiento similar al caso en que no hay iones competidores (Figura 3). Se puede ver además que al aumentar el caudal de hidrógeno, aumenta la conversión. Una vez que el caudal de hidrógeno supera aproximadamente los 6 mL/min, la conversión se estabiliza en un valor aproximado de 85 – 90 %. Sin embargo, esto no ocurre con la generación de amonio, ya que al aumentar el flujo de hidrógeno, la concentración de amonio a la salida del reactor aumenta. Esto ocurre debido a que a mayor flujo de hidrógeno, mayor velocidad de disolución del mismo en agua, y por lo tanto mayor disponibilidad para sobre-reducir los nitritos a amonio.

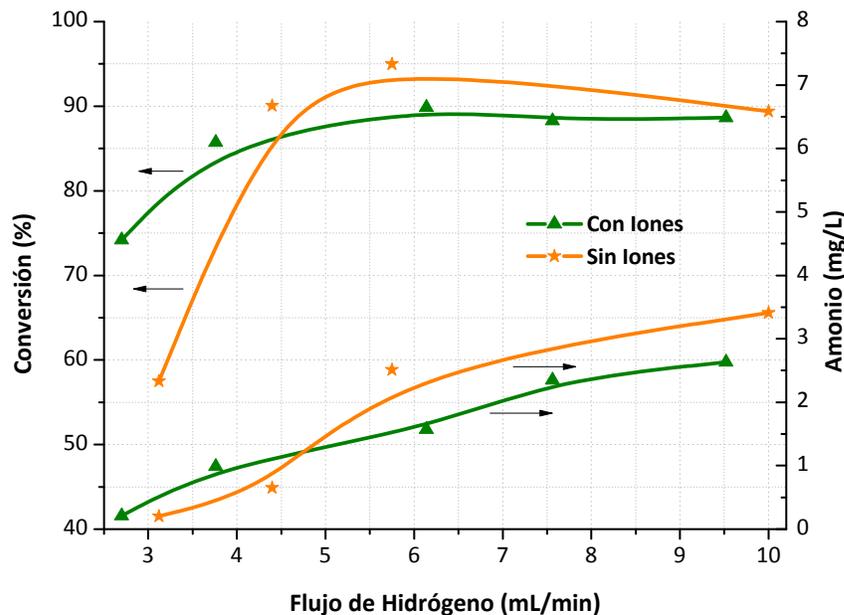


Figura 7: Comparación de la evolución de la conversión y la concentración de amonio generado para distintos caudales de H₂ para alimentación de 100 mg/L de nitritos con y sin iones competidores.

En la Figura 7 se presenta una comparación de las experiencias realizadas en presencia de iones competidores y en el caso simplificado, sin iones, excepto el ion nitrito. En estas experiencias se varió el flujo de hidrógeno.

Se observa que a bajos caudales de hidrógeno, la conversión obtenida en el caso en

que existen iones competidores es mayor que en el caso en que no los hay. Este fenómeno puede ser atribuido a la presencia de iones bicarbonato, que aumentan la capacidad *buffer* de la solución de alimentación, generando un control de pH más efectivo en el lecho catalítico. Sin embargo, cuando comienza a aumentar el flujo de hidrógeno y por consiguiente la conversión de nitritos, la tendencia entre ambos casos (con y sin iones competidores) es bastante similar, siendo la conversión de nitritos en presencia de sulfatos, bicarbonatos y sulfatos, levemente inferior.

También se observa que la generación de amonio debido a sobre-reducción, es levemente superior en el caso en que no hay iones competidores presentes. Este comportamiento es debido a la mayor conversión de nitritos, que provoca mayor concentración de amonio. Se determinó entonces, la selectividad a nitrógeno en forma puntual para un flujo de H₂ de 6 mL/min, y se obtuvo que no hay diferencias significativas entre las dos condiciones evaluadas, siendo S = 92 % en el caso sin iones, y S = 91 % en el caso con iones competidores, a idéntico flujo de hidrógeno.

Se concluye de este modo que la presencia de iones competidores como sulfatos, bicarbonatos y cloruros, no afecta en forma significativa la conversión ni la selectividad a nitrógeno, cuando se lleva a cabo la reducción catalítica de nitritos en reactor de lecho fijo utilizando como catalizador Pd(1,1%)/SiO₂ y agua saturada en dióxido de carbono.

En la Figura 8 se muestran los resultados de experiencias realizadas a diferentes pH, acidificadas con ácido clorhídrico, y en las que la alimentación además de nitritos, contiene los aniones competidores, cloruros, sulfatos y bicarbonatos. A su vez, se realizaron las experiencias a dos flujos de hidrógeno levemente diferentes (2,39 y 2,95 mL/min). Se muestran también los resultados de una experiencia realizada con la solución de alimentación acondicionada con HCl y CO₂ en forma simultánea.

Se observa en el caso en que la alimentación tiene un pH de 3,85 (concentración de cloruros 350 mg/L), que el aumento del flujo de hidrógeno aumenta en forma importante la conversión (de X = 68 % a X = 78 %), pero no modifica en forma sustancial la formación de

amonio, siendo en ambas experiencias de $3,4 \text{ mg NH}_4^+/\text{L}$ aproximadamente. Esto se debe a que el incremento en el flujo de hidrógeno (aumento de $0,56 \text{ mL/min}$), no es lo suficientemente grande, como para producir la sobrerreducción de los nitritos, sino que este se consume reduciendo los nitritos a nitrógeno, manteniendo de este modo los valores de selectividad constantes.

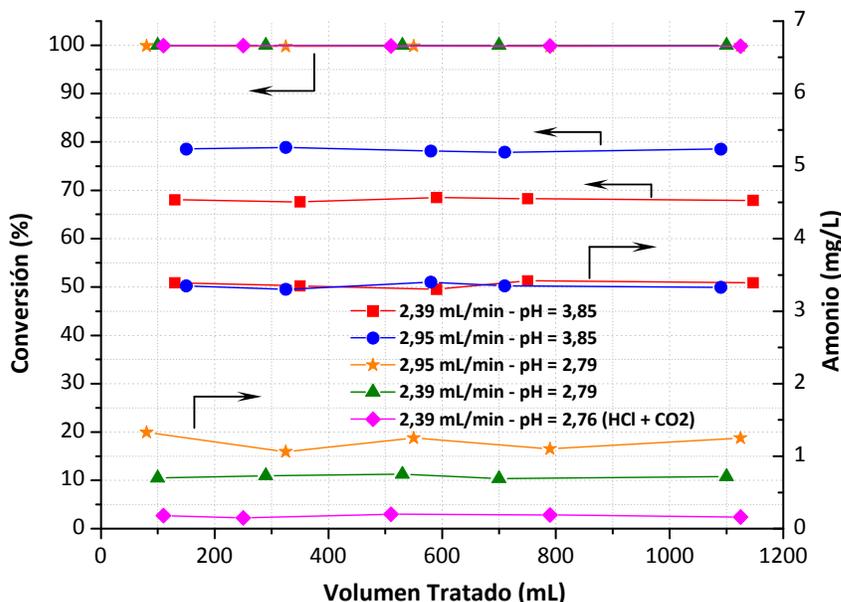


Figura 8: Evolución de la conversión y la concentración de amonio generado. Solución 100 mg/L de nitritos acondicionada con ClH y con ClH y CO_2 en simultáneo. $110 \text{ ppm SO}_4^{2-}$, $350 \text{ (pH } 3,85)$ y $440 \text{ (pH } 2,79)$ ppm Cl^- , $160 \text{ ppm CO}_3\text{H}^-$.

Algo diferente ocurre cuando la reacción es llevada a cabo a $\text{pH } 2,79$, con una concentración de cloruros 440 mg/L . La Figura 8 muestra que cuando se utiliza este pH , la conversión para ambos flujos de hidrógeno es de aproximadamente el 100% , por lo que cuando se aumenta el H_2 de $2,39$ a $2,95 \text{ mL/min}$, no se observa un cambio en la conversión. Sin embargo, la sobre-reducción de nitritos a amonio no se comporta de la misma manera que cuando la alimentación se realiza a $\text{pH } 3,85$. En este caso ($\text{pH}=2,79$), al incrementar el flujo de hidrógeno, aumenta la concentración de amonio generado. Esto se debe a que cuando se utiliza un caudal bajo de hidrógeno, este es suficiente para reducir el 100% de los nitritos, y a su vez, hay un pequeño excedente que sobre-reduce los mismos a amonio. Cuando se aumenta este flujo de hidrógeno, la disponibilidad del mismo en la fase

reaccionante es mayor y por lo tanto se observa una mayor sobre-reducción. Se concluye de este modo que a pH 2,79 y un flujo de hidrógeno muy bajo, la conversión alcanzada es del 100 % con una generación de amonio de 0,7 mg/L de amonio. Este valor de concentración de amonio, es levemente superior a lo especificado por las normas de calidad de agua.

En la Tabla 2 se resumen los valores de pH de salida, conversión y selectividad a N₂ cuando se modifican el pH de alimentación y el flujo de H₂. Se puede ver que un factor muy importante que gobierna la reacción de reducción de nitritos en reactor de lecho fijo, es el gradiente de pH que se genera en el mismo. Si el gradiente de pH es grande (caso de pH de alimentación 3,85) las conversiones son relativamente bajas, al igual que la selectividad a N₂. Por otro lado, cuando el pH de ingreso al reactor es lo suficientemente bajo, el gradiente que se genera a lo largo del mismo es muy pequeño ya que la cantidad de OH⁻ generados no es la suficiente como para cambiar sustancialmente el pH de salida. De esta manera se obtiene un pH bajo y prácticamente uniforme a lo largo de todo el lecho catalítico, lo que provoca una notable mejora tanto en la conversión como en la selectividad a N₂. De esta manera se concluye que tanto el flujo de hidrógeno, como el gradiente de pH a lo largo del lecho catalítico son las variables que más impactan en la conversión de nitritos y la selectividad a N₂, sin importar si están presentes o no, iones competidores.

Finalmente, se realizó una experiencia en la que la solución de alimentación además de ser acondicionada con HCl, fue saturada con CO₂. De este modo, se obtiene una solución ácida por efecto del ácido clorhídrico, que a su vez, presenta propiedades buffer debido a la presencia de CO₂ disuelto. Se puede ver en la Figura 8 y en la tabla 2 que la conversión alcanza un valor del 100 % y las concentraciones de amonio generadas son menores a 0,2 mg/L. El pH de salida es de 4,73, debido a que este valor de pH se encuentra cercano al de la solución buffer de dióxido de carbono disuelto en agua.

pH Alimentación	pH Salida	H ₂ (mL/min)	Conversión (%)	Selectividad (%)
3,85	6,62	2,39	68	85,4
3,85	7,07	2,95	78	87,5

2,79	2,98	2,39	100	97,7
2,79	2,98	2,95	100	96,5
2,76	4,73	2,39	100	99,5

Tabla 2: Variación del pH de salida, la conversión y la selectividad a N₂ cuando se modifican el pH de alimentación y el flujo de H₂

De esta manera, se logran determinar las condiciones óptimas de un proceso de potabilización de aguas contaminadas con nitritos, utilizando un catalizador de Pd(1,1%)/SiO₂, en el que se logra una conversión del 100 %, con una generación de amonio menor a las especificadas por las normas de agua potable. Más importante aún, estos resultados se logran utilizando agua de alimentación que presenta una composición de iones similar a la que típicamente podría presentar agua de pozo contaminada con iones nitrito.

Finalmente, otra gran ventaja de este proceso es que el catalizador utilizado no mostró desactivación, ya que luego de finalizadas todas las experiencias realizadas con el mismo catalizador, se repitió una experiencia en idénticas condiciones a las utilizadas cuando el catalizador está fresco, y no se observó pérdida de actividad ni selectividad.

3. CARACTERIZACION DEL CATALIZADOR.

3.1. Difracción de Rayos X (DRX).

En la Figura 9 se presentan los difractogramas del catalizador de Pd(1,1%)/SiO₂: Fresco Calcinado, Fresco Reducido y Usado en reactor continuo (previamente reducido). En línea de puntos se representa la banda principal del óxido de silicio (PDF 27-605).

En los difractogramas de los catalizadores Frescos (Calcinado y Reducido) se observan las bandas a bajos ángulos correspondientes a PdO (PDF 46-1211). Sin embargo, debido a que el precursor de Pd es PdCl₂ en HCl y NaCl, estas señales pueden ser atribuidas también al Pd₂ClO₂ (PDF 40-650, 16,7º y 33,7º) o al αPdCl₂ (PDF 45-482, 24,7º, 16,0º y 36,4º).

Los difractogramas correspondientes a los catalizadores Reducidos (Fresco y Usado)

muestran que las señales correspondientes al óxido de paladio prácticamente no se modifican. Esto implica que al ser sometido a reacción, los sitios de paladio no se oxidan, sino que permanecen en su forma reducida (Pd^0) y activos para la reducción de nitritos. Estos resultados se correlacionan con el hecho de que no se observa desactivación en estos catalizadores.

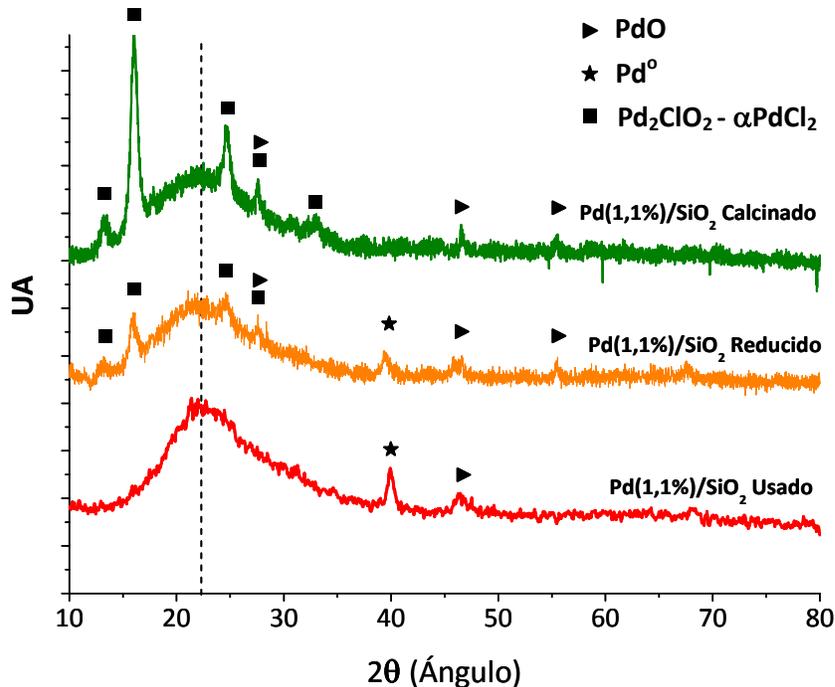


Figura 9: Perfiles de difracción de rayos X de catalizador Pd(1,1%)/SiO₂, calcinado, reducido y usado en reactor continuo.

La banda correspondiente al paladio metálico que aparece a 40° (PDF 46-1043), crece luego de que el catalizador fue usado en reacción. Esto sugiere que ocurre una sinterización de las partículas de Pd. Se puede suponer que si los cristales de Pd siguen aumentando su tamaño a lo largo del tiempo, la actividad del catalizador comenzaría a disminuir. Sin embargo, los datos mostrados más arriba no muestran esta tendencia. Es posible que los cristales hayan alcanzado un tamaño en el cual se estabilizan, o bien que el crecimiento de los mismos es muy lento y al momento de finalizar la reacción, no adquirieron el tamaño necesario como para disminuir su actividad.

3.2. Quimisorción de monóxido de carbono.

Se realizaron experiencias de quimisorción de monóxido de carbono, para determinar la dispersión metálica en catalizadores de Pd(1,1%)/SiO₂ antes y después de la reacción. Los resultados obtenidos indican que la dispersión del catalizador fresco reducido, es decir antes de la reacción fue de 3,9 %, mientras que la del catalizador usado en reacción fue de 0,9 %.

Estos resultados correlacionan con lo observado en DRX, ya que al observarse menor dispersión en el catalizador usado, se deduce que efectivamente hay un incremento del tamaño de los cristales de paladio. Este crecimiento es atribuible a la asociación de partículas de Pd⁰, provocadas por el medio de reacción.

3.3. Reducción a temperatura programada.

En la Figura 10 se muestra el perfil de reducción del catalizador de Pd(1,1%)/SiO₂. Se observa un único pico de consumo de hidrógeno que se asocia a la reducción de oxiclорuros provenientes del precursor. Esto nos permite concluir que a la temperatura utilizada para la reducción en todas las experiencias (350°C), tanto el paladio como las especies oxiclорuro se encuentran totalmente reducidas.

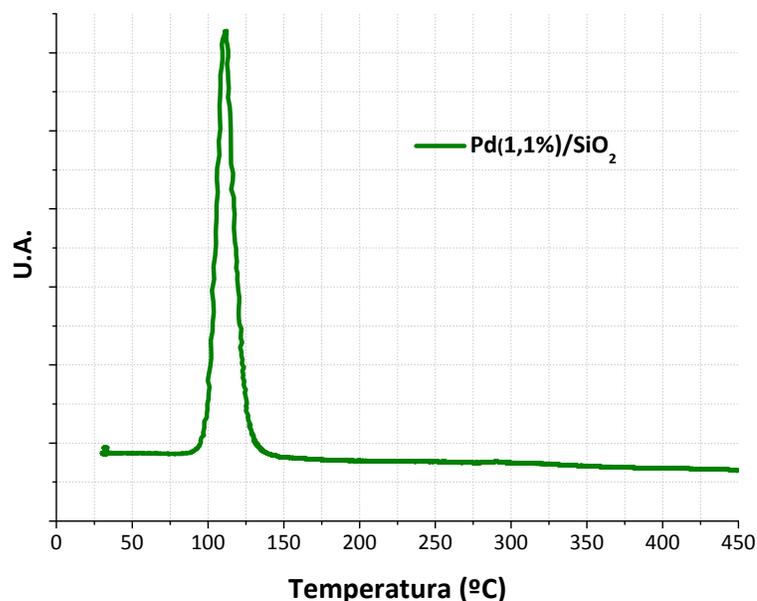


Figura 10: Perfil de TPR catalizador Pd(1,1%)/SiO₂

Catalizadores Pd/Resina WA30

Como ya se discutió en el Capítulo I, un tipo de soporte poco estudiado pero que presenta muy buenos resultados en lo referente a selectividad a N_2 , son las resinas de intercambio [14-17]. Sin embargo, este tipo de catalizadores fue estudiado exclusivamente en reacciones de eliminación de nitratos y no de nitritos. Por este motivo, se desarrollarán en este capítulo de tesis, los resultados obtenidos en reducción catalítica de nitritos en reactor de lecho fijo con burbujeo de H_2 , utilizando un catalizador de paladio (2%) soportado sobre una resina aniónica macroporosa marca Mitsubishi denominada comercialmente WA30.

4. REACCION + INTERCAMBIO.

4.1. Efecto de las variables de reacción.

A continuación se estudia el efecto de diferentes variables del sistema reaccionante, como ser pH de ingreso, agente acidificante (HCl y/o CO_2), flujo de hidrógeno y flujo de agua de alimentación.

Particularmente, los catalizadores soportados en resinas de intercambio, presentan una ventaja única que no presenta ningún otro tipo de catalizador: su característica de bifuncionales. Por un lado, el paladio depositado en la resina tiene capacidad de reducir los nitritos, y por otro lado, el soporte puede adsorberlos por un mecanismo de intercambio iónico. De esta manera, cuando se evalúa dicho catalizador, la disminución de concentración de nitritos observada a la salida del reactor, será la suma de los dos aportes, la reacción y el intercambio iónico. Por este motivo a este proceso catalítico se lo denominará: **Reacción + Intercambio.**

En la Figura 11 se muestra la evolución de la conversión de nitritos y la correspondiente generación de amonio, durante una experiencia en la que se modificó el

flujo de agua y el flujo de hidrógeno a distintos tiempos. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente, presión atmosférica, utilizando una solución saturada en CO₂, la que presentó un pH de entrada de 3,89, y que contenía una concentración de 95 mg/L de nitritos. El volumen de resina catalítica Pd(2%)/WA30 utilizado fue de 7 mL.

La Figura 11 se encuentra dividida en 5 zonas. En la zona 1 se utilizó un caudal de agua de alimentación de 3,2 mL/min y un caudal de hidrógeno de 1,3 mL/min, no observándose nitritos a la salida del reactor. Esto es debido a que al inicio de la reacción, el soporte del catalizador (resina de intercambio aniónica) se encuentra saturado en iones Cl⁻, por lo que el proceso predominante será el intercambio iónico. Por lo tanto, todos los iones nitrito que no están siendo reducidos catalíticamente, se intercambian con los iones cloruro presentes en la resina. A medida que transcurre la reacción la resina comienza a saturarse, y en un determinado volumen tratado, comienza a observarse iones nitrito a la salida del reactor. Respecto a la generación de amonio, que es un parámetro muy importante en este tipo de experiencias, se observa que inicialmente hay una concentración elevada que luego disminuye muy rápidamente. La resina de intercambio está constituida por una matriz polimérica a base de di-vinil-benceno-estireno, funcionalizados con aminas terciarias. Estas aminas, se descomponen, y cuando se inicia la reacción, ocurre un lavado del lecho que arrastra estos grupos funcionales, que luego son detectados a la salida del reactor en forma de iones amonio. Por lo tanto se concluye que esta elevada concentración de amonio al inicio de la reacción es debida a la descomposición de la resina de intercambio.

Luego, en la zona 2, se disminuyó el caudal de hidrógeno de 1,3 mL/min a 0,5 mL/min, manteniendo el caudal de agua constante en 3,2 mL/min. El pH de la alimentación fue de 3,89 mientras que el pH de salida es de 5,82. No se observan cambios en la conversión debido a la modificación del caudal de hidrógeno, continuando con la tendencia decreciente. Este descenso se debe a que la resina continúa saturándose en iones nitrito, y por consiguiente la concentración de los mismos a la salida del reactor continúa aumentando. Debido a las características de la experiencia, no se puede determinar con certeza si una disminución en el caudal de hidrógeno provoca una disminución de la conversión, pero lo que si se puede afirmar, en función de estos datos, es que se produce reacción química ya

que se observa un incremento en el pH a la salida del reactor, como consecuencia de la reducción de nitritos que genera OH^- .

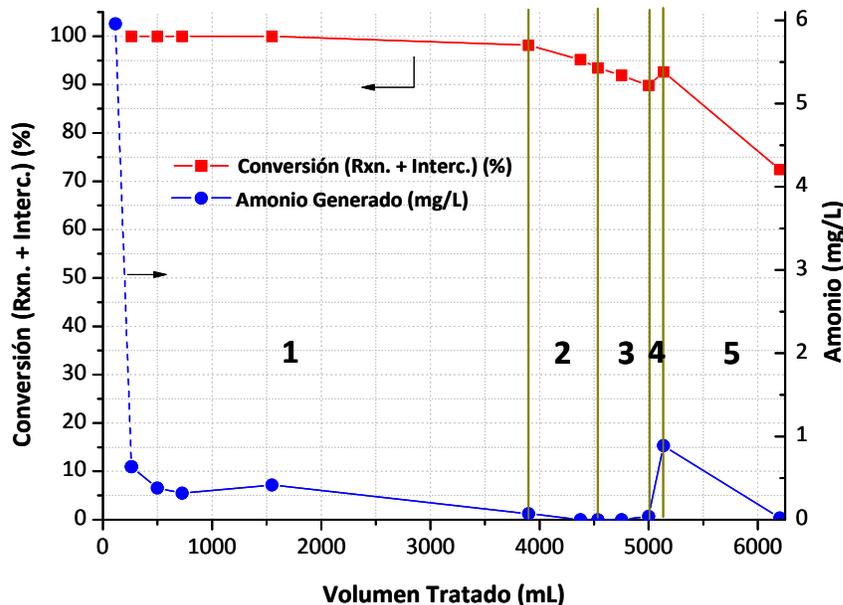


Figura 11: Conversión y generación de amonio. Condiciones: **1-** Flujo de agua: 3,2 mL/min, Flujo de H_2 : 1,3 mL/min; **2-** Flujo de agua: 3,2 mL/min, Flujo de H_2 : 0,5 mL/min; **3-** Flujo de agua: 2,7 mL/min, Flujo de H_2 : 0,5 mL/min; **4-** Flujo de agua: 0,5 mL/min, Flujo de H_2 : 0,6 mL/min; **5-** Flujo de agua: 1,3 mL/min, Flujo de H_2 : 0,1 mL/min.

Sin embargo, esta disminución del caudal de hidrógeno tiene un impacto positivo en lo referente a selectividad a nitrógeno, ya que la concentración de amonio a la salida del reactor desciende notablemente cuando el caudal de hidrógeno disminuye. Estos resultados son similares a los observados con el catalizador de $\text{Pd}(1,1\%)/\text{SiO}_2$ y a lo publicado en la bibliografía [1][2]. No obstante, se destaca la mejor selectividad lograda en este estudio, dado que la concentración de amonio a la salida del reactor es indetectable.

En la zona 3 se disminuye el caudal de agua a 2,7 mL/min, manteniendo el flujo de H_2 en 0,5 mL/min. No se produce un cambio en la selectividad a N_2 a pesar de haber aumentado el tiempo de residencia. Como se mencionó más arriba, esto se debe a que concurren dos procesos de eliminación de nitritos de la corriente acuosa, por lo que el impacto de cada variable en la concentración de las diferentes especies, no es sencillo.

Sin embargo, en la zona 4 se disminuye aún más el caudal de agua, y se obtiene un aumento en la conversión. Esto implica que, al aumentar el tiempo de residencia en el reactor, aumenta la conversión, aunque también se produce un incremento importante y obviamente desfavorable, en la concentración de amonio. De este modo se concluye que no es conveniente realizar la reacción a bajos caudales de agua, ya que esto implica una pérdida muy importante en la selectividad. Es importante remarcar que en esta tesis, el criterio de selección de las variables óptimas de operación es siempre el de minimizar la concentración de amonio a la salida del reactor, aunque esto implique disminuir la conversión. En la zona 5, se aumenta el caudal de agua observándose que la concentración de amonio generada se sitúa nuevamente en valores muy cercanos a cero.

Para verificar que durante la experiencia denominada *Reacción + Intercambio* hay efectivamente reacción química se realizaron dos experiencias comparativas. En la primera, representada como *Reacción + Intercambio*, se utilizó como alimentación agua saturada en CO_2 con una concentración de 76,8 mg/L de nitritos, flujo de hidrógeno de 1 mL/min, flujo de agua 3,1 mL/min, y pH de alimentación de 3,89. En la segunda, denominada *Intercambio*, se

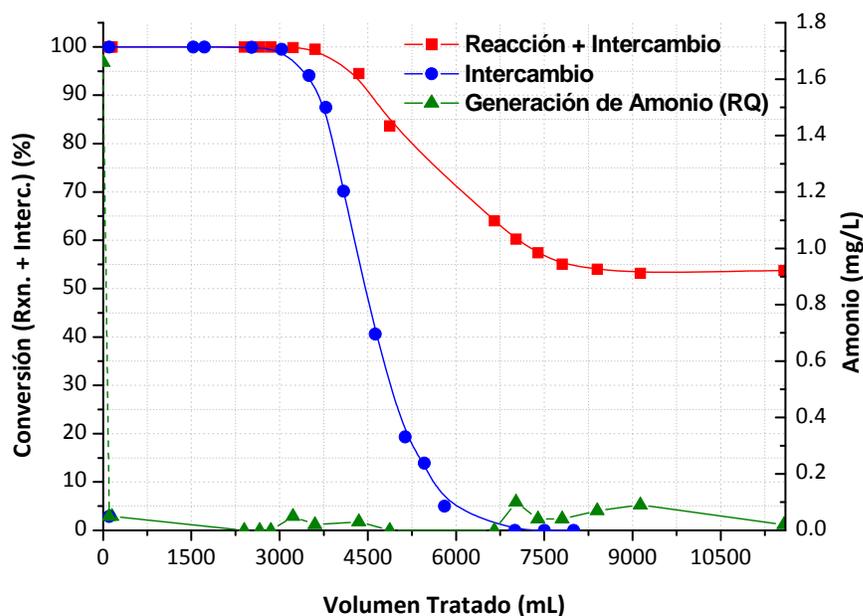


Figura 12: Comparación de experiencias *Intercambio* y *Reacción + Intercambio* sin iones competidores.

utilizaron las mismas condiciones, excepto que el agua de alimentación contenía una concentración de 72,7 mg/L de nitritos y sin flujo de hidrógeno. La diferencia entre las experiencias denominadas *Reacción + Intercambio* e *Intercambio*, radica en que en la segunda, no se burbujea H₂ a través del lecho catalítico, por lo que **no hay reacción química**, y solo se produce el intercambio iónico. En la Figura 12 se muestran los resultados obtenidos.

La curva de conversión de la experiencia *Intercambio* presenta tres zonas características, de las denominadas curvas de quiebre (comúnmente conocidas como *breakthrough*). La primera zona (zona 1), donde el intercambio es total, luego una segunda sección donde la resina comienza a saturarse (zona 2), y finalmente una zona donde el intercambio es nulo, debido a que la resina se encuentra totalmente saturada (zona 3). El modelo de saturación [18] de una columna de intercambio iónico se esquematiza en la Figura 13.

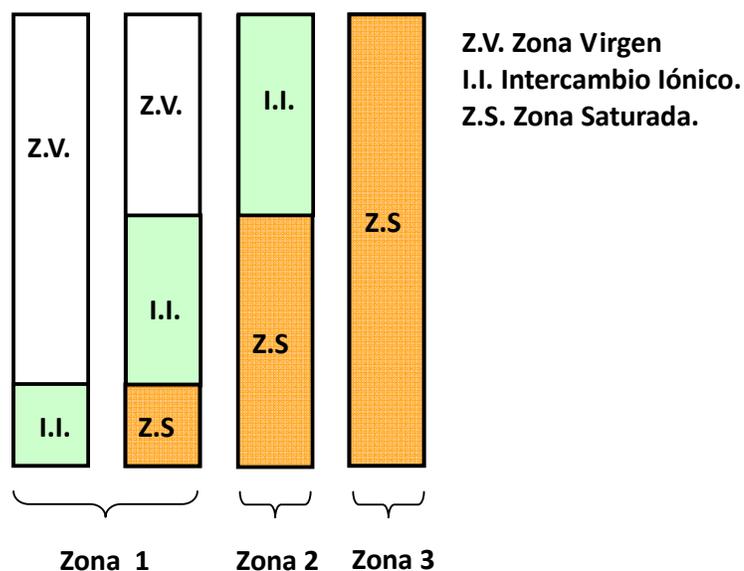


Figura 13: Evolución de la concentración de iones en un lecho de intercambio iónico.

Sin embargo, en la curva de la experiencia denominada *Reacción + Intercambio* se presenta una diferencia muy marcada. Se observa que la zona de eliminación total de los nitritos (zona 1) es más prolongada. Esto se debe a que una parte de los nitritos alimentados

se está reduciendo, mientras que otra parte se está intercambiando. De este modo, la resina podrá tratar una mayor cantidad de agua, hasta alcanzar la saturación.

A partir de los datos mostrados en la Figura 12, se puede calcular que cuando se realiza solamente *Intercambio*, la cantidad de nitritos quitados de la corriente de alimentación hasta el momento en que la resina comienza a saturarse es de 220,7 mg NO₂⁻, mientras que cuando se realiza *Reacción + Intercambio*, la cantidad de nitritos eliminados es de 276,5 mg NO₂⁻. Esto sugiere que el porcentaje que desaparece por reacción química es de 20,1 %.

La curva experimental de *Reacción + Intercambio*, al igual que la de *Intercambio*, presenta tres zonas. La primera donde un 20,1 % de los iones nitrito se transforman en N₂ y el resto (79,1 %) es intercambiado por iones cloruro. La segunda zona, donde la resina comienza a saturarse, aunque sigue ocurriendo el doble fenómeno de intercambio y reacción. Esto se verifica ya que si se comparan las pendientes de las zonas de saturación de ambas curvas, se puede ver que en el caso en que hay solamente *Intercambio*, la pendiente es mayor a la observada en el caso en que ocurren los dos fenómenos acoplados de *Reacción + Intercambio*. Es importante aclarar que cuanto mayor es la pendiente de la segunda zona de las curvas, más rápidamente se satura la resina. La tercera zona, tiene un significado diferente al de la curva de *Intercambio*. En este caso, el hecho de que la curva se estabilice en un valor de 54 %, implica que la velocidad con que los iones nitrito se intercambian y la velocidad con que desaparecen por reacción química son iguales. Esto permite concluir que el 54 % de los iones nitrito que ingresan al reactor se convierten a N₂ por reacción química.

La conversión debida a la reacción química, aumenta desde el 20,1 % en la primera parte del proceso, hasta el 54 % al estabilizarse en la última zona. La explicación de este cambio se basa en el mecanismo de saturación de la resina mostrado en la Figura 13. En la zona 1, el volumen de lecho ocupado por nitritos es relativamente bajo, estando adsorbido sólo en una parte del lecho catalítico. Al circular H₂, la reacción química sólo se producirá en esta zona, es decir que el volumen efectivo de catalizador que interviene en la reacción es una fracción del total. Por este motivo, el porcentaje que desaparece por reacción química es

solamente el 20,1 %. Sin embargo, al aumentar la fracción de resina saturada, se llega a la zona 3 del proceso (Figura 13). En estas condiciones, el lecho completo se encuentra saturado en iones nitrito, por lo que el hidrógeno que circula podrá reaccionar en cualquier punto del mismo, aumentando de este modo el volumen de reacción y por ende, la conversión. Esto ocasiona que se liberen sitios de intercambio, por lo que los iones nitrito que ingresen al reactor tendrán la posibilidad de intercambiarse o reaccionar directamente, por adsorción sobre los sitios metálicos.

Durante el transcurso de toda la reacción, la concentración de amonio a la salida del reactor se mantuvo por debajo de 0,2 mg/L, excepto en el primer punto, donde se aprecia una concentración de amonio elevada, pero que como ya se explicó, esto es debido a la descomposición de grupos funcionales de la resina.

4.2. Efecto del agente acidificante.

Se realizaron experiencias en las que se utilizó como medio acidificante ácido clorhídrico, agua saturada en CO₂, ó ambos ácidos, y se comparó con el resultado obtenido al no usar ninguno de ellos. Los resultados se pueden observar en la Tabla 3.

Agente Acidificante	pH Alimentación	pH Salida	Conc. NH ₄ ⁺ Promedio Generado (mg/L).
CO ₂	3,89	5,82	0,2
Sin ácido	5,72	S/D	4,17
HCl	3,89	5,94	2,57
HCl + CO ₂	3,36	5,10	2,21
HCl + CO ₂	2,61	5,45	1,75

Tabla 3: Variación del pH de salida y la generación de amonio cuando se modifica el pH de alimentación.

Al disminuir el pH de la alimentación al reactor, aumenta la selectividad a N₂, lo que se corresponde con una disminución en la generación de amonio. Esto ocurre en todos los

casos, excepto en el que la solución es acidificada con CO₂. Evidentemente, en este tipo de catalizadores el efecto *buffer* de la solución regulada con anhídrido carbónico tiene un efecto mucho más notable que en las experiencias realizadas con el catalizador de Pd/SiO₂. Por lo tanto, se concluye que la acidificación de la solución de alimentación deberá realizarse con saturación de CO₂, de manera de obtener muy bajas concentraciones de amonio a la salida del reactor, que por otro lado, cumplen con las especificaciones vigentes en las normas de calidad de agua potable.

4.3. Efecto de los iones competidores.

En las secciones anteriores, se estudió el efecto de diferentes variables operativas en el comportamiento del sistema, de manera de entender los mecanismos de funcionamiento del catalizador, y de optimizar las condiciones operativas. Este estudio fue realizado utilizando como alimentación una solución de nitritos en agua desionizada. Por este motivo, al igual que fue detallado en la sección de evaluación de catalizadores de Pd/SiO₂, se realizó una serie de experiencias para evaluar el catalizador Pd(2%)/WA30, utilizando una alimentación preparada en laboratorio conteniendo los principales iones presentes en aguas naturales como ser sulfatos, bicarbonatos y cloruros.

La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente (temperatura del agua 18°C), presión atmosférica, utilizando una solución saturada en CO₂ que presentó un pH de entrada al reactor de 5,15, y contenía una concentración de 83,05 mg/L de nitritos. El volumen de resina catalítica Pd(2%)/WA30 utilizado fue de 7 mL, el flujo de agua de 3,16 mL/min y caudal de hidrógeno de 1 mL/min. La concentración de iones fue 102 mg/L de sulfatos, 124 mg/L de cloruros y 170 mgCaCO₃/L de bicarbonatos. El estudio de la capacidad de intercambio se realizó en las mismas condiciones, con la excepción de que no se burbujeó hidrógeno a través del lecho. Los resultados se muestran en la Figura 14.

Las curvas de conversión en ambas experiencias (*Intercambio y Reacción + Intercambio*) presentan las mismas zonas que fueron descritas en la Figura 12. Sin embargo, cuando existen iones competidores la cantidad de agua tratada a la que se le elimina el 100

% de los nitritos alimentados es significativamente menor. Se pudo determinar que cuando se realiza solamente *Intercambio*, la cantidad de nitritos quitados de la corriente de alimentación hasta el momento en que la resina comienza a saturarse es de 62,7 mg NO₂⁻. Por otro lado, cuando se realiza *Reacción + Intercambio*, la cantidad de nitritos eliminados es de 73,9 mg NO₂⁻. Estos valores son ampliamente inferiores a los mostrados en la Figura 12, y se debe a que tanto sulfatos, bicarbonatos y cloruros compiten con los iones nitrito por los sitios de intercambio de la resina.

Se puede determinar además, que el porcentaje de desaparición de nitritos por reacción química en la zona 1 de la Figura 14 es 15,2 %, que resulta algo menor al observado en el caso en que no hay iones competidores (20,1 %). Esto es consecuencia de dos efectos que ocurren en forma simultánea. El primero, la presencia de iones competidores que se adsorben sobre los sitios metálicos de Pd. Esto provoca que la cantidad total de nitritos que puede adsorberse en estos sitios sea menor, y por lo tanto también será menor la cantidad de iones nitrito reducidos. Por otro lado, la presencia de estos iones en la solución de alimentación, provoca que el pH alcanzado por la misma cuando se satura con CO₂ sea mayor, y por consiguiente la conversión alcanzada disminuya notablemente.

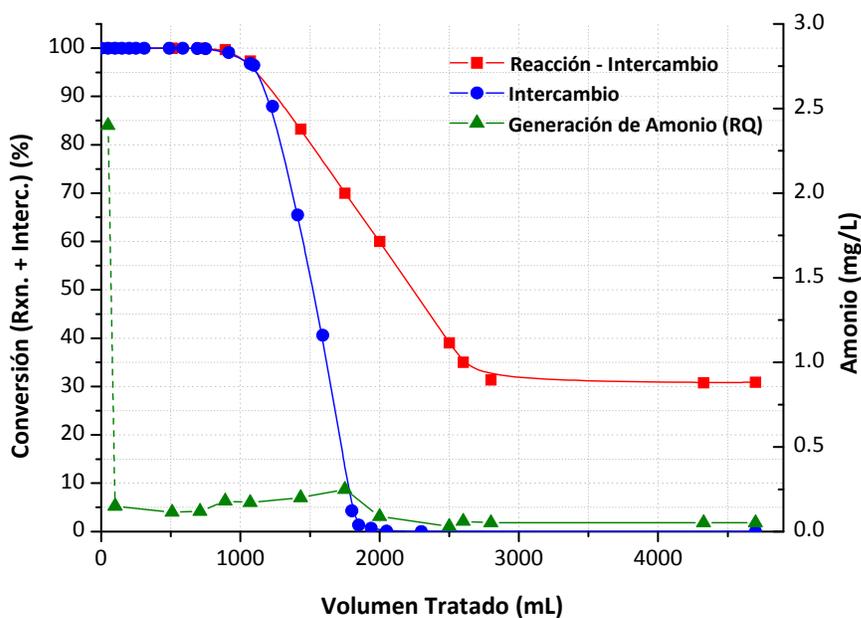


Figura 14: Comparación de experiencias “Intercambio” y “Reacción + Intercambio” con iones competidores.

En la zona 2 de las curvas mostradas en la Figura 14, se observan diferencias en las pendientes de las curvas correspondientes a *Intercambio* y a *Reacción + Intercambio*. Se puede observar, al igual que en las experiencias sin iones competidores, que la pendiente observada cuando solo se produce *Intercambio*, es mayor al de la experiencia de *Reacción + Intercambio*. Nuevamente esto se explica, debido a que cuando hay reacción química una cierta cantidad de nitritos es transformada a nitrógeno (o amonio), dando lugar a la liberación de sitios de intercambio, que retardan la saturación de la resina.

Finalmente, en la zona 3, se puede ver que la conversión de nitritos se estabiliza en un valor de 31 % aproximadamente, que es un valor claramente inferior al observado en el caso en que no hay iones competidores. Esto se debe a que el pH de la alimentación en el caso en que no hay iones competidores es de 3,89, mientras que cuando hay iones presentes el pH de la alimentación asciende a 5,15. Este incremento de pH trae como consecuencia una disminución de la conversión.

La menor conversión de nitritos observada en presencia de iones competidores, puede analizarse también teniendo en cuenta la concentración de nitritos adsorbidos en la resina. En la zona 3 de las curvas mostradas en la Figura 13, la concentración de nitritos en la resina es la máxima posible, ya que es el único anión presente en la solución. Sin embargo, cuando en la alimentación se encuentran presentes otros iones, estos ocuparán una cierta cantidad de sitios de intercambio, que provocará una disminución en la cantidad de iones nitrito intercambiados a lo largo del lecho de resina catalítica. Por lo tanto, la velocidad de reacción será menor. De esta manera, la cantidad de iones eliminados por reacción química a idénticas condiciones de caudal de agua e hidrógeno, disminuirá significativamente cuando en la alimentación haya iones competidores.

Finalmente, en la experiencia realizada utilizando una alimentación con iones competidores, se observó una selectividad a N_2 algo menor que al no haber otros iones (comparar Figuras 13 y 14), ya que la generación de amonio es más elevada. Esto se atribuye principalmente al aumento del pH de la alimentación.

Se puede concluir que la eliminación catalítica de nitritos utilizando un reactor continuo de lecho fijo, con un catalizador de Pd(2%)/WA30 es factible, incluso cuando hay iones competidores en la alimentación. Si bien las conversiones están en valores intermedios, las selectividades son muy buenas, aunque en el caso en que hay iones competidores, los valores de amonio estén levemente por encima de lo especificado por las normas de calidad de agua potable.

Un interrogante que surge de estas estrategias de eliminación catalítica, es que hacer con los iones nitrito que quedan intercambiados en la resina catalítica luego de que la misma se satura. Este problema fue resuelto en este trabajo de tesis, implementando los procedimientos denominados **Intercambio – Reacción – Regeneración (IRR)**, e **Intercambio – Regeneración (IR)**, y que fueron presentados en una solicitud de patente [5]. Estos procesos se detallan a continuación. En la Figura 15 se presenta un diagrama del sistema propuesto.

5. INTERCAMBIO-REGENERACIÓN (IR).

5.1. Agua sin iones competidores (Agua ideal).

Este proceso se desarrolló para la eliminación de iones nitrito presentes en aguas destinadas a consumo utilizando un catalizador de Pd (2 %) soportado sobre una resina aniónica macroporosa comercial (WA30 Mitsubishi). El reactor utilizado es un reactor tubular de lecho fijo, en el que el agua ingresa por la parte inferior, alimentada por una bomba peristáltica. El agua tratada sale por la parte superior del reactor.

El proceso consiste en aprovechar la capacidad de intercambio iónico que presenta el soporte de este catalizador para realizar la eliminación de nitritos de la corriente acuosa **sin generación de amonio**. Este procedimiento se realiza manteniendo las válvulas V-1 y V-5 (Figura 15) abiertas, y el resto de las válvulas del sistema cerradas. De esta manera el agua contaminada circula a través del lecho de resina catalítica intercambiando iones nitrito por iones cloruro que se encuentran en la resina fresca, a través de un proceso convencional de intercambio aniónico.

Esta etapa de la metodología propuesta, presenta la ventaja de no generar iones amonio por reducción de nitritos, que son un contaminante para el agua potable, ya que el único fenómeno que ocurre es el intercambio. Es importante destacar que para aumentar la capacidad de intercambio de la resina, es necesario que el agua se encuentre a un pH ácido. Para acidificar el agua de ingreso se puede utilizar dióxido de carbono, ácido clorhídrico o una mezcla de ambos.

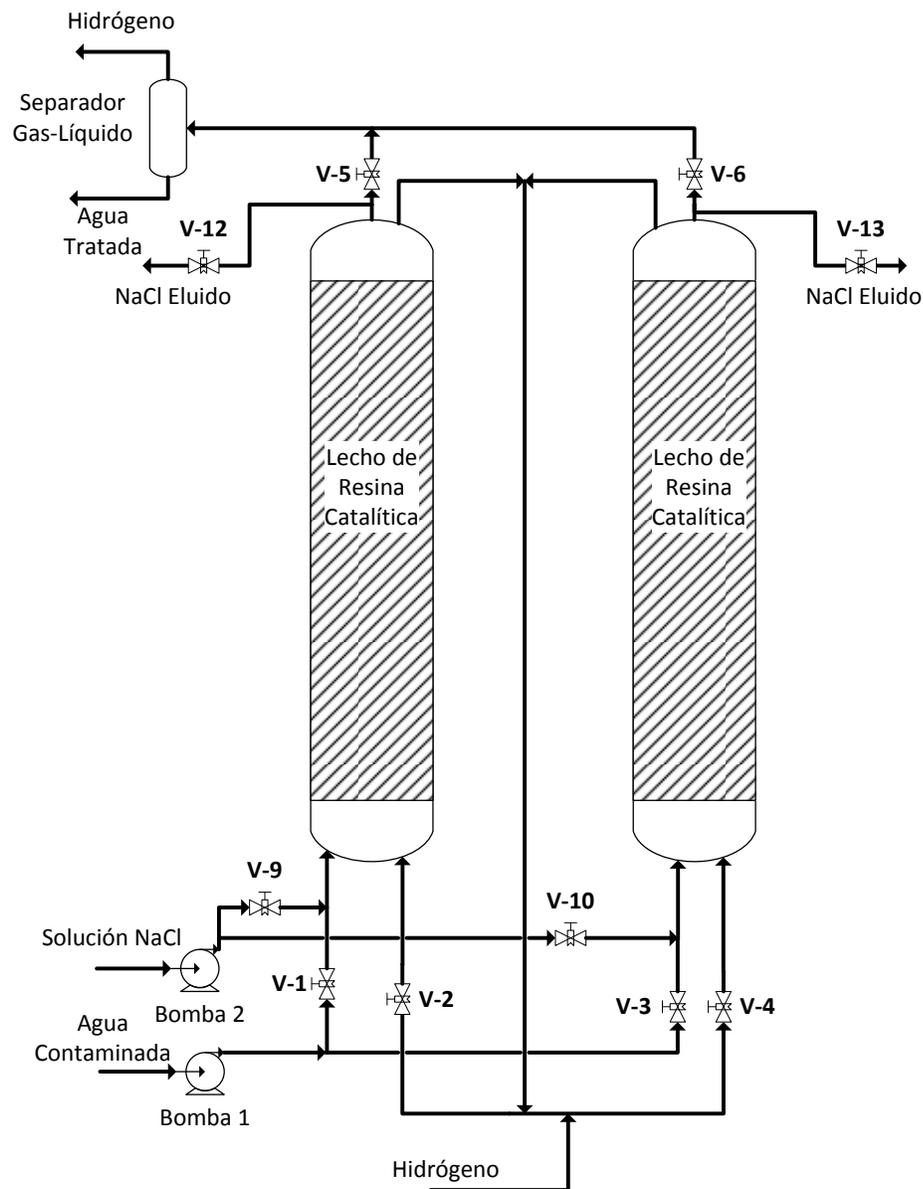


Figura 15: Esquema del proceso de eliminación catalítica de nitritos. Procesos IR o IRR.

Una vez que la resina comienza a saturarse, la concentración de nitritos a la salida de la columna aumenta paulatinamente. En el momento en que la concentración de nitritos a la salida del reactor es igual o levemente inferior a la que especifican las normas de calidad de agua, se cierra la válvula V-1 y se abre la V-3. De esta manera, el agua comienza a circular a través de la segunda columna, que es idéntica a la primera. Mientras tanto, se comienza en forma simultánea la etapa denominada regeneración. Para cumplir con este propósito, se burbujea H_2 con un pequeño caudal ($0,5 \text{ mL}/(\text{min} \cdot \text{mL}_{\text{cat}})$). Esto se realiza cerrando todas las válvulas de la columna y dejando abierta únicamente V-2. El hidrógeno que no reacciona sale por la parte superior y puede ser recirculado para su reutilización.

Finalmente, luego de un tiempo de regeneración suficiente para que se consuman todos los iones nitrito que se encontraban en la resina, se procede a la etapa de lavado y elución. En esta etapa se hace circular una solución de NaCl de aproximadamente 5 g/L a través de la resina para eluir el resto de los iones (sulfatos y bicarbonatos) que disminuyen la capacidad de intercambio de la resina cuando esta vuelve a ser utilizada. De esta manera, se deja la resina saturada nuevamente en cloruros y se elimina todo el amonio que pueda haberse generado durante la regeneración con H_2 . Esta operatoria se realiza utilizando la bomba 2, con las válvulas V-9 y V-12 abiertas y el resto de las válvulas de la columna cerradas.

En el caso en que se pretenda tener una producción continua de agua, la cantidad de columnas a utilizar será la relación entre el tiempo de regeneración y el tiempo de reacción. Se puede observar en la Figura 15, la presencia de un separador gas-líquido. Cuando se aplica esta metodología de eliminación (IR), este equipo no es necesario, ya que el mismo se utiliza exclusivamente en el proceso IRR.

Se realizó una serie de experiencias para determinar la performance del proceso Intercambio – Regeneración, así también como para determinar los tiempos óptimos de regeneración. Las experiencias se realizaron utilizando el equipo detallado en la Figura 15. Se alimentó una solución de nitritos con una concentración de $114,6 \text{ mg NO}_2^-/\text{L}$ saturada en CO_2 . El pH resultante de esta solución es de 4,14. El volumen de catalizador Pd(2%)/WA30

utilizado fue de 7 mL.

Los resultados mostrados en la Figura 12 permitieron determinar que la cantidad de nitritos que se adsorben en 7 mL de resina catalítica Pd(2%)/WA30 hasta que la misma se satura es de 220,7 mg NO₂⁻. Por lo tanto, para realizar la prueba de regeneración se alimentó un volumen (1925 mL) de la solución descrita anteriormente (114,6 mg NO₂⁻/L) tal que no se alcance el estado de saturación, y por lo tanto no se tengan nitritos a la salida. De esta manera, se asegura que en esta etapa de intercambio, se cumple la especificación de tener como máximo 0,1 mg NO₂⁻/L en el agua tratada. Se tomaron muestras verificando que a la salida del reactor no había nitritos. Una vez realizada esta operación, se procedió a la regeneración del lecho. Para ello, se corta la alimentación de la solución y se comienza a circular H₂ a un caudal de 1,4 mL/min. Luego de 16 horas de regeneración se alimentó una solución concentrada de ClNa a fin de intercambiar con los nitritos, y determinar la cantidad de estos iones que permanecieron en la resina sin reaccionar.

Para ello, se realizó un balance de materia por especies, específicamente de nitritos utilizando la siguiente ecuación de balance:

$$\text{ENTRADA (mg NO}_2^-) = \text{SALIDA (mg NO}_2^-) + \text{RXN. QCA.} + \text{INTERCAMBIO (mg NO}_2^-) \quad \text{Ec. 5}$$

Donde el término ENTRADA corresponde a la cantidad total de nitritos alimentados (volumen alimentado x concentración de entrada). El término SALIDA se determinó en forma similar, con el dato de volumen de agua colectada y su concentración promedio. Finalmente, el término de acumulación, representado en la ecuación como INTERCAMBIO, se determinó de la realización del producto entre el volumen de solución de ClNa utilizado como eluyente y la concentración de nitritos resultante de esta etapa en esa solución. Resulta importante destacar que en todas las experiencias realizadas se tomó la última alícuota de la etapa de elución y se verificó en todos los casos que la concentración de nitritos era nula, por lo que esto, permite asegurar que la solución de ClNa intercambió todos los iones nitrito remanentes en el lecho de resina catalítica luego de la regeneración. Finalmente el término de reacción química, es decir la cantidad de nitritos eliminados en la regeneración, se calcula

usando la Ec. 5.

Se determinó que la entrada fue de 220,7 mgNO₂⁻, a la salida no se observó la presencia de nitritos, por lo que este término es nulo, y luego de la elución con ClNa la cantidad de nitritos presentes en la solución fue de 0,47 mgNO₂⁻. Esto nos permite determinar utilizando la ecuación de balance que el **99,78 %** de los iones nitrito alimentados fueron eliminados en la etapa de regeneración. Estos resultados son muy buenos, ya que muestran que con este sistema catalítico es posible eliminar el 100 % de los iones nitrito presentes en el agua tratada sin generación de amonio, y eliminando prácticamente todos los nitritos alimentados.

5.2. Agua con iones competidores (Agua sintética).

Para extrapolar estos resultados a un caso real, se preparó agua de alimentación que contiene todos los iones competidores (cloruros, sulfatos y bicarbonatos en concentraciones iguales a la mitad de lo que permiten las normas de agua potable), de manera de simular el agua extraída de pozo. Específicamente, el agua de alimentación presentó una concentración de 83,61 mgNO₂⁻/L saturada en CO₂ y que además contenía 103,7 mg/L de iones sulfato, 127,4 mg/L de iones cloruro y 328 mg CO₃Ca/L de iones bicarbonato. El pH resultante de esta solución fue de 5,28 y el volumen de catalizador Pd(2%)/WA30 utilizado fue de 7 mL.

Se trataron 630 mL de agua, circulando a través del lecho catalítico, luego de lo cual se determinó el contenido de iones presentes. Se determinó que la concentración de nitritos estaba por debajo del límite de detección, la de sulfatos fue de 1 mg/L, la de cloruros de 144 mg/L y la de bicarbonatos 400 mgCO₃Ca/L. Esto permite concluir que este proceso, no solo elimina los nitritos presentes, sino también que extrae prácticamente todos los iones sulfato, mientras que tanto cloruros como bicarbonatos prácticamente no se ven afectados. Finalmente, se procede a la regeneración de la resina catalítica haciendo circular hidrógeno a 1,4 mL/min durante 16 horas. Se determinó que la cantidad de nitritos alimentados (entrada) fue de 52,67 mg, la salida de nitritos fue nula, y la masa de nitritos remanentes en el lecho catalítico luego de la regeneración con H₂ fue de 0,095 mg. Esto nos permite determinar,

utilizando la ecuación de balance (Ec. 5), que el **99,81 %** de los nitritos alimentados fueron eliminados en la etapa de regeneración. Por lo tanto, también en este caso los resultados son muy buenos, ya que el proceso propuesto (Intercambio – Regeneración) permite purificar aguas contaminadas con nitritos, sin contaminar el agua purificada con amonio, aún en presencia de iones competidores como los que se encuentran naturalmente en el agua. Es muy importante remarcar, que no sólo se eliminan del agua, sino que se los transforma durante la etapa de regeneración. Se puede concluir además que los iones competidores no afectan el proceso de regeneración.

6. INTERCAMBIO – REACCION – REGENERACION (IRR).

Este procedimiento consiste en aprovechar ambas propiedades de este catalizador, como son su actividad catalítica y su capacidad de intercambiar iones, a diferencia del anterior donde solo se purifica el agua a través del intercambio iónico. La ventaja que presenta este proceso con respecto al anteriormente descrito (IR), radica en que la cantidad de agua procesada antes de que sea necesaria la regeneración de la resina es mayor, ya que se producen los dos fenómenos acoplados: intercambio iónico y reacción química. Como contrapartida, presenta la desventaja de que el agua tratada puede contener iones amonio formados por sobre-reducción de nitritos. Pero, como se vio en las experiencias anteriores (Figuras 12 y 14), dicha cantidad de amonio formada, es en general muy baja, incluso por debajo de los 0,5 mg/L que es lo que exigen las normas internacionales de calidad de agua, por lo que este proceso resultaría factible desde el punto de vista tecnológico.

Para realizar el tratamiento de agua contaminada con nitritos utilizando el procedimiento IRR, se utiliza la misma instalación que en el proceso IR, mostrado en la Figura 15. En este caso, el agua ingresa por la parte inferior del reactor, impulsado por la bomba 1. El H₂ ingresa igualmente por la parte inferior de la columna, a través de un difusor que asegura la saturación de hidrógeno en agua. En este caso, se dejan abiertas las válvulas V-1, V-5 y V-2 para que circulen a través del lecho catalítico el agua contaminada con nitritos y el hidrógeno. El agua contaminada que ingresa al reactor lo puede hacer saturada en dióxido de carbono, acidificada con HCl o con una mezcla de ambos. A medida que el agua circula, una

parte de los nitritos ingresados reacciona en los sitios catalíticos, mientras que otra parte de estos iones se adsorben en los sitios de intercambio del soporte (resina aniónica). Este sistema cuenta con un separador gas-líquido a la salida del reactor donde se separa el hidrógeno (por la parte superior del separador) y el agua tratada (por la parte inferior del separador). Una vez que por la parte superior del reactor la concentración de nitritos excede lo que indican las normas de calidad, comienza la etapa de regeneración de la resina.

Para realizar este procedimiento, se cierran las válvulas V-1, y V-5 y se abren V-6 y V-3, para que comience a operar el segundo reactor. En forma simultánea se comienza con la regeneración del primer reactor. Para ello se deja abierta la válvula V-2. Aquí el hidrógeno que sale por la parte superior del reactor es recirculado y reutilizado. Una vez que la regeneración finaliza, se continúa con la etapa de lavado y elución de idéntica manera a la detallada en el proceso IR. En esta etapa se hace circular una solución de NaCl (5 g/L) a través de la resina para eluir el resto de los iones (sulfatos y bicarbonatos) que disminuyen la capacidad de intercambio de la resina. De esta manera, se deja la resina saturada en cloruros y se elimina todo el amonio que pueda haberse generado durante la regeneración con H₂. En este momento el lecho catalítico queda disponible para un nuevo ciclo de purificación de agua. La cantidad de columnas a utilizar en este proceso serán tales que la purificación de agua sea ininterrumpida, teniendo en cuenta principalmente los tiempos que demanda la regeneración.

6.1. Agua sin iones competidores.

Se alimentó una solución de nitritos con una concentración de 89,5 mg NO₂⁻/L saturada en CO₂. El pH de esta solución es 4,14. El volumen de catalizador Pd(2%)/WA30 utilizado fue de 7 mL y los caudales de agua e hidrógeno fueron de 3,37 mL/min y 0,6 mL/min. Para realizar la prueba de regeneración, se hicieron circular 3000 mL de agua contaminada con nitritos, que representa un volumen de manera tal de asegurar que a la salida del reactor no se observen iones nitrito. Se observó que en el proceso de *Reacción + Intercambio* se logró eliminar el 100 % de los iones nitrito. La concentración de amonio promedio a la salida del reactor fue de 0,14 mgNH₄⁺/L. Una vez realizada esta operación, se

procedió a la regeneración del lecho. Para ello, se corta la alimentación de la solución y se sigue circulando H_2 a un caudal de 1,4 mL/min. Luego de 16 horas de regeneración se eluyó el lecho catalítico con una solución concentrada de ClNa y se determinó la cantidad de iones nitrito que permanecieron adsorbidos sin reaccionar.

La cantidad de nitritos alimentados (entrada) fue de 268,5 mg, la salida de nitritos fue nula, y la masa de nitritos remanentes en el lecho catalítico luego de la regeneración con H_2 fue de 0,235 mg. Por lo tanto, utilizando la ecuación de balance, resulta que el **99,9 %** de los iones nitrito alimentados fueron eliminados en las etapas de reacción y regeneración.

6.2. Agua con iones competidores.

En una segunda etapa del estudio, se preparó agua de alimentación conteniendo todos los iones competidores (cloruros, sulfatos y bicarbonatos en concentraciones iguales a la mitad de lo que permiten las normas de agua potable), de manera de simular el agua extraída de pozo. Específicamente el agua de alimentación presentó una concentración de 102,38 mg NO_2^- /L saturada en CO_2 y que además contenía 94 mg/L de iones sulfato, 130,4 mg/L de iones cloruro y 200 mg CO_3Ca /L de iones bicarbonato. El pH resultante de esta solución fue de 5,28 y el volumen de catalizador Pd(2%)/WA30 utilizado fue de 7 mL. Los caudales de agua de alimentación e hidrógeno fueron de 3,22 y 0,6 mL/min.

En esta experiencia de *Reacción + Intercambio* se le logró eliminar el 100 % de los iones nitrito. La concentración de amonio promedio a la salida del reactor fue de 0,43 mg NH_4^+ /L. Una vez realizada esta operación, se procedió a la regeneración del lecho. Para ello, se cortó la alimentación de la solución y mantuvo la circulación de H_2 a un caudal de 1,4 mL/min. Luego de **16 horas** de regeneración se eluyó el lecho catalítico con una solución concentrada de ClNa y se determinó la cantidad de iones nitrito que permanecieron sin reaccionar. Se determinó, utilizando la ecuación de balance, que el **99,3 %** de los nitritos alimentados fueron eliminados en las etapas de reacción y regeneración.

Se puede concluir de este modo que utilizando el proceso de Intercambio – Reacción

– Regeneración para purificación de aguas contaminadas con nitritos es satisfactorio, ya que permite eliminar prácticamente todos los iones nitritos presentes en el agua, sin generar altas concentraciones de amonio (en todos los casos menor a 0,5 mg/L). Al igual que se concluyó anteriormente, la presencia de iones competidores disminuye la cantidad de agua tratada debido a la competencia de los iones (principalmente los iones sulfato) por los sitios de intercambio. Sin embargo, la presencia de estos iones no provoca efecto alguno en las etapas de regeneración.

Por otro lado, se ha demostrado que los procesos denominados Intercambio – Regeneración e Intercambio – Reacción – Regeneración, presentaron una performance muy buena en la eliminación de nitritos, y que ambos pueden ser utilizados para la potabilización de aguas contaminadas con nitritos extraídas de pozo, para consumo humano. Se puede concluir además, que el tiempo de regeneración en todas las experiencias (16 horas) es relativamente bajo, y por lo tanto esto lo hace aplicable desde el punto de vista tecnológico.

7. ESTUDIO DEL INTERCAMBIO IONICO.

Hasta aquí se han estudiado en forma exhaustiva las variables de operación desde el punto de vista de la reacción química. Se han encontrado caudales óptimos de alimentación de agua y de hidrógeno, pH que maximizan la selectividad y conversión del catalizador, y el mejor agente acidificante que regula dicho pH. También se ha comprobado la aplicabilidad de los procesos IR e IRR para purificación de aguas de pozo contaminadas con nitritos. Como se ha mencionado, este catalizador presenta dos funciones: Reacción e Intercambio. Por este motivo se realizó una serie de estudios, de manera de poder comprender el fenómeno de intercambio en forma más detallada.

7.1. Curvas de quiebre o *Breakthrough*.

Las curvas de quiebre o *Breakthrough*, son curvas características de las resinas de intercambio iónico. Estas curvas se obtienen haciendo circular la solución a tratar a través de la resina de intercambio, que en este caso es una resina catalítica Pd(2%)/WA30. Las

condiciones de operación son las que se encontraron como óptimas a los fines de eliminar los nitritos. Cuando la resina catalítica comienza a saturarse con los iones de la disolución que ingresa, se observa un aumento de la concentración de dichos iones en la solución que sale de la columna. Esta descarga de iones se conoce como *breakthrough*, e indica que la resina está agotando su capacidad de retención. Cuando la concentración de estos iones en la solución de salida iguala a la de la concentración de entrada, significa que la resina ha agotado su capacidad de intercambio en las condiciones de operación.

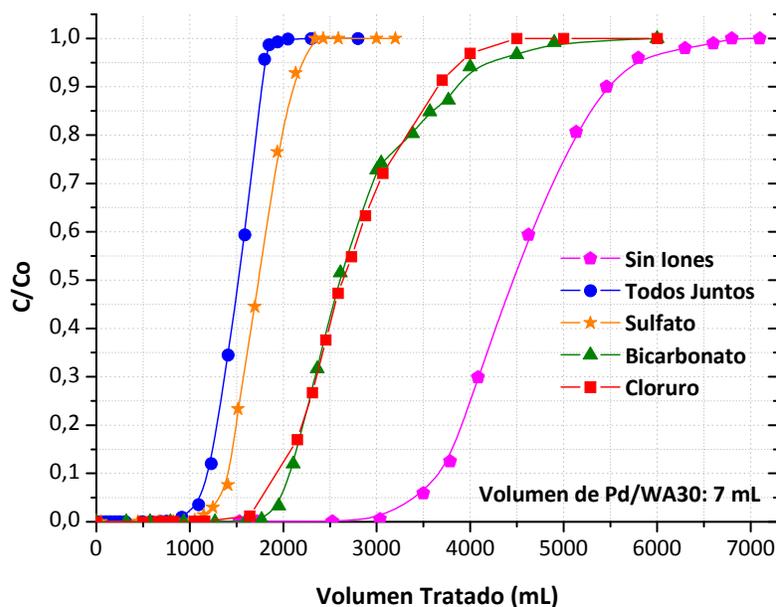


Figura 16: *Breakthrough* o curvas de quiebre. Caudal de alimentación: 3 mL/min.

En las secciones anteriores se demostró que la presencia de iones competidores disminuye notablemente la cantidad de agua tratada. Esta disminución es debida a la competencia de los iones presentes por los sitios de intercambio.

Por este motivo se realizó la evaluación de las curvas de quiebre o *breakthrough*, de nitritos con cada uno de los iones competidores en forma individual, sin iones competidores y con todos en forma simultánea. Estos resultados se muestran en la Figura 16. La concentración de iones utilizada para cada una de las experiencias se presenta en la Tabla 4. En todos los casos se utilizó la solución de alimentación saturada en CO_2 .

Cuando la alimentación no presenta iones competidores, el volumen de agua tratado hasta el momento en que comienzan a observarse iones nitrito (o punto de quiebre), es de 3000 mL, que equivale a 430 volúmenes de resina empleada en la experiencia. Sin embargo, cuando la alimentación presenta todos los iones en forma simultánea, esta cantidad de agua tratada disminuye a 800 mL, o sea 115 veces el volumen de resina empleada. Esta reducción significativa en la capacidad de tratamiento de agua puede analizarse, en función del efecto que tiene cada uno de los iones en forma individual, tal como se muestra en la Figura 16. La curva de sulfatos se encuentra muy cercana a la que se obtuvo con todos los iones presentes. En este caso en particular, se trataron aproximadamente 1000 mL (equivalente a 143 volúmenes de resina) hasta observar la presencia de nitritos a la salida de la columna. Este valor similar al observado en el caso en que se encontraban presentes todos los iones competidores. De esta manera se puede concluir que el ión que presenta mayor competencia por los sitios de intercambio iónico con los nitritos, es el sulfato.

Experiencia	[Cl ⁻] (mgCl ⁻ /L)	[SO ₄ ⁼] (mgSO ₄ ⁼ /L)	[CO ₃ H ⁻] (mgCaCO ₃ /L)
Sin Iones	-	-	-
Todos Juntos	127	104	160
Sulfato	-	100	-
Bicarbonato	-	-	160
Cloruro	125	-	-

Tabla 4: Concentración de iones utilizados para la obtención de las curvas de quiebre.

La Figura 16 muestra que las curvas de quiebre obtenidas para los nitritos en presencia de iones cloruro y bicarbonatos, se encuentran prácticamente superpuestas, lo que está indicando que la competencia por los sitios de intercambio con los iones nitrito, es prácticamente igual entre sí, y menor que la provocada por los iones sulfato. Sin embargo, se puede observar que cuando la solución presenta cloruros y bicarbonatos, el volumen tratado es aproximadamente 1750 mL (equivalente a 250 volúmenes de resina), que es levemente superior a la mitad de los volúmenes tratados cuando no hay presentes iones competidores. Esto nos permite concluir que tanto cloruros como bicarbonatos compiten fuertemente por

los sitios de intercambio con los iones nitrito, aunque cuando en la solución hay presentes iones sulfato, estos presentan la mayor constante de adsorción, siendo retenidos con mayor selectividad.

7.2. Estudios cinéticos del proceso de adsorción.

La velocidad de intercambio de los iones es uno de los factores más importantes en el diseño de sistemas de intercambio iónico [19]. Para poder determinar este parámetro, se realizó una serie de experiencias en un reactor batch agitado, con burbujeo de CO₂ durante toda la experiencia, de manera tal de mantener el pH constante y la solución saturada en dióxido de carbono. La temperatura de trabajo fue de 20 °C en todas las experiencias, excepto en las que se evaluó el efecto de la temperatura, y la presión de 1 atmósfera. Las variables evaluadas fueron: tamaño de partícula, temperatura, masa de catalizador, concentración inicial de nitritos y efecto de los iones competidores. Los resultados se muestran en las Figuras 17 a 21.

7.2.1. Efecto del diámetro de partícula.

En la Figura 17 se muestra el efecto del tamaño de partícula en la velocidad de intercambio. Se puede ver que la velocidad de intercambio de nitritos aumenta a medida que disminuye el tamaño de partícula. El diámetro de partícula con que se comercializa la resina WA30 es de 20 – 40 mesh, que es el que presenta la menor velocidad de intercambio. Esto nos permite concluir que los efectos difusivos internos son importantes. Sin embargo, utilizar tamaños de partícula menores a 20 – 40 mesh en un reactor de lecho fijo implica aumentar la pérdida de carga. Por otra parte, se puede ver que en todos los casos la concentración de equilibrio fue la misma, independiente del diámetro de partícula.

Se determinaron las velocidades iniciales de intercambio para cada uno de los casos, resultando que para el tamaño original de las partículas (20 – 40 mesh) la velocidad inicial de adsorción fue de 435,8 mgNO₂⁻/g_{resina}·h, mientras que en el caso de las partículas de menor tamaño (partículas 80 – 100 mesh) esta velocidad inicial se incrementó a un valor tres veces

superior, siendo $1308,9 \text{ mgNO}_2^-/\text{g}_{\text{resina}}\cdot\text{h}$.

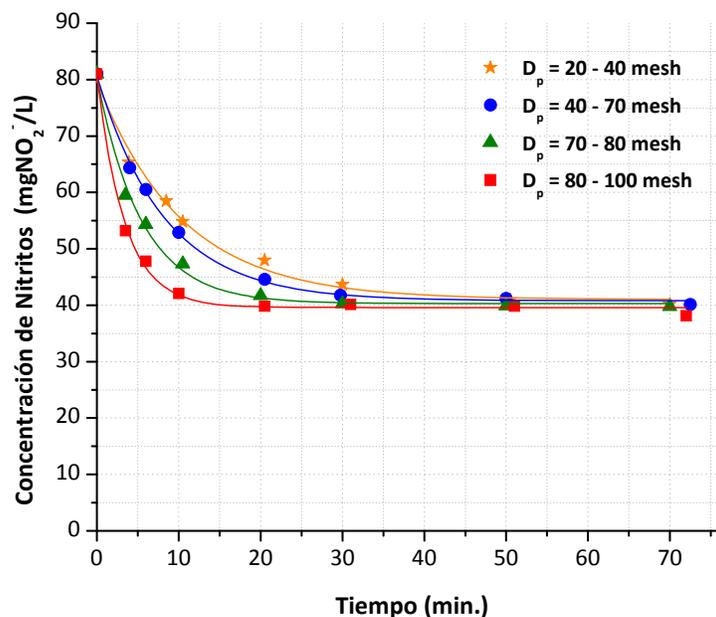


Figura 17: Evolución de la concentración de nitritos en el tiempo para distintos tamaño de partícula.

7.2.2. Efecto de la temperatura.

En la Figura 18 se muestran los resultados obtenidos al modificar la temperatura en el rango entre 8°C y 42°C . Las velocidades iniciales varían claramente en función de la temperatura del agua. Cuando la temperatura es 8°C , la velocidad inicial observada fue de $180,6 \text{ mgNO}_2^-/\text{g}_{\text{resina}}\cdot\text{h}$, y cuando la temperatura se incrementó a 23°C la velocidad se aumentó a $435,8 \text{ mgNO}_2^-/\text{g}_{\text{resina}}\cdot\text{h}$. Esto se debe a que al aumentar la temperatura, aumenta la velocidad de difusión de los iones nitrito a través de los poros de la resina [20]; o también podría ser atribuido al agrandamiento de los poros y/o a la activación de la superficie del adsorbente [21]. Sin embargo, cuando al aumentar más la temperatura, a 30°C y 42°C , la velocidad disminuyó a $321,2$ y $319,43 \text{ mgNO}_2^-/\text{g}_{\text{resina}}\cdot\text{h}$ respectivamente. Esta disminución de la velocidad inicial de intercambio, puede deberse a la disminución de la solubilidad del CO_2 en agua con el aumento de la temperatura. Cuanto menor es la cantidad de gas disuelto, mayor es el pH de la solución resultante y cuanto mayor es el pH, menor es la capacidad de intercambio de la resina [20][22]. Esta afirmación se confirma, si se observa que tanto a 8°C

como a 23 °C, la concentración de equilibrio es prácticamente la misma, mientras que cuando la temperatura es 42 °C, la concentración de equilibrio es mayor, por lo que se comprueba que la resina pierde capacidad de intercambio por el incremento del pH.

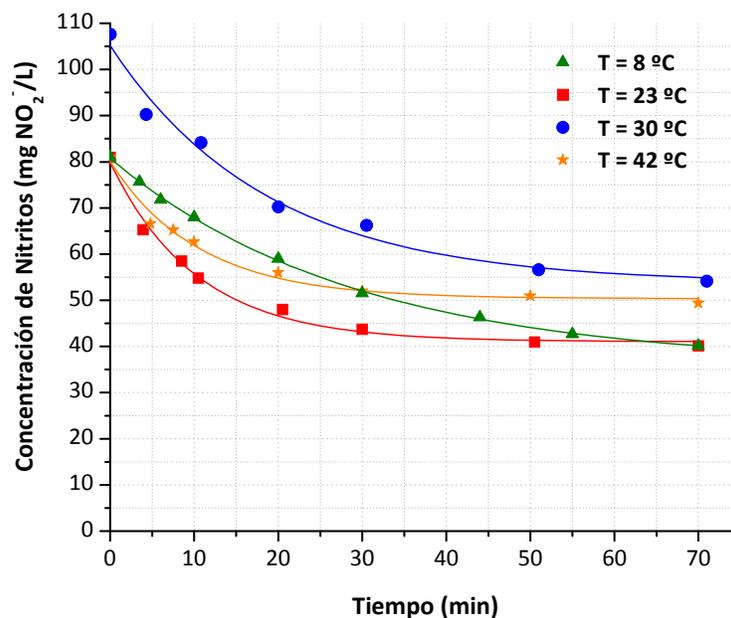


Figura 18: Evolución de la concentración de nitritos en el tiempo para distintas temperaturas.

7.2.3. Efecto de los iones competidores.

Otra variable estudiada fue el efecto que provocan los iones competidores en la velocidad de intercambio. En la Figura 19 se muestran los resultados obtenidos. Estos resultados son consistentes con los observados en las curvas de quiebre. Las curvas en las que los iones competidores son bicarbonato y cloruro en forma individual, se encuentran prácticamente superpuestas entre sí. Además, estas dos curvas de desaparición de nitritos se encuentran muy cercanas a la obtenida cuando no hay iones competidores. Las velocidades iniciales de intercambio en el caso en que los iones competidores fueron cloruro y bicarbonato fueron de 358,7 mgNO₂⁻/g_{resina}·h y 339,5 respectivamente, mientras que cuando no había presentes iones competidores, la velocidad observada fue de 335,19. Complementariamente a esto, se puede ver además que la relación concentración de equilibrio/concentración inicial (aproximadamente a los 70 minutos de iniciado el

intercambio) fue de aproximadamente 0,46.

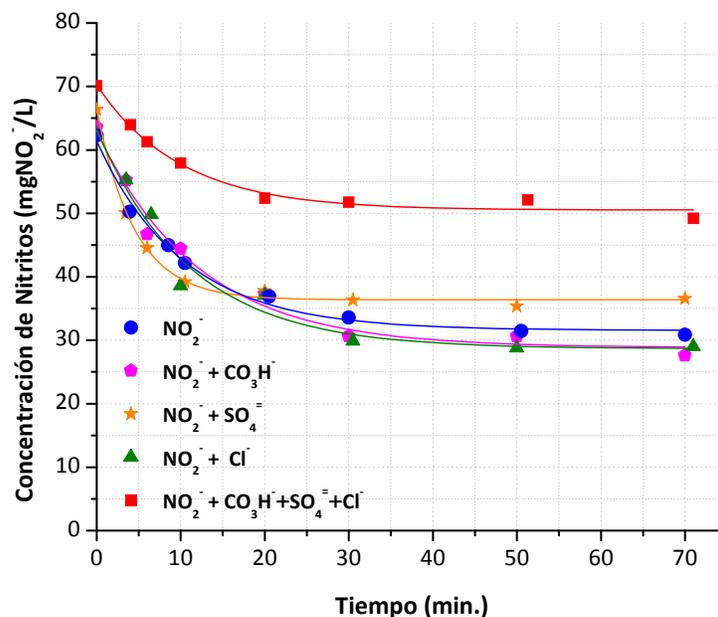


Figura 19: Evolución de la concentración de nitritos en el tiempo con distintos iones competidores.

Algo diferente se observa en la curva en la que los iones competidores son los sulfatos. Al principio, se observa una velocidad de desaparición de nitritos muy alta, de aproximadamente $729,2 \text{ mgNO}_2^-/\text{g}_{\text{resina}}\cdot\text{h}$, pero luego de transcurridos 15 minutos, la relación concentración de equilibrio/concentración inicial se estabiliza en un valor de 0,55, que es algo superior al observado en los casos anteriores. Nuevamente este comportamiento es consistente con el observado en las curvas de quiebre representadas en la Figura 16.

Finalmente, cuando están presentes todos los iones, la velocidad inicial de intercambio disminuye a $229,1 \text{ mgNO}_2^-/\text{g}_{\text{resina}}\cdot\text{h}$, mientras que la relación concentración de equilibrio/concentración inicial aumenta a 0,71. Se puede concluir de este modo que tanto la velocidad de intercambio iónico como la concentración de equilibrio de nitritos alcanzada por el sistema se ven desfavorecida por la presencia de iones competidores como sulfatos, bicarbonatos y cloruros.

7.2.4. Determinación de parámetros cinéticos.

Con el objetivo de determinar los parámetros cinéticos característicos de los fenómenos de intercambio iónico se propusieron los modelos más comúnmente utilizados en la bibliografía [20-25].

El modelo de pseudo-primer orden es un modelo sencillo que presenta la siguiente forma [25]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{Ec. 6}$$

y

$$q_t = (C_o - C_t) \frac{V}{m} \quad \text{Ec. 7}$$

Donde C_o y C_t (mg/L) son las concentraciones iniciales y a tiempo t de soluto en el volumen V (mL) de la solución y m es la masa de resina catalítica utilizada en la experiencia (g), k_1 es la constante de velocidad de adsorción de pseudo-primer orden (min^{-1}) y q_e (mg/g) representa la cantidad de iones adsorbidos en el equilibrio. Resolviendo la ecuación diferencial utilizando las siguientes condiciones de borde: $t = 0$, $q_t = 0$; y a $t = t$, $q_t = q_t$, se obtiene:

$$\log(q_e - q_t) = \frac{\log(q_e) \cdot k_1 \cdot t}{2.303} \quad \text{Ec. 8}$$

Graficando: $\log(q_e - q_t)$ vs. t se obtienen en la pendiente de la recta el parámetro k_1 .

El modelo de pseudo-segundo orden se puede expresar de la siguiente manera [25]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Ec. 9}$$

Donde k_2 es la constante de velocidad de adsorción de pseudo-segundo orden ($\text{kg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$). Resolviendo la ecuación diferencial utilizando las siguientes condiciones de borde: $t = 0$, $q_t = 0$ y a $t = t$, $q_t = q_t$, se obtiene:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Ec. 10}$$

Debe notarse que esta última ecuación presenta la ventaja de que q_e y k_2 pueden ser obtenidas de la ordenada al origen y la pendiente de la recta que surge de graficar t/q_t vs. t .

Se realizaron dos series de experiencias, variando sistemáticamente la concentración inicial de nitritos y la masa de resina catalítica Pd(2%)/WA30 utilizada. Los resultados se pueden observar en las Figuras 20 y 21. En línea llena se muestran los resultados de las simulaciones realizadas con los parámetros obtenidos (Tabla 5) utilizando el software SCIENTIST v 2.01. En la Figura 20 se modeló utilizando parámetros de pseudo segundo orden y en la Figura 21 utilizando parámetros de pseudo primer orden.

En la Tabla 5 se resumen los parámetros cinéticos obtenidos y el coeficiente de correlación r^2 cuando se ajustaron los datos experimentales con los modelos de pseudo-primer y segundo orden. Se observa que ambos modelos ajustan relativamente bien la cinética de intercambio. El efecto de las concentraciones iniciales fue ajustado más precisamente por el modelo de pseudo-primer orden, mientras que cuando se varió la masa de resina catalítica el mejor ajuste fue logrado con el modelo de pseudo-segundo orden.

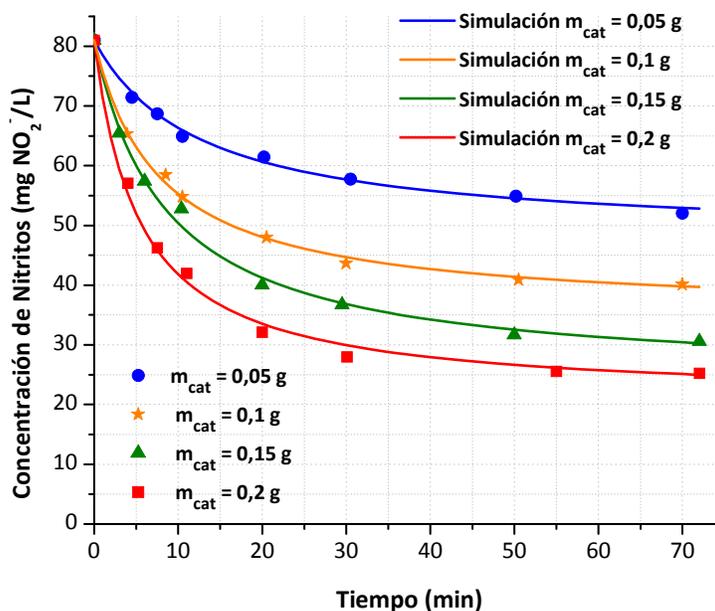


Figura 20: Evolución de la concentración de nitritos. Distintas masas de resina. Simulación realizada con SCIENTIST v 2.01. utilizando el modelo de pseudo segundo orden.

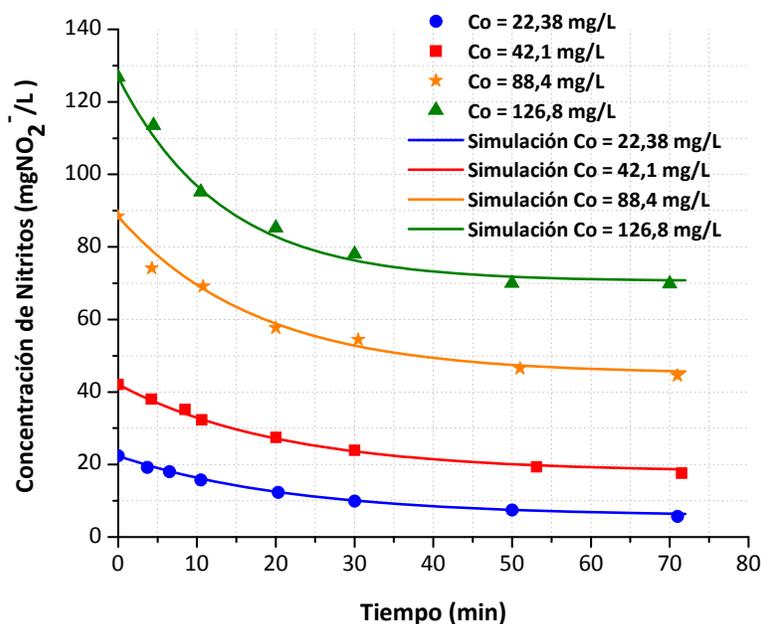


Figura 21: Evolución de la concentración de nitritos en el tiempo para diferentes concentraciones iniciales. Simulación realizada con SCIENTIST v 2.01. utilizando el modelo de pseudo primer orden.

C_o (mgNO ₂ ⁻ /L)	Pseudo-Primer Orden		Pseudo-Segundo Orden	
	k_1	r^2	k_2	r^2
22,4	0,045	0,999	9,1E-04	0,996
42,1	0,048	0,996	4,5E-04	0,985
88,4	0,057	0,976	6,0E-04	0,987
126,8	0,076	0,993	4,8E-04	0,982
Masa de Resina (g)				
0,05	0,044	0,975	6,0E-04	0,996
0,10	0,076	0,996	1,4E-03	0,999
0,15	0,074	0,993	1,5E-03	0,998
0,20	0,092	0,996	3,1E-03	0,999

Tabla 5: Parámetros cinéticos de diferentes modelos para la adsorción de nitritos a diferentes concentraciones iniciales y masas de resina en Pd(2%)/WA30.

Se puede concluir de este modo que tanto el modelo de pseudo-primer orden como el de pseudo-segundo orden pueden ser utilizados para modelar un sistema de intercambio

de nitritos utilizando una resina catalítica Pd(2%)/WA30, debido a que ambos presentan valores de r^2 cercanos a uno.

7.3. Isotermas de adsorción.

Las ecuaciones de Langmuir [26] y Freundlich [27] son las más comúnmente utilizadas para describir el equilibrio de adsorción en procesos de intercambio iónico. El modelo de Langmuir, que es válido para adsorción en monocapa sobre un número finito de sitios de intercambio idénticos, se representa como sigue:

$$q_e = \frac{q_o b C_e}{1 + b C_e} \quad \text{Ec. 11}$$

Donde b es la constante de Langmuir, q_o es la máxima capacidad de adsorción ($\text{mgNO}_2^-/\text{g}_{\text{resina}}$), C_e es la concentración de soluto (en este caso nitritos) en el equilibrio y q_e representa la cantidad de nitritos adsorbidos en la resina cuando se alcanza el equilibrio (mg/g). Reacomodando la ecuación 10, se obtienen las formas linealizadas de Langmuir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_o} + \frac{C_e}{q_o} \quad \text{Ec. 12}$$

ó

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b q_o C_e} + \frac{1}{q_o} \quad \text{Ec. 13}$$

Las constantes de la isoterma de Langmuir se obtienen de graficar en el primer caso (Ec. 12) C_e/q_e vs. C_e , o en el segundo caso (Ec. 13) $1/q_e$ vs. $1/C_e$.

El modelo empírico de Freundlich puede ser aplicado en adsorciones no ideales sobre superficies heterogéneas así como en el caso de adsorción en multicapas y se expresa como sigue:

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad \text{Ec. 14}$$

Donde k_f y n son las constantes de Freundlich y representan la capacidad y la

intensidad de adsorción respectivamente. El ajuste de los datos experimentales con una isoterma descrita por el modelo de Freundlich es indicativo de heterogeneidad de los sitios de intercambio en la superficie del adsorbente. La magnitud del exponente $1/n$ da un indicio de la intensidad de adsorción de la resina [28]. En la mayoría de los casos un exponente entre 1 y 10 demuestra buenas características de adsorción. Las constantes de la isoterma de Freundlich se obtienen de graficar $\log q_e$ vs. $\log C_e$. La ecuación de Freundlich en la forma linealizada se muestra a continuación:

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Ec. 15}$$

Se determinaron experimentalmente las isotermas de adsorción de nitritos con el objetivo de determinar en forma fehaciente el efecto de los iones competidores en la capacidad de adsorción de la resina catalítica. En la Figura 22 se pueden observar las isotermas de adsorción de nitritos con diferentes iones competidores presentes, en una solución saturada en CO_2 a temperatura ambiente, presión atmosférica utilizando una resina catalítica Pd(2%)/WA30. Estas condiciones son muy similares a las condiciones en que se realiza la reducción catalítica. En las Figuras 23 a 25 se muestran las gráficas linealizadas, y en la Tabla 6 las constantes obtenidas a través de los modelos de Langmuir (Ec. 12 y Ec. 13) y Freundlich (Ec. 15).

Se observa que tanto el modelo de isoterma de Langmuir (Ec. 12) como el modelo de Freundlich ajustan en forma satisfactoria los datos experimentales obtenidos ya que los valores de r^2 se acercan a 1.

El parámetro de Langmuir (q_0) permite determinar que la mayor capacidad de intercambio de la resina catalítica Pd(2%)/WA30 se da cuando no hay presentes iones competidores y se mantiene la solución saturada en CO_2 (pH = 3,89). El valor de q_e observado es de 5,64 meq/g que representa que la resina puede intercambiar 5,64 mili equivalentes de nitritos por gramo de resina. Se puede observar además, que cuando la solución no se encuentra saturada en CO_2 , es decir que el pH se mantiene en un valor de 5,72 la capacidad

de intercambio disminuye a 2,18 meq/g lo que permite concluir, que a mayor pH, menor capacidad de intercambio.

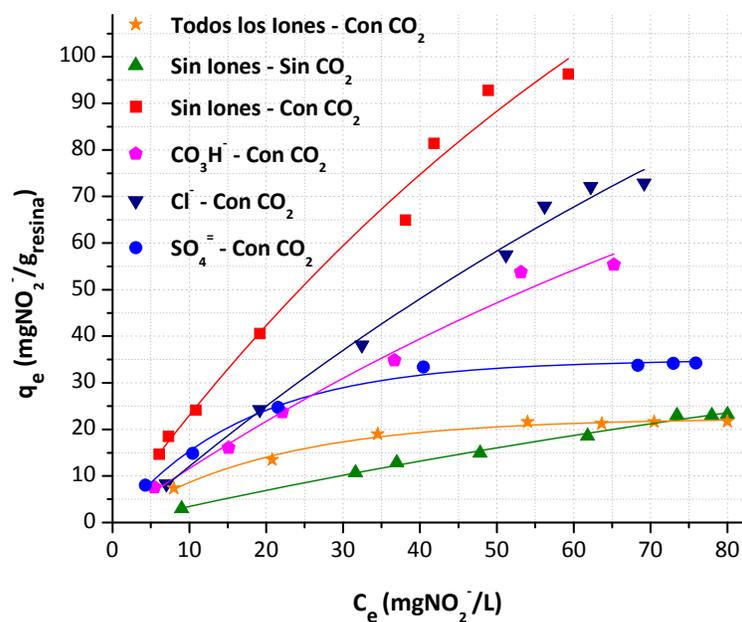


Figura 22: Isotermas de adsorción resina catalítica Pd(2%)/WA30 para nitritos con y sin iones competidores.

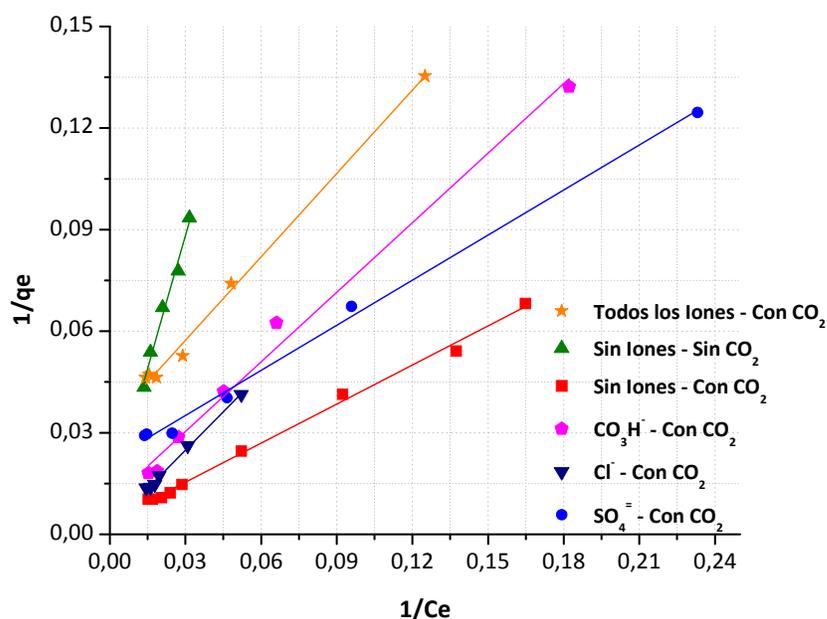


Figura 23: Isoterma de Langmuir linealizada (Ec. 13) para adsorción de nitritos con y sin presencia de iones competidores.

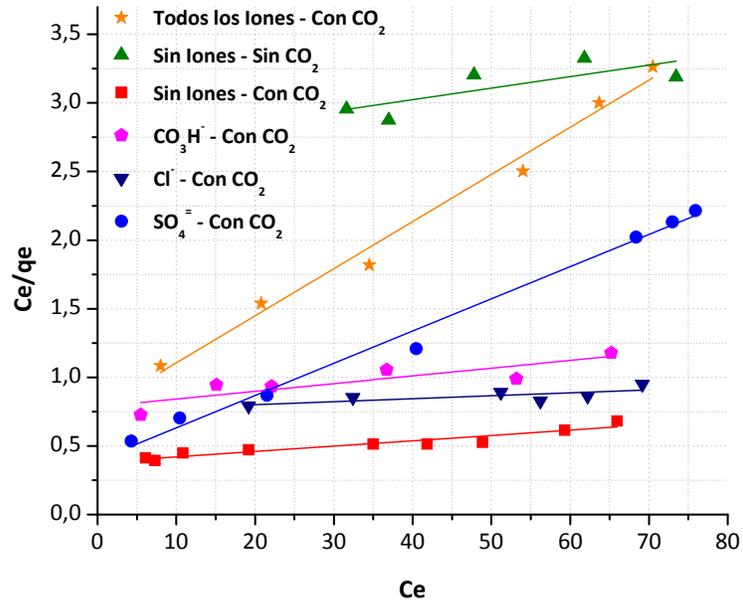


Figura 24: Isoterma de Langmuir linealizada (Ec. 12) para adsorción de nitritos con y sin presencia de iones competidores.

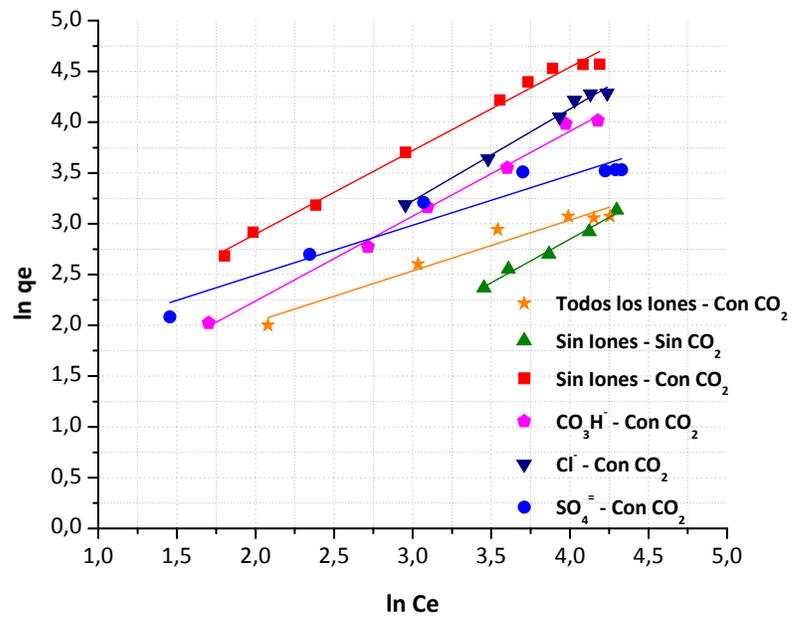


Figura 25: Isoterma de Freundlich linealizada (Ec. 15) para adsorción de nitritos con y sin presencia de iones competidores.

	Langmuir (Ec. 13)			Langmuir (Ec. 12)			Freundlich (Ec. 15)		
	q_0	b	r^2	q_0	b	r^2	n	k_f	r^2
Sin Iones - Sin CO ₂	100,6	0,0038	0,981	118,906	0,003	0,472	1,166	0,558	0,982
Sin Iones - Con CO ₂	259,7	0,0100	0,996	257,732	0,010	0,897	1,216	3,505	0,991
Bicarbonatos - Con CO ₂	101,1	0,0144	0,989	177,620	0,007	0,689	1,196	1,763	0,993
Cloruros - Con CO ₂	108,69	0,0030	0,999	125,16	0,003	0,455	1,106	1,669	0,989
Sulfatos - Con CO ₂	45,8	0,0491	0,996	42,553	0,059	0,990	2,032	4,524	0,929
Todos los Iones - Con CO ₂	30,6	0,0397	0,995	29,104	0,045	0,985	1,996	2,808	0,945

Tabla 6: Constantes de Langmuir (Ec. 12 y 13) y de Freundlich (Ec. 15).

Los parámetros obtenidos y mostrados en la Tabla 6, muestran que la capacidad de intercambio de nitritos de la resina catalítica es similar cuando los iones competidores son individualmente cloruros y bicarbonatos. Estas capacidades (q_0) son de 2,36 meq/g y 2,2 meq/g cuando los iones competidores son cloruros y bicarbonatos respectivamente. Por otro lado, la tabla muestra que el ion competidor que provoca mayor disminución de la capacidad de intercambio es el ion sulfato, que disminuye el valor de q_0 a 0,99 meq/g. Finalmente, cuando cloruros, sulfatos y bicarbonatos se encuentran en simultáneo compitiendo por los sitios de intercambio con los iones nitrito, se observa que la capacidad de la resina (de intercambiar nitritos) disminuye a 0,66 meq/g. Estos resultados son consistentes con lo observado en las experiencias de curvas de quiebre y cinética de intercambio.

El ajuste de los datos experimentales con el modelo de Freundlich mostró valores de r^2 muy buenos. Sin embargo, el significado físico de las constantes k_f y n no concuerda con lo determinado a través del modelo de Langmuir y las demás experiencias. En la Tabla 6 se muestra que la mayor capacidad de intercambio (mayor k_f) se observa cuando el ion competidor es el sulfato, y esto es contrario a lo que ocurre en realidad. Lo mismo ocurre cuando todos los iones competidores se encuentran en la solución. Esto nos permite concluir que si bien el ajuste de este tipo de isothermas es bueno, los resultados no son descriptivos del proceso real. Se debe tener en cuenta que la isoterma de Freundlich está limitada en su

capacidad de ajuste, a rangos de cobertura superficial intermedios, no presentando un comportamiento asintótico a grado de cobertura cercano a 1. Por este motivo, estos parámetros no son útiles al obtenerse a partir de esta ecuación.

De esta manera se concluye que el comportamiento de la resina catalítica Pd(2%)/WA30 puede ser descrito satisfactoriamente únicamente a través del modelo de Langmuir. Esto se debe a que las resinas presentan una distribución homogénea de sitios de intercambio, que pueden considerarse idénticos y la adsorción se produce en monocapa. Finalmente se concluye, al igual que se concluyó en las experiencias de *breakthrough* y cinética de intercambio, que el ion competidor que mayores alteraciones provoca en la capacidad de intercambio es el ion sulfato.

8. CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR Pd(2%)/WA30.

8.1. Microscopia óptica.

Según la bibliografía [17][29], el paladio se deposita sobre resinas en forma de “*egg shell*”. Esto significa que la partícula de resina es rica en Pd en su superficie externa, mientras que, en su parte central no se observa la presencia del metal. Por otra parte, el paladio en su forma reducida, es decir Pd⁰, y soportado sobre la mayoría de los soportes catalíticos, es de color oscuro, mientras que la resina WA30 en su forma comercial es clara, lo que hace que sea sencillo determinar por observación directa, las zonas donde se encuentra depositado el paladio.

Con el objetivo de determinar el espesor de dicha capa superficial rica en paladio, se realizaron observaciones utilizando un microscopio óptico, el cual dispone de *software* que permite realizar mediciones de tamaño de partículas. Para realizar dichas observaciones se dividieron las resinas en dos partes iguales, de manera tal de poder observar la distribución del metal. En las Figuras 26 y 27 se muestran partículas de la resina catalítica enteras, y cortes transversales de una resina catalítica Pd(2%)/WA30 fresca, es decir que no ha sido utilizada en reacción.

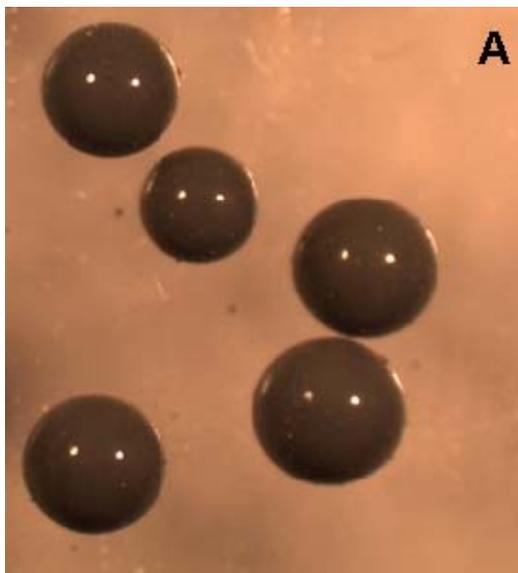


Figura 26: Imagen esferas de resina catalítica Pd(2%)/WA30 entera.

En la Figura 26 se observan las esferas enteras del catalizador Pd(2%)/WA30. Se puede ver que el color oscuro es muy homogéneo en toda la superficie externa del catalizador, lo que indica que la impregnación del metal es muy buena, ya que no se observan zonas claras. Esto indicaría que la concentración superficial de Pd es homogénea.

En la Figura 27 se pueden observar los cortes transversales de tres esferas de resina catalítica. En los tres casos se observa muy claramente que la deposición del Pd se efectúa realmente en forma de *“egg shell”*. Es importante remarcar la homogeneidad del color oscuro, que estaría indicando que la concentración de paladio es aproximadamente constante en toda la *“corteza”*. También se puede ver un corte abrupto en la deposición, es decir, que no se aprecian con ésta técnica disminuciones paulatinas en la concentración de Pd. Finalmente, se puede remarcar que los espesores de la capa formada por el Pd es prácticamente el mismo en las tres partículas, con un promedio de 125 micrones aproximadamente.

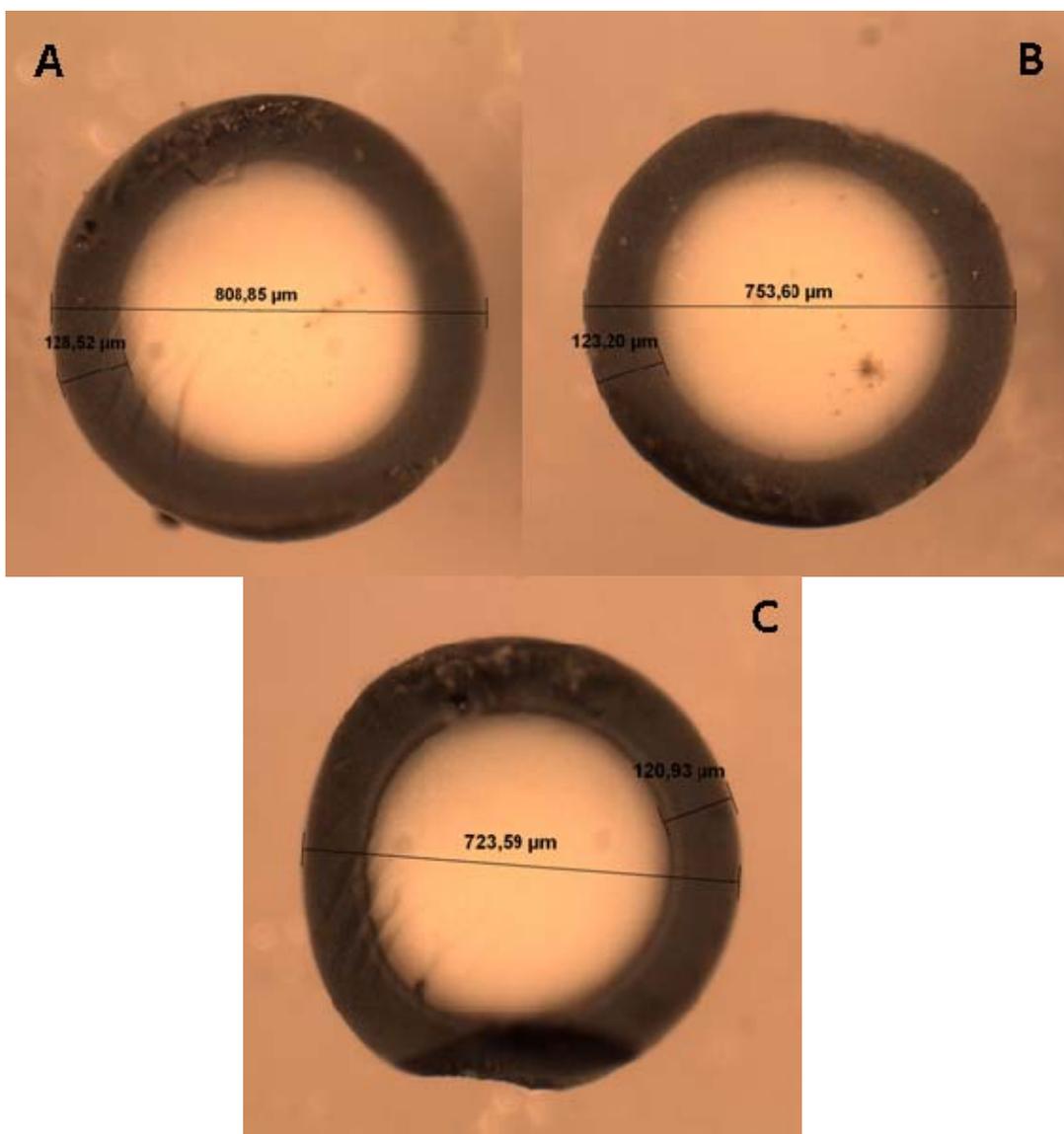


Figura 27: Cortes transversales de resina catalítica Pd(2%)/WA30 fresca de distintos diámetros de partícula.

En la Figura 28, se puede ver el corte transversal de una partícula de resina de menor diámetro. Claramente se observa que el Pd recubre toda la partícula, observándose una zona más clara en el centro de la misma. Esta distribución no resulta una ventaja desde el punto de vista de la reacción (Reacción + Intercambio), dado que las reacciones de reducción de nitritos generan grupos OH^- , los cuales deben difundir del sitio de reacción hacia el seno del líquido. Si esta difusión es lenta, la acumulación de grupos OH^- provoca un incremento

localizado del pH, y por consiguiente, ocurren disminuciones en la conversión de nitritos y en la selectividad a N_2 . Por esto, si la reacción se produce en el interior de la partícula de catalizador, el ion oxidrilo deberá recorrer una distancia radial de aproximadamente 250 micrones para llegar al seno del líquido. Por el contrario, cuando la reacción se produce en una partícula en la cual el paladio se encuentra sólo en la periferia (como se observa en la Figura 27-A), la distancia máxima que deberá recorrer el ion oxidrilo generado en la reducción será de 128,5 micrones. Esto tendrá un impacto favorable en el comportamiento catalítico, lográndose mejores conversiones y selectividades. Desde el punto de vista de la neutralización de estos oxidrilos por parte de los protones presentes en la solución, el análisis es similar, dado que deberán difundir menor distancia en el caso de una deposición selectiva en la periferia de la partícula.

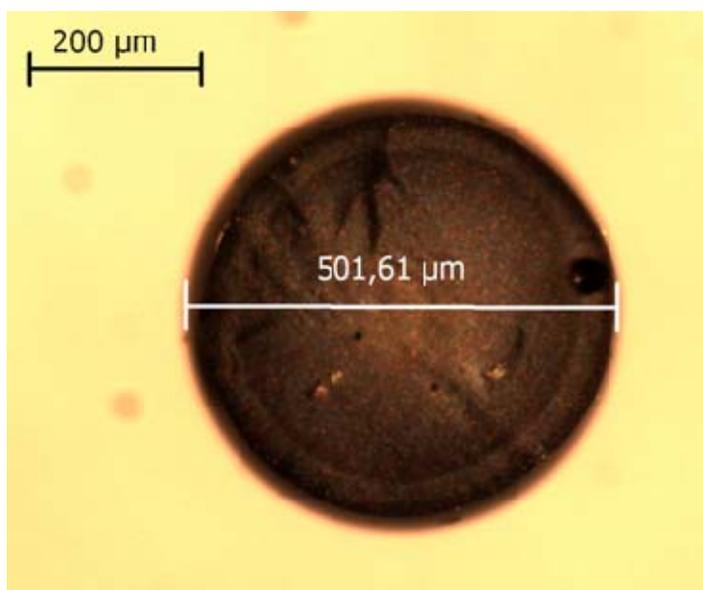


Figura 28: Corte transversal de una partícula de menor diámetro.

Finalmente, en la Figura 29 se muestran cortes transversales de la resina catalítica Pd(2%)/WA30 usada en reacción.

Se puede observar como luego de ser sometida a la reacción de reducción de nitritos, la zona oscura, es decir donde se encuentra depositado el Pd^0 , comienza a perder

homogeneidad, observándose zonas más claras y más oscuras. Esto, en primera instancia, sugiere que existen capas de mayor o menor concentración de metal que otras, y esto pudiera atribuirse a la migración del Pd⁰. Una modificación importante, es que el espesor de la capa en la cual se encuentra el paladio, se ha reducido. La cuantificación de estos efectos se describe en la sección siguiente, en la cual se presentan los resultados obtenidos con microscopía electrónica de barrido (SEM) y por análisis químico elemental por Rayos X de sonda de electrones (EPMA).

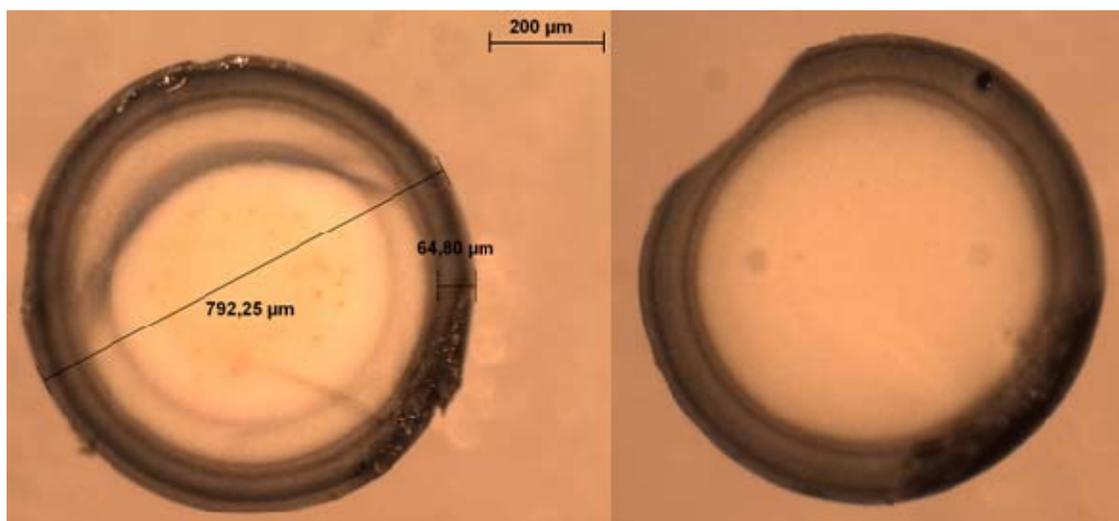


Figura 29: Cortes transversales de resina catalítica Pd(2%)/WA30 usada.

8.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM) - Análisis químico elemental por Rayos X de sonda de electrones (EPMA).

Esta técnica permite determinar la concentración relativa de Pd en cada punto de la resina catalítica. Es importante remarcar que con esta técnica se obtienen resultados de cantidades relativas de un dado elemento a otro. En este caso en particular, la resina WA30 solo presenta en su estructura Carbono, Hidrógeno y Nitrógeno, que son tres elementos que no pueden ser detectados por este método, por lo que no es posible, en primera instancia, determinar cuantitativamente la cantidad de Pd. Por este motivo, se procedió a saturar la resina en iones cloruro (que son detectados por esta técnica) para, de este modo, poder

referir a este elemento la concentración de Pd. La suposición más importante que se realiza es que como la resina se encuentra saturada en iones cloruro, los mismos se encuentran en igual concentración en todos los puntos de la resina. Por lo tanto, los resultados del porcentaje de Pd mostrados en la Figura 30 no son valores absolutos, sino que los mismos son valores relativos a la concentración de iones cloruro adsorbidos en la resina.

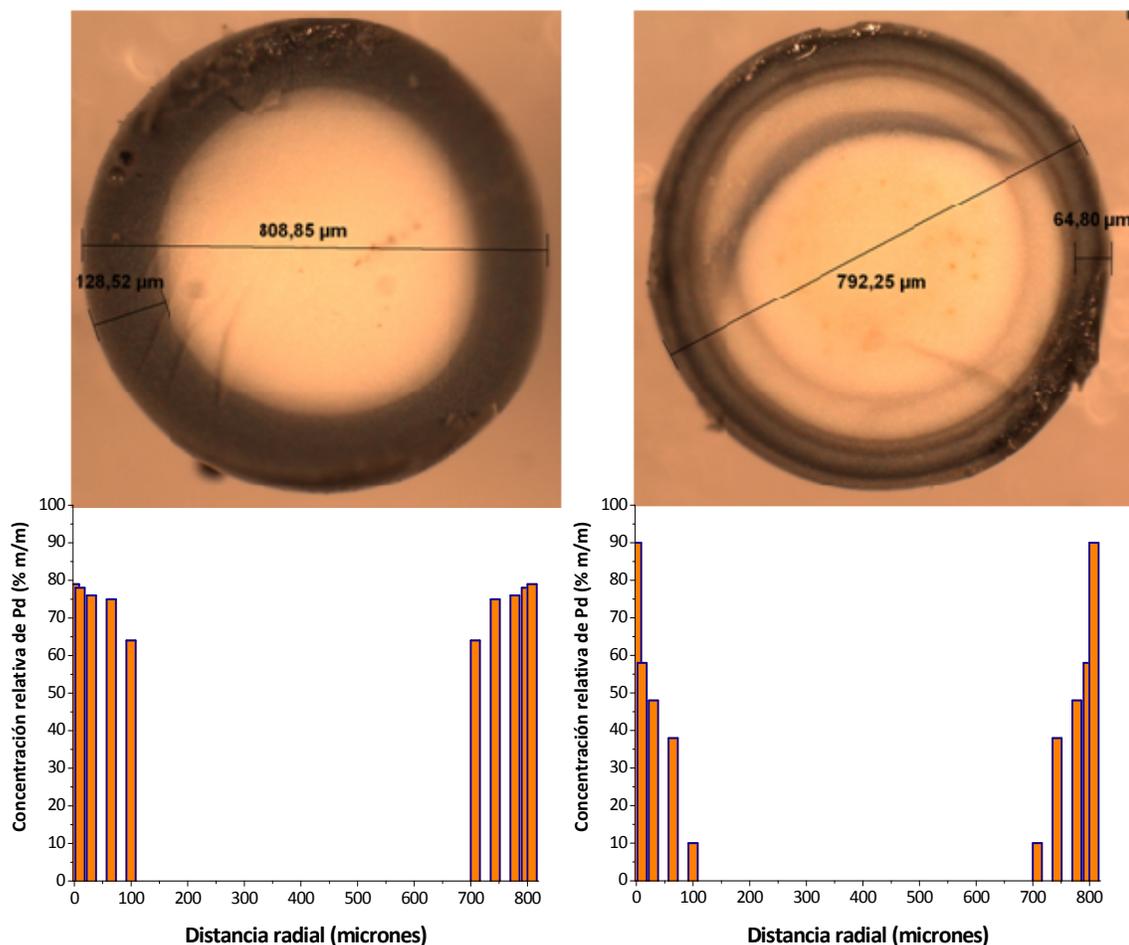


Figura 30: Distribución radial de Pd en resina catalítica Pd(2%)/WA30 a través de la técnica de análisis químico elemental por Rayos X de sonda de electrones (EPMA). A: Pd(2%)/WA30 Fresca. B: Pd(2%)/WA30 usada en reacción.

Se observa que los resultados se correlacionan perfectamente con lo observado a través de microscopía óptica. En el caso del catalizador fresco, se puede ver que el contenido de Pd se mantiene prácticamente constante en los primeros 65 micrones y luego, a los 100

micrones comienza a disminuir su concentración. Finalmente, a los 150 micrones no se observa Pd. Esto nos permite afirmar que la zona oscura observada en las imágenes obtenidas en el microscopio óptico es, efectivamente Pd⁰.

Por otra parte, los resultados de EPMA de la resina usada en reacción, muestran que la concentración de Pd en la superficie externa es del 90 %, la cual es mayor a la observada en la resina fresca. Esto significa que efectivamente, existe una migración del paladio desde la zona interna de la resina catalítica hacia la superficie exterior. Luego, a los 65 micrones (medidos desde la superficie hacia el centro de la resina), la concentración de Pd disminuye a valores apenas superiores a 35 %, mientras que a los 100 micrones, la concentración de metal desciende a menos del 10 %. Estos resultados se correlacionan nuevamente, con los observados en microscopía óptica, y permiten explicar el motivo por el cual se observan zonas de diferente coloración.

Los resultados de microscopía óptica y EPMA permiten concluir que durante la reacción, existe una migración de las partículas metálicas de Pd desde el interior hacia la superficie de la resina catalítica. Sin embargo, estas técnicas no permiten definir si se produjo algún cambio en el tamaño de las partículas de paladio.

El catalizador fue analizado por SEM, antes y después de la reacción (Figura 31). La Figura 31 A muestra las micrografías de la superficie de la resina catalítica. Se puede apreciar que la resina que fue usada en reacción presenta un tamaño de partículas mayor al de la resina fresca. Las Figuras 31 B y C muestran las micrografías de cortes transversales de las esferas, correspondiente a la zona donde se encuentra depositado el paladio. Estos análisis indican que no existen modificaciones importantes en la morfología de la resina catalítica al ser usada en reacción.

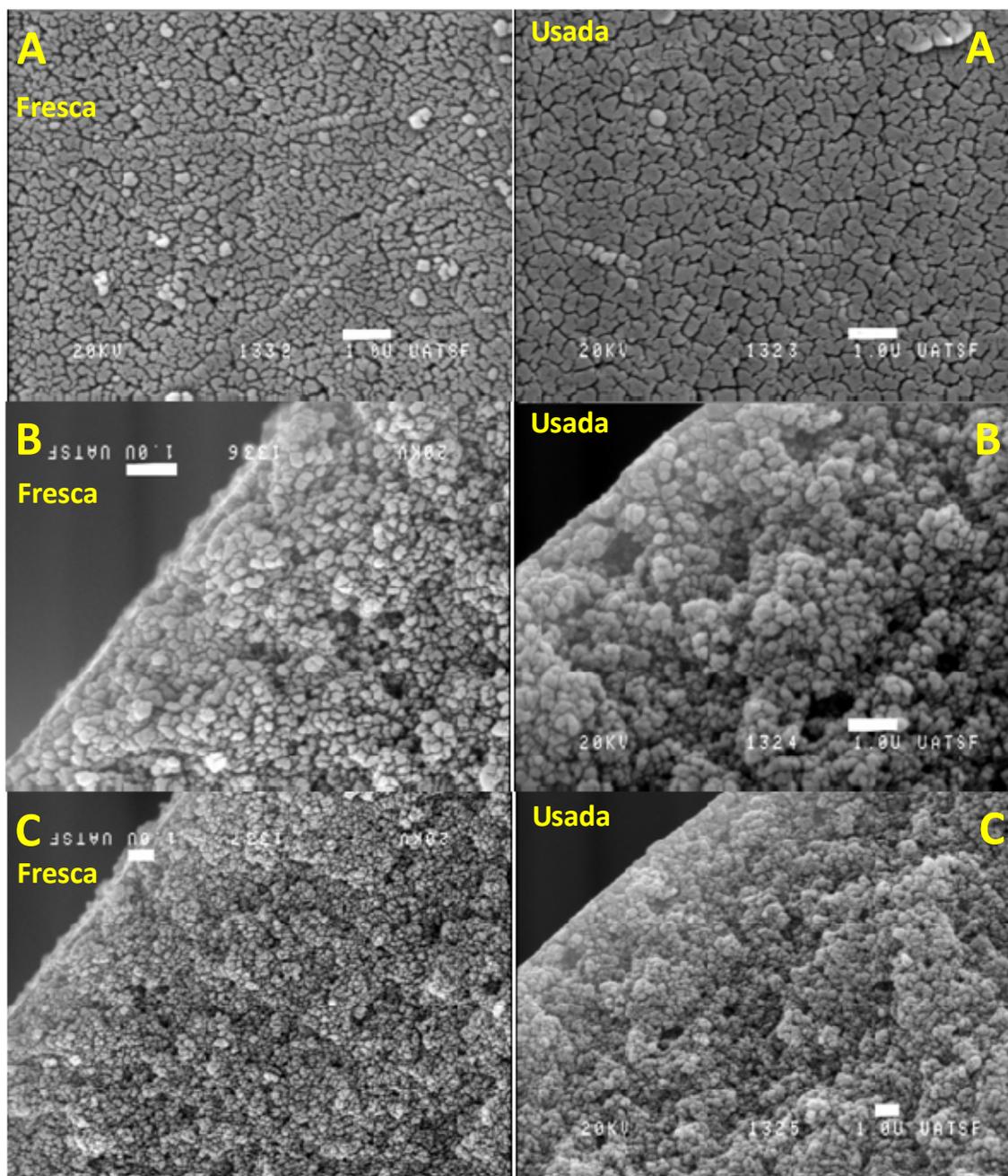


Figura 31: Micrografías por SEM de resina catalítica Pd(2%)/WA30 Fresca y Usada en reacción. A: Superficie externa. B: Corte Transversal (12000 X). C: Corte Transversal (6000 X).

8.3. Quimisorción de monóxido de carbono.

Para determinar si los cristales de Pd sufren sinterización y aumentan su tamaño, se realizaron análisis de quimisorción de monóxido de carbono, en las muestras de catalizador

Pd(2%)/WA30 fresco y usado en reacción.

La dispersión metálica del catalizador fresco fue 43 %. Como referencia, se remarca que el catalizador de Pd(1,1%)/SiO₂ fresco tiene una dispersión de 3,88 %. Por otro lado, en el catalizador usado en el reactor continuo disminuyó la dispersión del paladio a 10,22 %. Esta disminución en la dispersión indica que ocurrió la sinterización del metal. Por otra parte, teniendo en cuenta los resultados de actividad y estabilidad discutidos más arriba, se puede concluir que aunque el paladio presente en el catalizador Pd(2%)/WA30 sinterice durante la reacción, esto no se refleja en la actividad y selectividad a N₂. lo que sugiere que la etapa controlante de la velocidad de reacción no involucra a los sitios totales de Pd existentes en el catalizador.

8.4. Difracción de rayos X (DRX).

Finalmente, se realizaron análisis por difracción de rayos X a los catalizadores fresco y usado. Los resultados se muestran en la Figura 32. Se observa a 40,1° el pico característico del Pd⁰ (PDF 46-1043, 40,1°), que se ve muy claramente en los catalizadores fresco y usado. El pico ancho que aparece a bajo ángulo es característico de la resina. La intensidad relativa de los picos correspondientes al Pd⁰ respecto del pico ancho de bajo ángulo, es mayor en el caso del catalizador usado. Esto indica que los cristales de Pd⁰ en el catalizador usado son más grandes, lo que significa que hubo sinterización durante la reacción. Sin embargo, es de notar que en el catalizador usado, se encuentra presente una gran cantidad de Pd⁰. Esto permite afirmar que el mismo no se oxida significativamente durante la reacción y por lo tanto el catalizador mantiene buena actividad. También se observa el pico característico del PdO, tanto en el catalizador fresco como en el usado, con una intensidad similar en ambos casos. Esto indica que tanto en el catalizador fresco como en el usado, hay un porcentaje aproximadamente constante de óxido de paladio, el cual es inactivo en esta reacción.

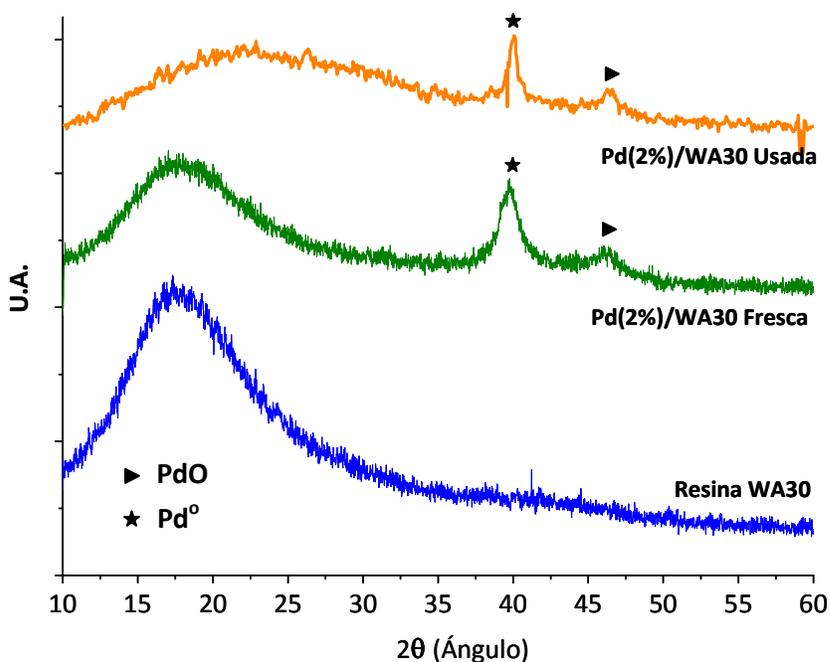


Figura 32: Perfiles de difracción de rayos X de resina WA30 y catalizador Pd(2%)/WA30, fresco y usado en reactor continuo.

Conclusiones

Se comprobó la excelente performance que presenta el catalizador de Pd(1,1%)/SiO₂, ya que convierte el 100 % de los iones nitrito, y la cantidad de amonio formada no supera lo especificado por las normas de calidad de agua. Se demostró además, que la presencia de iones competidores como sulfatos, bicarbonatos y cloruros, no afecta en forma significativa la conversión ni la selectividad a nitrógeno cuando se lleva a cabo la reducción catalítica.

Tanto el flujo de hidrógeno, como el gradiente de pH a lo largo del lecho catalítico,

son las variables que más impactan en la conversión de nitritos y la selectividad a N_2 , independientemente de si están presentes o no iones competidores.

El mejor desempeño del catalizador se obtuvo cuando la solución de alimentación se acondiciona con ácido clorhídrico y CO_2 disuelto. De este modo se logra disminuir el pH a los valores deseados, y por otro lado el CO_2 proporciona propiedad buffer. En estas condiciones, la conversión alcanza un valor del 100 % y las concentraciones de amonio generadas son menores a 0,2 mg/L.

Los resultados de caracterización mostraron que se produce una sinterización del paladio que se refleja a través de una menor dispersión metálica. Los resultados de DRX mostraron un incremento en el tamaño de los cristales. Sin embargo, este cambio en la estructura del catalizador, no impacta en la conversión de nitritos ni en la selectividad a N_2 , ya que el catalizador no sufre desactivación significativa.

La performance del catalizador Pd(2%)/WA30 en el proceso denominado Intercambio + Reacción resultó ser muy buena. Se pudo comprobar que la conversión neta, es decir solamente la debida a reacción química, varía de 20,1 % en la primera parte de la reacción y al 54 % cuando la resina se satura en iones nitrito. Los mejores resultados de conversión y selectividad se obtuvieron cuando el agente acidificante fue el CO_2 ya que presenta comportamiento *buffer*, y esto permite regular el pH tanto fuera como dentro de los poros de la resina, mejorando así el comportamiento catalítico.

La cantidad de iones nitrito eliminados por reacción química a idénticas condiciones de caudal de agua e hidrógeno disminuye notablemente cuando en la alimentación hay presentes iones competidores. Las conversiones iniciales mostraron una disminución del 20,1 al 15,2 % al inicio de la reacción, y del 52 % al 31 % cuando el sistema alcanza el estado estacionario. Finalmente, se puede observar que en la experiencia realizada utilizando una alimentación con iones competidores, presenta una selectividad a N_2 algo menor. Estos resultados se explican en función de la adsorción competitiva de los diferentes iones presentes en la solución.

El proceso propuesto denominado **Intercambio – Regeneración** mostró resultados muy buenos, ya que el **99.81 %** de los iones nitrito alimentados fueron eliminados en la etapa de regeneración. Este proceso presenta la ventaja de que permite purificar aguas contaminadas con nitritos, sin contaminar el agua purificada con amonio, aún en presencia de iones competidores como ocurre en el agua natural, transformando absolutamente todos los iones nitrito en la etapa de regeneración con H_2 . Se puede concluir además, que los iones competidores no afectan el proceso de regeneración. El tiempo de regeneración fue de 16 horas.

El proceso denominado de **Intercambio – Reacción – Regeneración** para purificación de aguas contaminadas con nitritos mostró resultados excelentes, ya que permite eliminar el **99,9 %** los iones nitritos presentes en el agua, sin generar elevadas concentraciones de amonio, siendo en todos los casos menor a 0,5 mg/L. La presencia de iones competidores no provoca efecto en las etapas de regeneración. El tiempo de regeneración fue de 16 horas. La ventaja de este proceso respecto al denominado Intercambio – Regeneración radica en que la cantidad de agua tratada antes de ser necesaria la etapa de regeneración es mayor.

En resumen, se puede afirmar que los procesos denominados Intercambio – Regeneración e Intercambio – Reacción – Regeneración, presentaron una excelente performance en eliminación de nitritos y ambos pueden ser utilizados en la potabilización de aguas contaminadas con nitritos extraídas de pozo, para consumo humano. Se puede concluir además, que el tiempo de regeneración en todas las experiencias (16 horas) es relativamente bajo, y por lo tanto esto lo hace aplicable desde el punto de vista tecnológico.

La caracterización de la resina de intercambio, permitió concluir que el comportamiento de la resina catalítica Pd(2%)/WA30 puede ser descrito satisfactoriamente por el modelo de la isoterma de Langmuir. Esto se debe a que las resinas presentan una distribución homogénea de sitios de intercambio, y la adsorción se produce en monocapa. Se concluye además, al igual que se concluyó en las experiencias de *breakthrough* y cinética de intercambio, que el ion competidor que mayores alteraciones provoca en la capacidad de

intercambio es el ion sulfato.

La caracterización del catalizador fresco y usado a través de técnicas de microscopía óptica, quimisorción de CO, SEM, EPMA y DRX permitió determinar que, en el catalizador fresco, el paladio se deposita en forma de *egg shell* con una concentración relativamente uniforme. Se pudo determinar además que luego de la reacción, el Pd se sinteriza, y migra hacia la superficie del soporte catalítico.

Bibliografía

- [1] S. Hörold, K. Vörlop, T. Tacke, M. Sell. *Catal. Today*, 17 (1993) 21.
- [2] A. Pintar, J. Batista. *J. Hazard. Mater.*, 149 (2007) 387.
- [3] A. Pintar, M. Setinc, J Levec. *J. Catal.*, 174 (1998) 72.
- [4] V. Höller, K. Radevik, I. Yuranov, L. Kiwi-Minsker, A. Renken. *Appl. Catal. B: Environ.*, 32 (2001) 143.
- [5] AR P20100104639. G. Mendow, C. Grosso, C. Querini. Un proceso de purificación de aguas contaminadas con oxoaniones de nitrógeno. (2010).
- [6] Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Parte 4000, 20^{ma} Edición. (2003).
- [7] M. Berthelot. *Repert. Chim. Appl.*, 282 (1859) 47.
- [8] <http://www.engineeringtoolbox.com>
- [9] K. Ludtke, K-V. Peinemann, V. Kasche, R-F. Behling, *J. Memb., Sci.* 151 (1998) 3.
- [10] S. Kerkeni, E. Lamy-Pitara, J. Barbier. *Catal. Today*, 75 (2002) 35.
- [11] K. D. Vörlop, S. Hörold, K. Pohlandt, *Chem. Ing. Tech.*, 64 (1992) 82.
- [12] S. Hörold, T. Tacke, K. D. Vörlop, *Environ. Technol.*, 14 (1993) 931.
- [13] U. Prusse, S. Hörold, K. D. Vörlop, *Chem. Ing. Tech.*, 69 (1997) 87.

- [14] A. Roveda, A. Benedetti, F. Pinna, G.S. Inorganica. *Chimica Acta*, 349 (2003) 203.
- [15] D. Gašparovičová, M. Králik, M. Hronec. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 64 (1999) 502.
- [16] D. Gašparovičová, M. Králik, M. Hronec, Z. Vallušá, H. Vinek, B. Corain. *J. Molec. Catal. A: Chemical*, 264 (2007) 93.
- [17] C. Neyertz, F.A. Marchesini, A. Boix, E. Miró, C.A. Querini. *Appl. Catal. A: General*, 372 (2010) 40.
- [18] Perry, R.H. y Green, D.W. (Volumen III, 2001). "Manual del ingeniero químico". McGraw-Hill. Madrid.
- [19] Y.S. Ho. *J. Hazard. Mater.*, 136 (2006) 681.
- [20] M. Chabani, A. Amrane, A. Bensmaili. *Desalination*, 206 (2007) 560.
- [21] C. Namasivayam, R.T. Yamuna. *Chemosphere*, 30 (1995) 561.
- [22] N. Bektas, B.A. Agim, S. Kara. *J. Hazard. Mater. B.*, 112 (2004) 115.
- [23] M. Chabani, A. Amrane, A. Bensmaili. *Chem. Eng. J.*, 125 (2006) 111.
- [24] K.U. Ahamad, M. Jawed. *Desalination*, 251 (2010) 137.
- [25] Y.S. Ho, G. McKay. *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 76 (1998) 1.
- [26] S. Lagergren. *Handl. Band*, 24 (1898) 1.
- [27] H. Freundlich. *Methuen and Co., Ltd.* (1926).
- [28] M.S. Bilgili. *J. Hazard. Mater.*, 137 (2006) 157
- [29] D. Gašparovičová, M. Králik, M. Hronec, A. Biffis, M. Zecca, B. Corain. *J. Mol. Catal. A*, 244 (2005) 258.

CAPITULO IV

Eliminación de Nitratos: Soportes Inorgánicos

Capítulo IV

Eliminación de Nitratos: Soportes Inorgánicos



Introducción

En este capítulo se desarrollarán los resultados obtenidos en el estudio de eliminación catalítica de nitratos, utilizando catalizadores de Pd-In soportados sobre Al_2O_3 y SiO_2 . Estos materiales fueron caracterizados y evaluados en su comportamiento catalítico.

Como se describió en el Capítulo I, los catalizadores de Pd-In soportados sobre Al_2O_3 y SiO_2 han sido estudiados por varios autores, y específicamente por integrantes del grupo de trabajo. En general, las conclusiones obtenidas indican que presentan buena actividad para reducir los nitratos. [1-7].

En estudios preliminares realizados por el grupo de trabajo [7] se encontró que estos catalizadores presentan muy buena actividad y una aceptable selectividad a N_2 . Esta selectividad, depende de la composición del catalizador (soporte y carga metálica), así como

de las condiciones en que se desarrolla la reacción (pH, caudal de agua, agente acidificante, caudal de H₂, etc). En dichos estudios se encontró que los soportes que mejor performance presentaron fueron los de alúmina y sílice, mostrando los primeros una excelente actividad catalítica y los segundos una buena selectividad a N₂. Sin embargo es importante remarcar, que las experiencias de actividad catalítica sólo fueron realizadas en reactor batch.

Con el objetivo de estudiar estos catalizadores en reactores continuos y lograr buena conversión y selectividad a N₂, se prepararon, caracterizaron y evaluaron catalíticamente dos series de catalizadores de Pd promovidos con In, con cargas metálicas de 1 % de Paladio y 0,25 % de In, soportados sobre alúmina y sílice.

Se realizaron reacciones en reactor continuo de lecho fijo, en los que se purificaron soluciones de nitratos en agua desionizada (reacción en medio ideal); nitratos en agua a la que se le adicionaron los iones competidores más comúnmente presentes en agua de pozo (agua "sintética"); y finalmente utilizando agua natural contaminada con nitratos, extraída de un pozo de la comuna de El Trébol, Provincia de Córdoba.

La descripción de los métodos de preparación, así como los fundamentos y procedimientos de las técnicas de caracterización y evaluación catalítica en reactores batch y continuos con burbujeo de H₂ a través del lecho, se desarrollaron en el Capítulo II de esta tesis.

Catalizador Pd-In(1:0,25%)/SiO₂

1. EVALUACION EN REACTOR DE LECHO FIJO: AGUA DESIONIZADA.

Los resultados de las experiencias realizadas en reactor de lecho fijo se muestran en las Figuras 1 y 2. Estas figuras están divididas en zonas, correspondiendo cada una a

condiciones de reacción diferentes, de manera tal que en dicha zona las condiciones se mantienen invariables. Los resultados se expresan como conversión de NO_3^- (X, %), selectividad a nitritos o amonio (S_A , %) y selectividad a nitrógeno (S, %). Estos parámetros fueron definidos de la siguiente manera:

$$X (\%) = [1 - (C/C_0)] \times 100 \quad \text{Ec. 1}$$

$$S_A (\%) = [C_A/(C_0 - C)] \times 100 \quad \text{Ec. 2}$$

Donde C_0 es la concentración inicial de nitratos en la alimentación ($\text{mmol N-NO}_3/\text{L}^-$), C es la concentración de nitratos a tiempo t, y C_A es la concentración de nitritos ($\text{mmol N-NO}_2^-/\text{L}$) o amonio ($\text{mmol N-NH}_4^+/\text{L}$), a tiempo t. La selectividad a N_2 se definió como:

$$S (\%) = 100 - S_{\text{NO}_2^-} - S_{\text{NH}_4^+} \quad \text{Ec. 3}$$

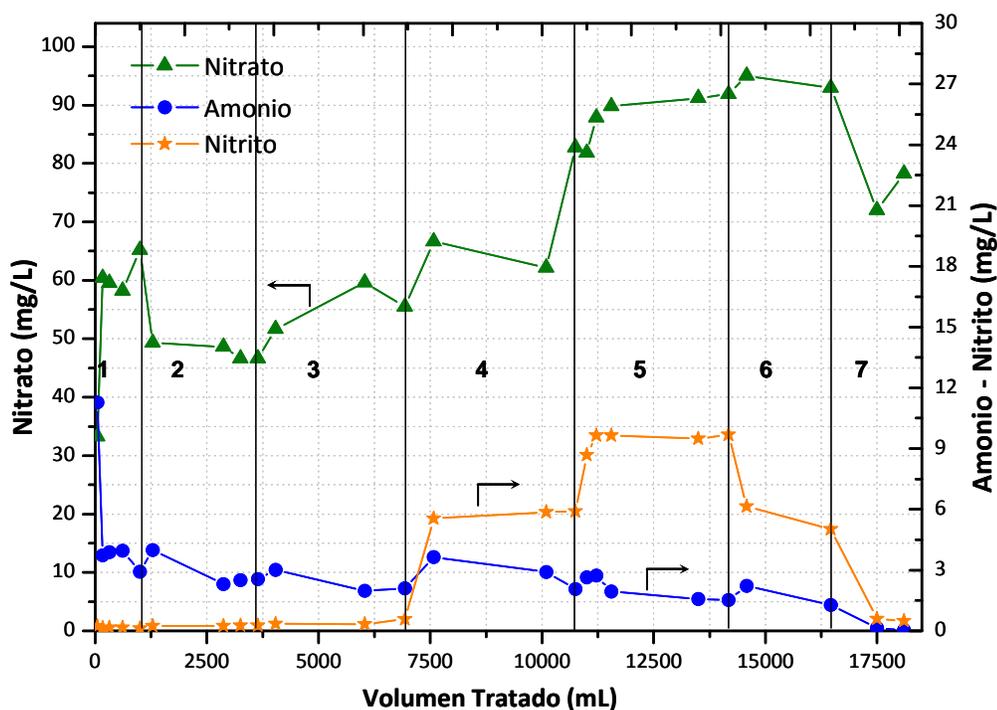


Figura 1: Perfil de concentraciones de NO_3^- , NO_2^- y NH_4^+ . Catalizador Pd-In(1:0,25)/ SiO_2 . Caudal de alimentación de solución de NO_3^- : 2,30 mL/min. **1- Acidificado con CO_2 .** Flujo H_2 : 2,64 – 3 mL/min, **2- Flujo de H_2 : 3,45 – 3,6 mL/min,** **3- Flujo de H_2 : 4 – 5 mL/min,** **4- Acidificado con HCl.** Flujo de H_2 = 3,1 mL/min, **5- Sin control de pH .** Flujo de H_2 : 3,5 mL/min, **6- Alimentación pH = 10,34.** Flujo de H_2 : 3,25 mL/min, **7- Acidificado con CO_2 .** Flujo de H_2 : 4 mL/min.

Se determinó además la velocidad promedio de desaparición de nitratos utilizando la siguiente ecuación:

$$r = C_o \cdot X / (W/F) \quad \text{Ec. 4}$$

Donde r ($\text{mmol NO}_3^-/\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s}$) representa la velocidad de desaparición de nitratos, C_o la concentración de alimentación al reactor expresada en $\text{mmol NO}_3^-/\text{L}$, W la masa de catalizador utilizada expresada en gramos y F el caudal de agua ingresado al reactor expresado en L/s .

En la Figura 1 se muestra la evolución de las distintas especies (nitratos, nitritos y amonio) en función del volumen circulado a través del reactor, y en la Figura 2 los valores calculados de conversión de nitratos y selectividad a nitrógeno. Es importante remarcar que esta experiencia inicial tiene un carácter exploratorio ya que se realizó utilizando siempre el mismo catalizador. Esto puede traer aparejado que los resultados se vean enmascarados por una posible desactivación del catalizador. Sin embargo, los resultados extraídos de estas experiencias se utilizarán solamente para compararlos entre sí, y no para determinar valores cuantitativos.

Al inicio de la reacción se alimenta una solución de nitratos (100 mg/L) saturada en CO_2 . Esta solución fue preparada utilizando agua desionizada y las cantidades necesarias de KNO_3 . Típicamente se ha utilizado HCl para neutralizar los iones OH^- generados en la reacción [6-11]. Sin embargo, en experiencias anteriores realizadas en nuestro grupo de trabajo se observó que cuando el medio es acidificado con anhídrido carbónico (agua saturada en CO_2 a temperatura y presión atmosférica), tanto la selectividad a N_2 como la actividad del catalizador, mejoran notablemente con respecto a los casos en que se acidificó con HCl a idéntico pH (aprox. 3,8). Esto se debe fundamentalmente a que el pH del lecho catalítico no es uniforme. Cuando se utiliza HCl , se genera un gradiente de pH muy importante dado que este ácido neutraliza los OH^- que se van generando en la reducción de nitratos, por lo que el pH aumenta a lo largo del lecho y consecuentemente la selectividad se ve afectada.

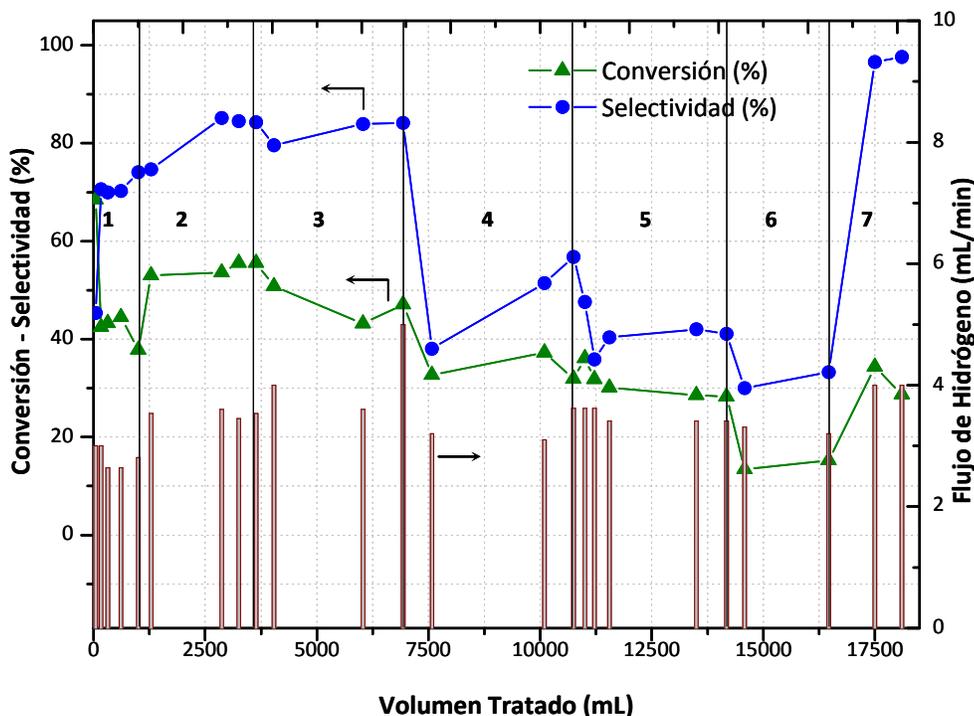


Figura 2: Evolución de la conversión de nitratos, selectividad a N₂ y flujo de H₂. Catalizador Pd-In(1:0,25)/SiO₂. Condiciones zonas 1 – 7, Ídem Figura 1.

Por otro lado, el CO₂ disuelto en agua forma una solución *buffer* que amortigua este efecto, provocando que en el lecho catalítico el gradiente observado no sea tan marcado como en el caso en que se utiliza HCl. Esto hace que la selectividad hacia N₂ mejore notablemente.

Al inicio de la reacción, en la zona 1, la concentración de nitratos a la salida del reactor fue de 34 mg/L, lo que representa una velocidad de desaparición de nitratos de $1,48 \times 10^{-5} \text{ mmol NO}_3^- / (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s})$. La concentración aumenta muy rápidamente hasta 61 mg/L, lo que implica que dicha velocidad de desaparición de nitratos disminuye a $9,16 \times 10^{-6} \text{ mmol NO}_3^- / (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s})$. Lo contrario ocurre para el ion amonio, ya que inicialmente se observó una concentración excesivamente elevada (11,28 mg/L) que disminuye abruptamente a 3,73 mg/L. Este aumento de concentración de nitratos y disminución de concentración de amonio, se debe a que el catalizador en los primeros instantes de la reacción se encuentra con una cantidad muy elevada de hidrógeno adsorbido en los sitios catalíticos debido a la reducción en flujo de H₂. Esta alta concentración superficial provoca una elevada conversión

de nitratos, que rápidamente disminuye debido al consumo de parte del hidrógeno adsorbido. Por lo tanto, inicialmente se produce una gran cantidad de iones amonio. Esto se observa en la Figura 2, como un rápido aumento de la selectividad a N_2 , y una marcada disminución de la conversión de nitratos. Por otro lado, puede verse que la formación de nitritos es prácticamente indetectable.

El aumento de la concentración de nitratos que ocurre sobre el final de la zona 1 puede deberse a la desactivación del catalizador.

En la zona 2, se aumentó el caudal de hidrógeno a valores entre 3,45 y 3,6 mL/min. Claramente se observa que la concentración de salida de nitratos disminuye, lo que implica un aumento en la conversión, mientras que la cantidad de amonio disminuye levemente. Se observa un incremento en la velocidad de desaparición de NO_3^- de $8,16 \times 10^{-6}$ a $1,14 \times 10^{-5}$ mmol $NO_3^-/(g_{cat}\cdot s)$. Sin embargo, la Figura 2 muestra que la selectividad a N_2 aumenta. Este resultado es diferente al observado en reacciones batch con catalizadores de Pd-Cu/ Al_2O_3 [9], donde se observó que a mayor cantidad de H_2 burbujeada en el seno del líquido, menor fue la selectividad a N_2 .

En la zona 3 se aumentó nuevamente el caudal de hidrógeno (entre 4 y 5 mL/min). La concentración de nitratos aumentó notablemente, mientras que la concentración de amonio se mantuvo en un valor prácticamente constante. Esto es exactamente lo contrario a lo observado en la zona 2, lo que indicaría que se produce desactivación parcial del catalizador. En la Figura 2 se puede observar que la selectividad a nitrógeno se mantuvo prácticamente en un valor constante, a pesar de la disminución de la conversión.

En el último punto de la zona 3, se incrementó el caudal de hidrógeno, de 3,6 mL/min a 5 mL/min. Se produjo un aumento de la conversión de 43 a 47 % aproximadamente ($9,28 \times 10^{-6}$ a $1,01 \times 10^{-5}$ mmol $NO_3^-/(g_{cat}\cdot s)$) mientras que la selectividad no se ve afectada.

El efecto del agente acidificante se analizó cambiando el CO_2 por HCl en la zona 4. La solución se preparó de tal manera de que el pH de la misma sea similar al de la solución

saturada con CO₂, es decir 3,40. En estas condiciones, la concentración de amonio y la de nitratos aumentan levemente. Pero el cambio más marcado se observa en la concentración de nitritos, que aumenta abruptamente. Este comportamiento del sistema se explica por el gradiente de concentración de OH⁻ que se produce en el lecho catalítico. Este gradiente, es despreciable cuando la acidificación se realiza con dióxido de carbono, ya que este sistema presenta un comportamiento *buffer*. En cambio, cuando la acidificación se realiza con HCl, no existe un efecto *buffer*, provocando un gradiente muy marcado de pH en el lecho generándose un salto de pH de 3,40 a la entrada, hasta 7,77 a la salida del reactor.

Este comportamiento es consistente con lo publicado por Pintar [11], que demostró que la formación de nitritos aumenta cuando se incrementa el pH de la solución. Luego de esta brusca caída de la selectividad a nitrógeno, que se da por el aumento de los iones nitritos generados, se observa un crecimiento de la misma. Este aumento es atribuido a que se generan menos iones amonio, y esto impacta en forma muy significativa en el valor de selectividad debido a las bajas conversiones (< 40 %).

En la zona 5 se muestran los resultados obtenidos cuando la alimentación no es acidificada e ingresa al sistema con un pH de 5,05. La cantidad de nitritos generados aumenta, y además se produce una disminución en la formación de amonio. Se observa una disminución de la conversión (31 % aprox.) y menores velocidades de desaparición de nitratos ($6,69 \times 10^{-6}$ mmol NO₃⁻/(g_{cat}·s)). En este tramo de la experiencia, el pH de salida del reactor es de 8,80, corroborando lo anteriormente dicho, de que a mayor pH, mayor cantidad de nitritos generados.

Para determinar si aumentando aún más el pH, se obtienen mayores concentraciones de nitritos, se aumenta el pH, de tal manera de que la solución de nitratos de alimentación ingrese en medio básico al reactor. Para ello se agrega NaOH a esta solución de nitratos, hasta obtener un pH de 10,34. Como se puede ver en la zona 6, la conversión (14 % aprox.), la velocidad de desaparición de nitratos ($3,02 \times 10^{-6}$ mmol NO₃⁻/(g_{cat}·s)) y la concentración de nitritos, disminuyen, mientras que la concentración de amonio se mantiene prácticamente constante. La selectividad a nitrógeno disminuye, por lo que se verifica que a mayor pH,

mayor selectividad hacia nitritos.

Finalmente, para verificar si se produce desactivación del catalizador, se llevó el sistema a las mismas condiciones de la zona 3, es decir, alimentación acidificada con CO_2 y similar caudal de H_2 y agua. Se puede observar que hay un aumento en la conversión (aprox. 35 %), lo que representa un incremento en la velocidad de desaparición de nitratos de $3,02 \times 10^{-6}$ a $7,56 \times 10^{-6} \text{ mmol NO}_3^-/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{s})$. Sin embargo no se recupera la actividad observada en la zona 3 en la que se obtuvo una conversión de 48 % y velocidad de reacción de $1,03 \times 10^{-5} \text{ mmol NO}_3^-/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{s})$. Por lo tanto, esto indica que se produce desactivación del catalizador. En cambio la selectividad aumenta notoriamente, registrándose valores entre 86 y 97 % de selectividad a N_2 . Esto se explica debido a que cuando hay una disminución substancial de la conversión, la cantidad de OH^- generados es menor. Esto provoca la menor formación de iones nitrito y amonio, que se ve reflejada en la mayor selectividad a nitrógeno. Por lo tanto se puede concluir que cuanto menor es la conversión de nitratos mayor es la selectividad a N_2 , debido a la menor formación de grupos OH^- que modifican los mecanismos por los cuales los iones nitrato son reducidos a nitrógeno y/o amonio.

2. EVALUACIÓN EN REACTOR BATCH: AGUA DESIONIZADA.

En la Figura 3 se presentan los resultados de conversión de nitratos (A) y evolución concentraciones de nitritos y amonio generados (B y C respectivamente), obtenidos en experiencias realizadas en reactor de mezcla perfecta (batch), en función del tiempo. Se evaluaron los catalizadores frescos de $\text{Pd-In}(1:0.25\%)/\text{SiO}_2$ acondicionando el pH con CO_2 o HCl . Además, para evaluar la desactivación que tuvo el catalizador en las experiencias realizadas en el reactor de lecho fijo, se compararon las conversiones obtenidas en reactor batch utilizando el catalizador usado en reactor de lecho fijo (sin reducirlo antes de iniciar la reacción batch) y el catalizador fresco reducido (reducción: 30 min 450 °C, H_2 100%), en ambos casos controlando el pH con CO_2 .

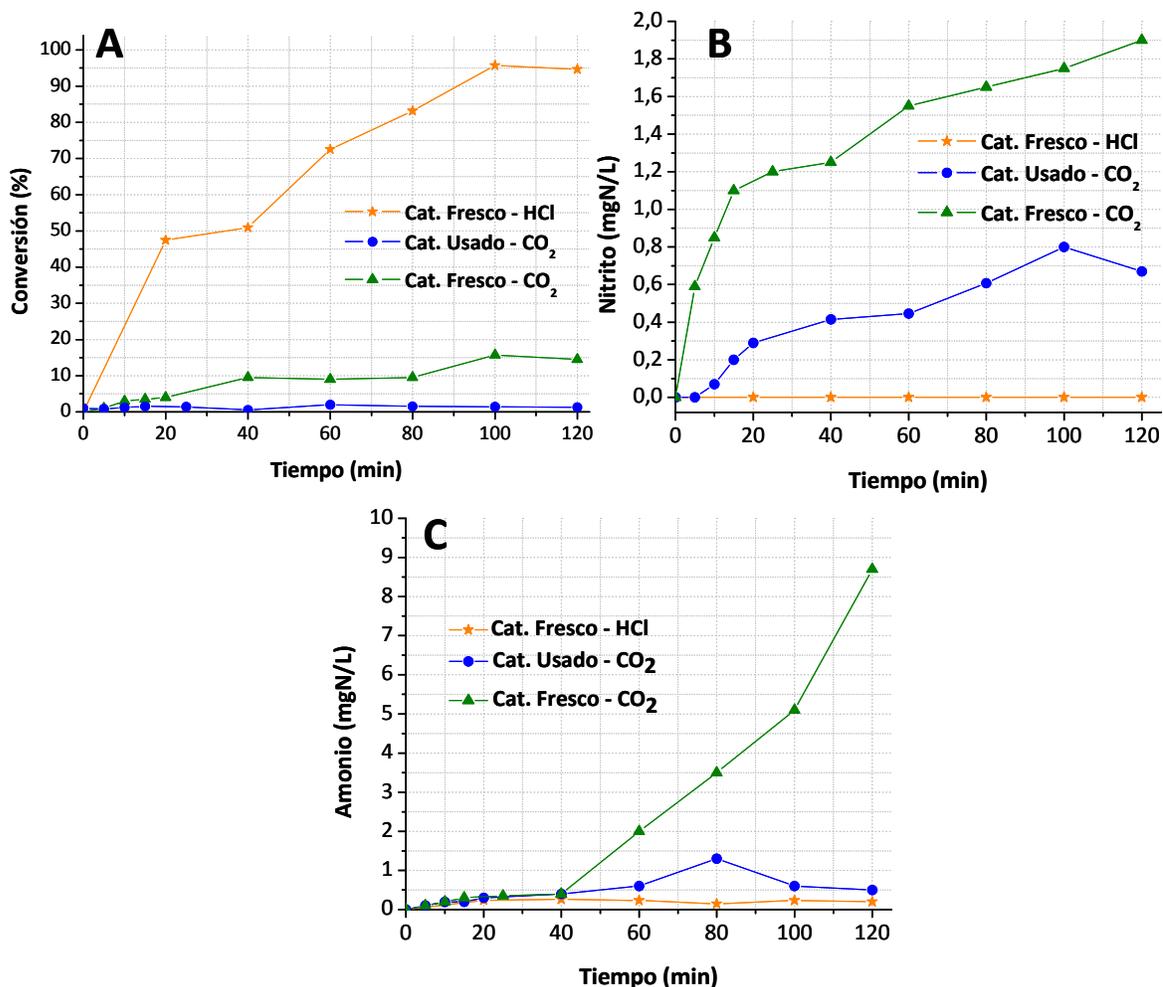


Figura 3: Reacción en reactor batch. Catalizador: Pd-In(1:0.25%)/SiO₂: A- Conversión de Nitratos, B- Producción de nitritos; C- Producción de amonio. C₀ = 400 mg NO₃⁻ /L.

La Figura 3 A muestra que la conversión del catalizador fresco es mayor a la del catalizador usado, cuando ambos fueron evaluados manteniendo el pH constante con CO₂. La velocidad inicial observada en el reactor batch, utilizando el catalizador fresco y la solución acidificada con CO₂ fue de $9,5 \times 10^{-5}$ mmol NO₃⁻/(g_{cat}·s). Por otro lado, el catalizador usado en el reactor de lecho fijo y posteriormente evaluado en batch, mostró una velocidad inicial de reacción de $3,6 \times 10^{-5}$ mmol NO₃⁻/(g_{cat}·s), que es aproximadamente 3 veces más pequeña a la observada con el catalizador fresco. Claramente, estos resultados confirman la observación realizada en las experiencias arriba descritas, respecto de la desactivación del catalizador.

Se puede ver además, la notable diferencia de comportamiento catalítico que genera

el cambio de ácido, ya sea se use HCl o CO₂. Se observa que la conversión de nitratos del catalizador cuya reacción fue acidificada con HCl, es sustancialmente mayor que en los casos en que el pH se controló con CO₂. Al usar HCl, la velocidad inicial de reacción es dos órdenes de magnitud mayor al caso en que la solución es acidificada con CO₂, siendo $1,12 \times 10^{-3}$ y $9,5 \times 10^{-5}$ mmol NO₃⁻/(g_{cat}·s), respectivamente. Esto puede ser debido a que al burbujear tanto CO₂ como H₂ en el seno del líquido donde se produce la reacción, exista una disminución en la concentración de alguno de ellos, o de ambos. En el caso que disminuya la concentración de H₂ lógicamente disminuirá la conversión de nitratos.

En la Figura 3 B, se puede ver que cuando se acidificó el medio con CO₂, luego de 120 minutos las concentraciones de nitritos tanto para el catalizador usado como el fresco, son muy altas. Esto indica que la reacción aún no se completó. También se puede observar en la Figura 3 A, que la conversión no llegó a 100 % en ninguno de los dos casos, lo que puede deberse a una menor concentración de hidrógeno disuelto en el agua.

Es interesante comparar la respuesta de cada sistema reaccionante, batch o flujo pistón, al cambio de agente acidificante. En el caso de reactor continuo, como se muestra en la Figura 2, tanto la conversión como la selectividad disminuyen notoriamente cuando se pasa de acidificar la alimentación con CO₂ a HCl. Por el contrario, la Figura 3 muestra que en el caso del reactor batch la conversión y la selectividad son notablemente superiores cuando se mantiene el pH constante con HCl. Es decir, el comportamiento es el opuesto. La explicación de este fenómeno se atribuye a que en las reacciones llevadas a cabo en batch, con un régimen de agitación que se acerca a la mezcla perfecta, el pH es constante en todo el seno del líquido. Por lo tanto, la selectividad hacia amonio o nitritos, y por ende a N₂, será la correspondiente al pH de reacción, en este caso 5. Por el contrario, en un reactor de lecho fijo, en cada punto del reactor el pH es diferente, debido a la generación de grupos OH⁻ que van neutralizando el ácido HCl al avanzar por el reactor. Este gradiente de pH que se genera a lo largo del lecho catalítico, provoca que en cada punto del mismo exista un pH diferente y por ende una selectividad diferente.

Es muy interesante realizar la comparación entre las velocidades promedio

observadas en ambos reactores. En el caso del reactor de lecho fijo, la velocidad determinada es un promedio de velocidad de reacción entre la entrada y la salida. En el caso de reactor batch, la misma fue calculada a un tiempo equivalente al tiempo de residencia del reactor continuo. Sin embargo, en ambos casos, la velocidad de reacción calculada corresponde a un valor promedio entre cero y un tiempo de reacción equivalente. En el caso de que la solución sea acondicionada utilizando CO_2 , la velocidad de reacción observada en el reactor de lecho fijo fue $9,16 \times 10^{-6} \text{ mmol NO}_3^-/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{s})$, siendo un orden de magnitud menor que la observada en el reactor batch ($9,5 \times 10^{-5} \text{ mmol NO}_3^-/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{s})$). Esto indica claramente que la transferencia de masa es un factor limitante en la velocidad de reacción en el reactor de lecho fijo. Esto se debe fundamentalmente a que en el reactor batch, el catalizador es ingresado al sistema en forma de polvo, mientras que en el reactor de lecho fijo, el tamaño de partícula es 20 – 40 mesh, para disminuir la pérdida de carga en el lecho y evitar el taponamiento del reactor.

El estudio realizado en esta sección, permite concluir que el comportamiento de los catalizadores evaluados en reactor batch no puede ser extrapolado al comportamiento que tendrá en lecho fijo, ya que en los reactores batch el pH es uniforme, mientras que en un reactor continuo de lecho fijo, el pH del lecho presenta un gradiente creciente en la dirección del flujo, lo que provoca un comportamiento completamente diferente al observado en batch. Además, debido a la necesidad de utilizar diferentes tamaños de partícula en ambos reactores, los resultados se verán enmascarados por la presencia de efectos difusivos en los casos de tamaños de partícula mayores. Esto es relevante desde el punto de vista de la aplicación, y de la posibilidad de extrapolar resultados obtenidos en el laboratorio con un reactor agitado continuo.

3. EVALUACIÓN EN REACTOR DE LECHO FIJO: AGUA “SINTÉTICA”.

Como se explicó anteriormente, el agua “sintética” es una solución de nitratos preparada en agua desionizada a la cual se le adicionan deliberadamente iones cloruro, sulfatos y bicarbonatos. Esto se realiza con el objetivo de evaluar los catalizadores en condiciones similares a las que se encuentra el agua natural contaminada con nitratos. Los

iones cloruros, sulfato y bicarbonato fueron adicionados en forma de sales sódicas (NaCl, NaCO_3H y Na_2SO_4). Las concentraciones de dichos iones son equivalentes a la mitad de la concentración permitida por las normas argentinas de agua potable, es decir 125 mg/L de cloruros, 100 mg/L de sulfatos y 150 mg CaCO_3 /L. Esta estrategia es adoptada, de manera tal que el agua contaminada con nitratos reciba todos los tratamientos para acondicionar el resto de sus propiedades y en última instancia reciba el tratamiento de eliminación catalítica de nitratos.

En las Figuras 4 y 5 se muestran los resultados obtenidos en reactor de lecho fijo en diferentes condiciones de reacción, utilizando 3 gramos de catalizador Pd-In(1:0.25%)/ SiO_2 . Resulta importante remarcar que todas las experiencias se realizaron utilizando el mismo catalizador, por lo que es posible que algunos resultados se encuentren enmascarados por la desactivación del catalizador. Como ya se mencionó en experiencias anteriores, lo que se pretende evaluar es el comportamiento frente a los cambios de condiciones de operación.

En la Figura 4 se puede observar la evolución de la conversión de nitratos y la selectividad a N_2 cuando se alimentó al reactor una solución de agua sintética saturada en CO_2 . El pH obtenido fue de 5,21, la concentración de sulfatos, bicarbonatos y cloruros fue de 97,65 mg/L, 160 mg CaCO_3 /L y 124,65 mg/L respectivamente. Se trabajó a 3 caudales diferentes de H_2 .

A bajos caudales de H_2 (0,7 mL/min) se logran conversiones relativamente bajas, del orden de 32 % y selectividades a N_2 de 93 %. La concentración de nitratos, nitritos y amonio presentes en el agua tratada es de 65,22 mg/L, 0,82 mg/L y 0,24 mg/L respectivamente. Se puede ver que tanto la concentración de nitritos, como la concentración de amonio cumplen con los estándares internacionales de agua potable, aunque la concentración de nitratos es aún muy elevada.

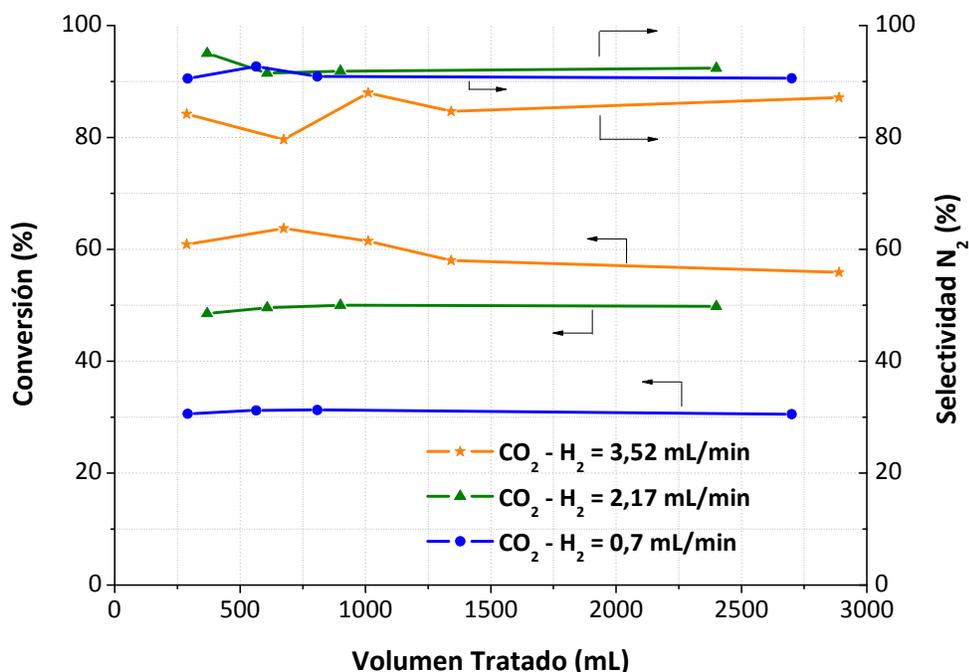


Figura 4: Evolución de la conversión de nitratos y selectividad a N_2 a diferentes flujos de H_2 . Catalizador Pd-In(1:0,25)/ SiO_2 . Caudal de agua: 2,42 mL/min. Masa de catalizador: 3 gramos.

Luego, al aumentar el caudal de H_2 a un valor intermedio de 2,17 mL/min, la conversión asciende a un valor cercano al 50 % mientras que la selectividad prácticamente no varía. Estos resultados son diferentes a los observados cuando la solución de nitratos alimentada al reactor no presenta iones competidores, donde en similares condiciones de operación se obtuvieron conversiones superiores al 50 %, mientras que las selectividades oscilaron en valores superiores al 80 %. Esto nos permite concluir, que los iones sulfato, cloruro y bicarbonato, compiten por los sitios activos del catalizador disminuyendo de este modo la actividad catalítica. Según la bibliografía [12,13] los iones cloruro no producen efecto alguno en la conversión, los sulfatos interfieren levemente, y los bicarbonatos provocan una fuerte competencia por los sitios activos del catalizador debido a su estructura similar a la de los nitratos. La selectividad a N_2 en el caso en que hay iones competidores se incrementa, debido a que la concentración de OH^- generada por la reducción de los iones nitrato es menor (debido a la menor conversión), y por lo tanto, es menor el gradiente de pH a lo largo del lecho catalítico. Esto provoca que la selectividad a N_2 sea significativamente mayor en el caso en que hay iones competidores.

En estas condiciones de operación (acondicionador de pH: CO₂; Flujo de H₂ = 2,17 mL/min), se alimentó al reactor una solución conteniendo 93,9 mg/L de iones nitrato y a la salida del mismo, la concentración de los mismos disminuyó a 47,3 mg/L. Además, debido a la alta selectividad observada, la concentración de amonio del agua potabilizada fue 0,44 mg/L y la de nitritos es de 0,92 mg/L. Estos resultados son muy buenos ya que los tres valores de concentración de nitratos, nitritos y amonio se encuentran dentro de los parámetros exigidos por las normas europeas de calidad de agua (máximos permitidos de nitratos 50 mg/L, de nitritos 1 mg/L y amonio 0,5 mg/L). Más importante aún, es el hecho de que estos resultados se obtuvieron utilizando agua que contiene los iones competidores más frecuentes presentes en agua.

Finalmente, el caudal de hidrógeno se incrementó a 3,52 mL/min observándose un leve aumento en la conversión y una notable disminución de la selectividad a N₂. En estas condiciones la concentración de nitratos, nitritos y amonio presentes en el agua potabilizada fueron de 35,3 mg/L, 0,9 mg/L y 1,8 mg/L respectivamente. En este caso, la concentración de amonio obtenida está fuera de lo especificado por las normas internacionales.

Una observación importante de realizar es que en esta experiencia el volumen de agua tratada fue de más de 7 litros y no se observaron indicios de desactivación del catalizador. Esto equivale a más de 2 litros de agua tratada por gramo de catalizador, lo que representa un dato muy importante ya que extrapolado a escala nos permitiría tratar por ejemplo, 2 millones de litros de agua contaminada con una tonelada de catalizador.

Por otra parte, se evaluó la posibilidad de acondicionar la solución de nitratos que ingresa al reactor con ácido clorhídrico o con una mezcla de HCl + CO₂. Los resultados se muestran en la Figura 5. Se puede ver que cuando la alimentación se realiza acidificando solo con HCl y con un flujo de H₂ de 0,7 mL/min, la conversión de nitratos es de 32 % aproximadamente, y la selectividad a N₂ cae a valores de 23 %. Comparando con la situación en que la solución fue acondicionada con CO₂, se puede ver que la conversión no se ve afectada, pero la selectividad a N₂ disminuye de un valor de 93 % a 20 %. Este efecto es

atribuible al gradiente de pH que se genera en el lecho catalítico, que en el caso en que se acondiciona el pH con CO₂ es pequeño, en relación al observado cuando se utiliza HCl.

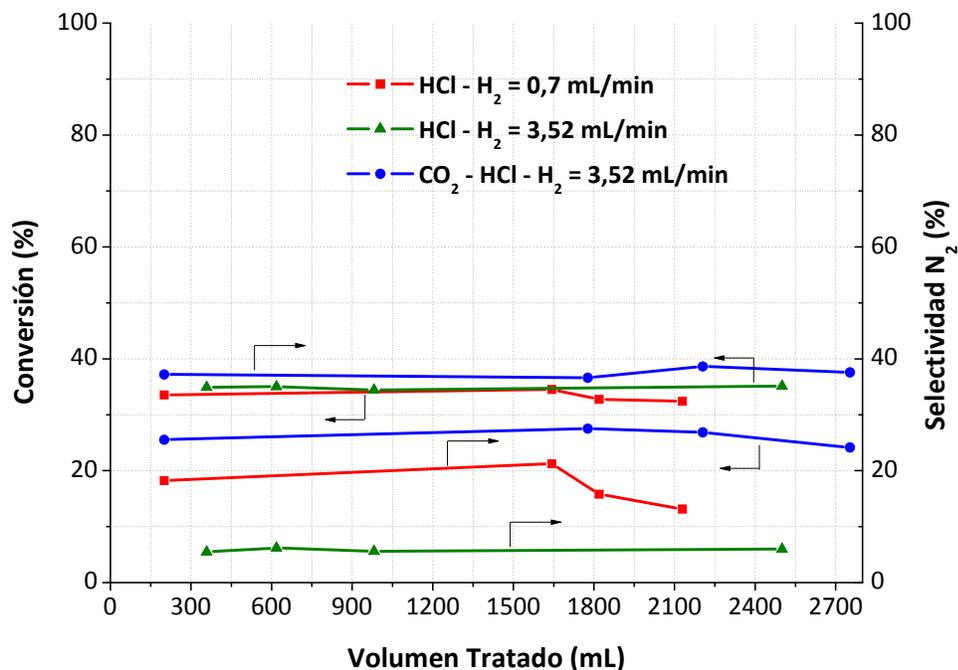


Figura 5: Evolución de la conversión de nitratos y selectividad a N₂ a diferentes flujos de H₂. Catalizador Pd-In(1:0,25)/SiO₂. Caudal de agua: 2,42 mL/min. Masa de catalizador: 3 gramos.

Cuando el caudal de H₂ se incrementa a valores de 3,52 mL/min la conversión prácticamente no se ve afectada, mientras que la selectividad a N₂ cae a un valor muy bajo, de 5,57 %. Se concluye entonces, que el ácido clorhídrico no es un agente acidificante posible de ser usado en la eliminación catalítica de nitratos. Resultados similares fueron observados cuando la alimentación no presentó iones competidores (Figuras 1 y 2) donde la conversión fue levemente superior, del orden del 35 % y la selectividad a N₂ no superó valores de 55 %.

Cuando se acondiciona la solución con una combinación de HCl y CO₂ se obtienen resultados similares. La conversión cae a valores de 26,8 % mientras que la selectividad aumenta levemente a 36,7 %. La caída de la conversión puede ser atribuida a la desactivación del catalizador, ya que cuando se realizó esta experiencia se habían circulado hasta dicho momento 13 litros de solución. Sin embargo, la selectividad no se incrementó lo

suficiente, como para asignar ventajas a esta metodología de acondicionamiento del pH.

La Tabla 1 muestra la comparación del efecto del agente acidificante en la conversión de NO_3^- y selectividad a N_2 , y el gradiente de pH en lecho catalítico. Se puede ver que cuando el agente acidificante fue CO_2 , el aumento de pH de la solución de nitratos, entre la entrada y la salida fue de 0,93, mientras que cuando se utilizó HCl, dicho salto fue de 3,13. Esto se ve reflejado claramente en la conversión y en la selectividad. Cuando el salto de pH es pequeño, la conversión y la selectividad aumentan notablemente respecto al caso en que el salto de pH es importante. Como se ha mencionado antes, esto coincide con observaciones reportadas en la bibliografía [11], en las que se indica que a mayor pH, menor conversión y selectividad a N_2 . Finalmente, cuando el salto de pH es intermedio, de 2,12, la selectividad a N_2 es intermedia, aunque la conversión disminuye debido a la desactivación del catalizador.

Agente Acidificante	pH Entrada	pH Salida	ΔpH	Conversión (%)	Selectividad a N_2 (%)
CO_2	5,21	6,14	0,93	60,72	86,22
HCl	3,54	6,67	3,13	35,67	5,57
CO_2 - HCl	3,75	5,87	2,12	26,84	36,69

Tabla 1: Comparación del efecto del agente acidificante en la conversión y la selectividad a N_2 . Flujo de H_2 = 3,52 mL/min, Flujo de agua = 2,42 mL/min. $[\text{SO}_4^{2-}]$ = 97,6 mg/L; $[\text{Cl}^-]$ = 124,6 mg/L; $[\text{CO}_3\text{H}^-]$ = 160 mgCaCO₃; $[\text{NO}_3^-]$ = 93,9 mg/L.

Los resultados mostrados en esta sección, permiten concluir que si bien la presencia de iones competidores disminuye la conversión y la selectividad, existen condiciones de operación que permiten potabilizar aguas contaminadas con nitratos utilizando un catalizador Pd-In(1:0,25%)/SiO₂ en reactor de lecho fijo con burbujeo de H_2 . Se pudo determinar además, que el mejor agente acidificante es el carbónico.

4. EVALUACIÓN EN REACTOR DE LECHO FIJO: AGUA “REAL” DE POZO.

Como última etapa de este estudio, se evaluaron los catalizadores utilizando agua “real” extraída de pozo. El agua fue colectada de un pozo ubicado en la ciudad de El Trébol,

provincia de Córdoba, y contenía 69,9 mg/L de sulfatos, 580 mgCaCO₃/L de bicarbonatos, 60,1 mg/L de cloruros y 80,8 mg/L de nitratos. La experiencia se llevó a cabo seleccionando las condiciones experimentales que dieron los mejores resultados, es decir acidificando con CO₂, flujo de agua de 2,42 mL/min y flujo de H₂ de 3,52 mL/min en reactor catódico de lecho fijo con burbujeo de H₂. Se utilizaron 3 gramos de catalizador previamente reducido a 450 °C en flujo de H₂ (100 mL/min). Los resultados de conversión de nitratos y selectividad a N₂ muestran en la Figura 6. Esta experiencia fue realizada en una única condición de reacción, a fin de poder determinar la estabilidad del catalizador.

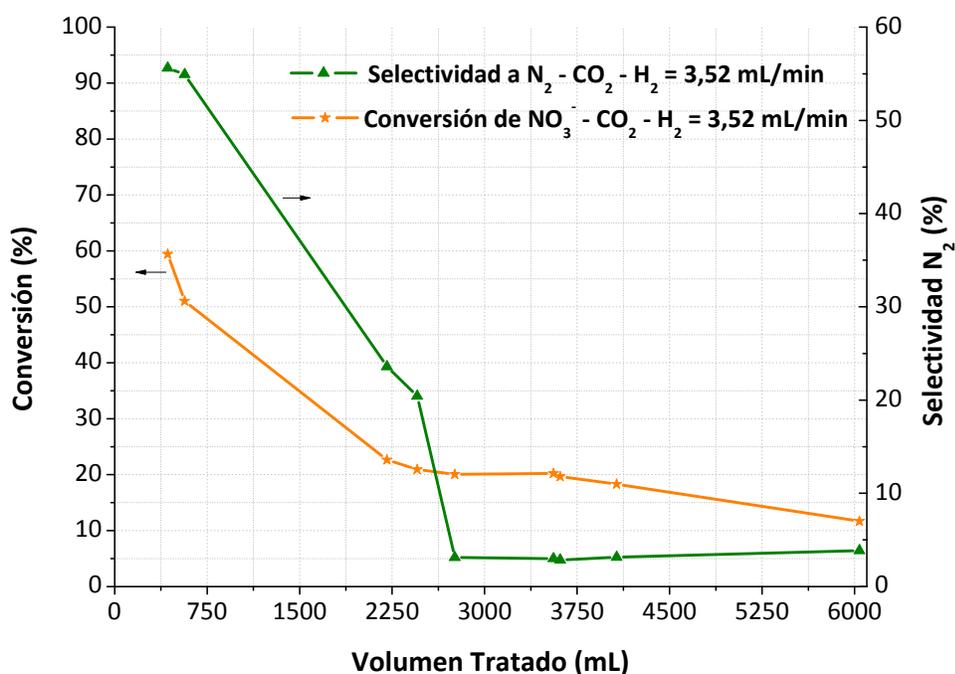


Figura 6: Evolución de la conversión de nitratos y selectividad a N₂ utilizando agua “real” extraída de pozo.

La conversión es muy buena al inicio de la reacción, del orden del 60 %, obteniéndose un agua purificada con 32 mg/L de nitratos. Sin embargo, la selectividad a N₂ es baja, ya que la misma se sitúa en un valor de 55 %. A la salida del reactor se observan concentraciones de nitrito y amonio de 3,16 y 5,08 mg/L respectivamente. Estos valores son muy elevados y se encuentran muy por encima de los límites permitidos por las normas nacionales e

internacionales de calidad de agua potable. Este comportamiento se debe a que el agua alimentada contiene una alta concentración de bicarbonatos, lo que provoca una competencia con los iones nitrato por los sitios catalíticos [12,13]. Además, la concentración de saturación de CO_2 en agua es altamente dependiente del contenido de iones, y por lo tanto lo es el pH resultante. En esta experiencia el pH de ingreso al reactor fue de 5,82 y el pH de salida se ubicó en 7,01. Esto provoca que el salto de pH sea mayor al observado en las experiencias con agua sintética, y por este motivo se observe una mayor selectividad a nitritos y amonio, y por ende una menor selectividad a N_2 .

Se puede ver además, que tanto la conversión de nitratos como la selectividad a N_2 , disminuyen continuamente, lo que significa que se produce desactivación del catalizador. Esta desactivación, puede ser debida a la reducción de sulfatos a compuestos de sulfuro que provocan una adsorción irreversible en los sitios de Pd o bien a la precipitación de sales de Ca sobre los sitios activos, provocando de este modo la desactivación del catalizador [18]. Este fenómeno de precipitación no se observó en las experiencias con agua sintética, ya que los iones competidores son derivados de sales sódicas, mientras que el contenido de Ca^{+2} y Mg^{+2} en el agua real es de 17,4 y 15,36 mg/L respectivamente, lo que representa una dureza de 106,7 mgCaCO₃. Otro efecto que ocurre al usar agua natural, es que los ácidos húmicos presentes se depositan sobre todo la superficie del catalizador, produciendo ensuciamiento y consecuentemente desactivación [20]. Por estos motivos se produce la desactivación del catalizador en las experiencias con agua real, a mayor velocidad que en el caso en que se utilizó agua “ideal” o “sintética”. Sin embargo hace falta profundizar más en este tipo de estudios para dilucidar los mecanismos de desactivación y desarrollar procedimientos de regeneración.

5. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.

Se realizó la caracterización de los catalizadores frescos, reducidos y usados, para poder entender el mecanismo por el cual los mismos se desactivan luego de la reacción de reducción de nitratos. Se realizaron análisis de TPR (Reducción a temperatura programada), XPS (espectroscopia foto-electrónica de rayos X), DRX (Difracción de rayos X) y Quimisorción

de CO, para determinar la dispersión metálica. Los resultados se resumen a continuación.

5.1. Reducción a temperatura programada (TPR).

En la Figura 7 se presentan los perfiles de TPR obtenidos para el catalizador de Pd-In(1:0.25%)/SiO₂ fresco y luego de haber sido usado en reacción. En la curva A se observa que el catalizador fresco (calcinado a 500 °C, 4 horas) presenta un pico a baja temperatura (entre 100 y 200 °C) asociado a la reducción de especies PdO_x altamente dispersas y/o en interacción con cloruros proveniente del precursor empleado en la preparación. Por otro lado, este pico también tiene una contribución de las especies en interacción Pd-In, las cuales reducen a bajas temperaturas, debido a su cercanía a especies Pd que promueven la reducción del In₂O₃. A mayores temperaturas (entre 300 – 500 °C) se observa la formación de dos picos anchos, los cuales se asocian a la reducción de las especies más aisladas de In₂O₃.

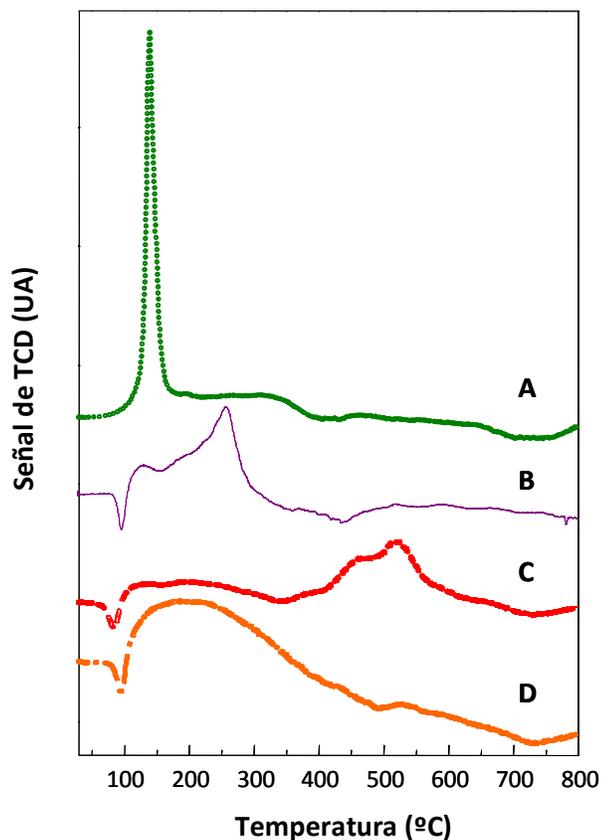


Figura 7: Perfiles de TPR. Catalizador Pd-In(1:0.25%)/SiO₂: A: Fresco, B: Usado en reactor continuo, C: Usado en batch con CO₂ y D: usado en batch con HCl.

En el resto de los perfiles (B,C y D) se puede apreciar la gran influencia que ejerce el medio de reacción sobre el catalizador, ya que las especies reducibles cambian notablemente de un sistema a otro. En B, C y D se observa la formación del pico negativo a 100 °C asociado a la descomposición del β HPd, el cual es típico de partículas de Pd. En B y C se detecta una banda ancha (200 – 300°C) que puede asociarse a especies de indio que interactúan con Pd, parcialmente oxidadas producto de la reacción, mientras que el aumento de la temperatura de reducción hacia valores más próximos al del In_2O_3 se asocia justamente a la segregación observada en el Pd. En la curva C, se puede ver que este efecto de separación es aún más notable, y aparece un pico doble a 450 y 520 °C, temperaturas en las que se produce la reducción del In_2O_3 en catalizadores monometálicos soportados.

5.2. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

En la Tabla 2 y la Figura 8 se presentan los resultados obtenidos en los análisis de XPS. Se puede observar que en la muestra calcinada (fresca) se detecta un compuesto de Pd a alta BE, el cual se asocia a especies Pd superficiales oxidadas [14]. El resto de las muestras presen-

Catalizador	Binding Energy (BE) (eV)			Pd/Si	In/Si	Pd/In _s	Pd/In _b
	Si 2p	Pd 3d _{5/2}	In 3d _{5/2}				
Fresco	103	336,1	445,6	0,0016	0,0017	0,9	4,3
Fresco y Reducido	103	335,2	443,5	0,0017	0,0009	2,0	4,3
Usado en Reactor Continuo	103	335,5	444,7	0,0022	0,0005	3,9	4,3
Usado en Reactor Batch (HCl)	103	337,4	445,5	0,0030	0,0017	1,7	4,3
		335,9	443,5				

Tabla 2: Resultados de XPS obtenidos para Pd-In(1:0.25%)/SiO₂. Subíndice “s”: relación superficial – “b”: relación *bulk*.

tan una componente con menor BE que puede ser asociada a la formación de compuestos intermetálicos [15] o bien a Pd metálico [16]. Hay que destacar la presencia de una segunda componente en el catalizador usado con HCl. Esto apoya el hecho de que es necesaria la

presencia de especies reducidas y oxidadas en forma simultánea durante el proceso redox por el cual se produce la reacción. Además, esta segunda componente también se encuentra asociada a la presencia de especies intermetálicas del tipo PdIn_3 .

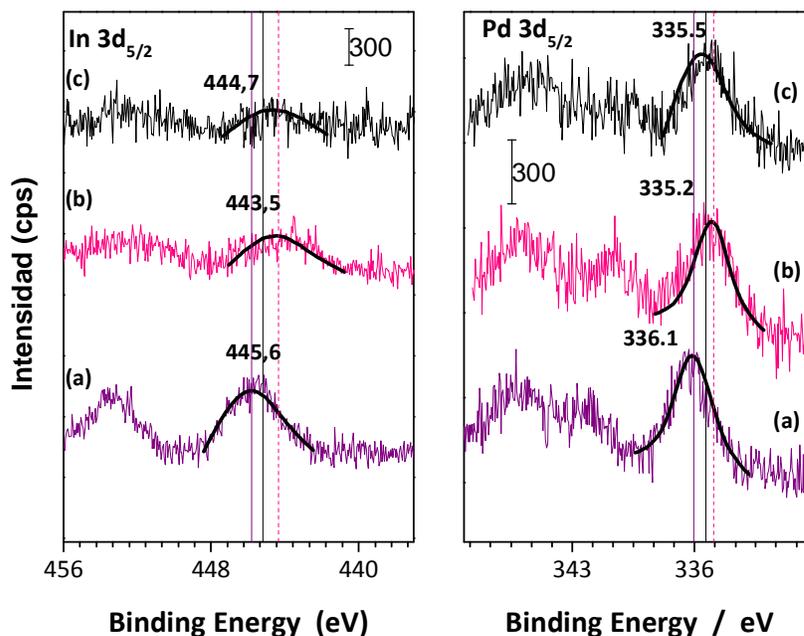


Figura 8: Espectro XPS del $\text{In } 3d_{5/2}$ y $\text{Pd } 3d_{5/2}$ para el catalizador $\text{Pd-In}(1:0.25\%) / \text{SiO}_2$: (a) Fresco; (b) Fresco Reducido (c) Usado en reactor continuo.

Los datos de la Tabla 2 muestran que al reducir las muestras, estas se enriquecen superficialmente en Pd (comparar la relación Pd/In del catalizador fresco y del usado). Se observa además, que en el catalizador usado en el reactor de lecho fijo, este enriquecimiento en Pd superficial es aún mayor, lo que explica la desactivación previamente observada. Adicionalmente, para el catalizador usado en la reacción batch controlada con HCl, los valores de la relación Pd/In_s disminuyen levemente con respecto al catalizador fresco reducido (de 2 a 1,7), lo que explica la mayor actividad obtenida en estas condiciones, respecto del caso del reactor continuo.

5.3. Difracción de Rayos X (DRX).

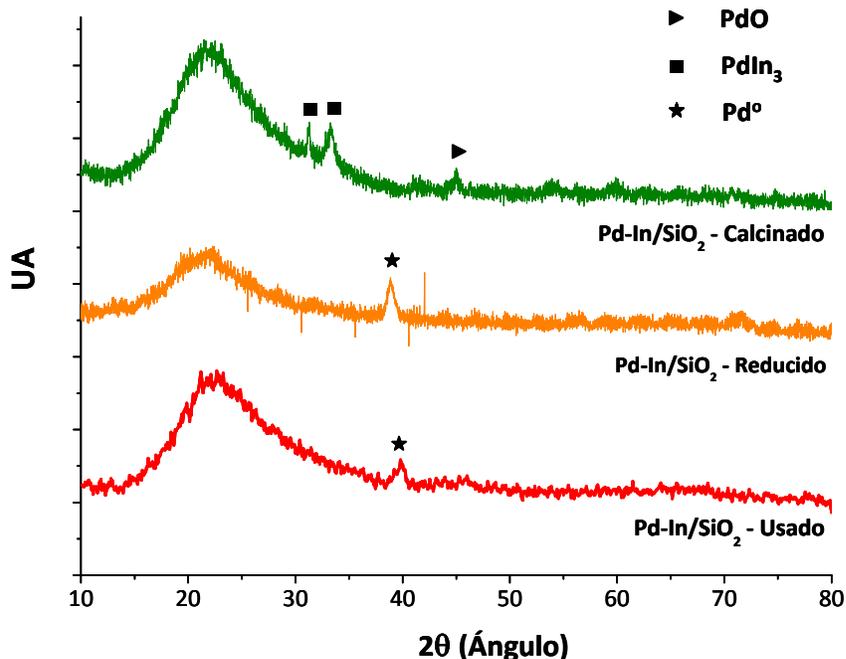


Figura 9: Perfiles de DRX para catalizadores Pd-In/SiO₂. Fresco Calcinado, Fresco Reducido y Usado en Reacción.

En la Figura 9 se presentan los difractogramas de las tres formas en que se obtuvo el catalizador de Pd-In(1:0,25%)/SiO₂: Fresco Calcinado, Fresco Reducido y Usado en reactor continuo (previamente reducido). En línea de puntos se representa la banda principal de óxido de silicio (PDF 27-605).

El difractograma correspondiente al catalizador fresco calcinado muestra dos bandas características de la aleación PdIn₃ (PDF 21-407), y una banda correspondiente al PdO (PDF 46-1211). Por otro lado, el difractograma del catalizador fresco reducido, presenta un pico a 40,1° correspondiente a las especies de Pd metálico (PDF 46-1043). Finalmente, el catalizador usado presenta el pico correspondiente a Pd⁰ más ancho que el fresco (reducido), lo que indica que existe un incremento en el tamaño de partícula de la fase metálica. Sin embargo, los difractogramas son muy similares, y las diferencias entre ambos son menores

5.4. Quimisorción de monóxido de carbono.

Se realizaron experiencias de quimisorción de monóxido de carbono, con el objetivo de determinar la dispersión metálica en catalizadores de Pd-In(1:0,25%)/SiO₂ antes y después de la reacción. Los resultados obtenidos indican que la dispersión del catalizador fresco reducido, es decir antes de la reacción, fue de 14,1 %, mientras que la del catalizador usado en reacción fue de 1,7 %.

Este cambio de dispersión explica también los resultados obtenidos en las reacciones de reducción de nitratos, ya que al tener una menor dispersión el catalizador usado, o sea, menor cantidad de sitios de paladio disponibles, se tiene una menor conversión de nitritos a nitrógeno o amonio. Además, estos resultados están de acuerdo con los análisis de XPS, ya que al tener una menor dispersión, la cantidad de sitios bimetálicos Pd-In también disminuirá, desfavoreciendo así la reducción de nitratos a nitritos. Esto conduce a la desactivación observada en las experiencias de lecho fijo.

También se pudo determinar que este indicio de sinterización del metal, se correlaciona con los resultados obtenidos por *Marchesini* [7], quien observó por microscopía de transmisión electrónica, que la distribución del tamaño de partículas aumenta, luego de que los catalizadores son utilizados en reacción batch.

Catalizador Pd-In(1:0,25%)/Al₂O₃

6. EVALUACIÓN EN REACTOR DE LECHO FIJO: AGUA DESIONIZADA.

En la Figura 10 se muestra la evolución de las distintas especies (nitratos, nitritos y amonio) en función del volumen circulado a través del reactor, y en la Figura 11 los valores calculados de conversión de nitratos y selectividad a nitrógeno, cuando se utilizó un catalizador de Pd-In(1:0,25%)/Al₂O₃.

Al inicio de la reacción se alimenta una solución de nitratos de concentración 100 mg/L, saturada en CO₂. Esta solución fue preparada utilizando agua desionizada y las cantidades necesarias de KNO₃. En la zona 1, los valores de conversión y velocidad de reacción son superiores a los obtenidos con los catalizadores soportados en sílice en iguales condiciones, siendo $1,29 \times 10^{-5}$ y $9,16 \times 10^{-6}$ mmol NO₃⁻/(g_{cat}.s) para alúmina y sílice respectivamente. Es decir, el catalizador soportado sobre Al₂O₃ presenta una mayor actividad que el depositado en SiO₂. Las concentraciones de nitrito y amonio a la salida del reactor son equivalentes a las observadas en la experiencia en la que se utilizó el catalizador de Pd-In(1:0,25%)/SiO₂, por lo que la selectividad a N₂ también es similar. Los valores de conversión en estas condiciones llegan al 60-70 % aproximadamente, mientras que los de selectividad a N₂ oscilan alrededor del 80 %.

En la zona 2 se aumenta el caudal de hidrógeno a 6,14 – 6,32 mL/min. Se observa un gran aumento en la conversión de nitratos, y una marcada disminución de la selectividad a N₂. La velocidad de desaparición de nitratos en estas condiciones es de $1,92 \times 10^{-5}$ mmol NO₃⁻/(g_{cat}.s). Este comportamiento es similar al observado por Hörold y Vorlop en reacciones batch [9], utilizando catalizadores de Pd-Cu soportados sobre Al₂O₃, quienes observaron que al aumentar el flujo de H₂ en dicho reactor, la velocidad de desaparición de nitratos aumentaba. Sin embargo, este comportamiento resultó ser contrario a lo ocurrido con el catalizador de SiO₂, aunque las selectividades a N₂ para ambos catalizadores fueron similares, alrededor de 80 %. Por lo tanto, los catalizadores soportados sobre óxido de silicio ven menos afectada su selectividad a N₂, cuando se produce un aumento en el flujo de H₂, que los soportados sobre Al₂O₃.

En la zona 3 se reduce el caudal de hidrógeno a un valor intermedio entre 4,44 y 4,78 mL/min. Se observa una disminución de la conversión de nitratos y un leve aumento en la selectividad a N₂ corroborándose de este modo, que frente a una disminución de la cantidad de hidrógeno, la conversión disminuye mientras que la selectividad a N₂ aumenta.

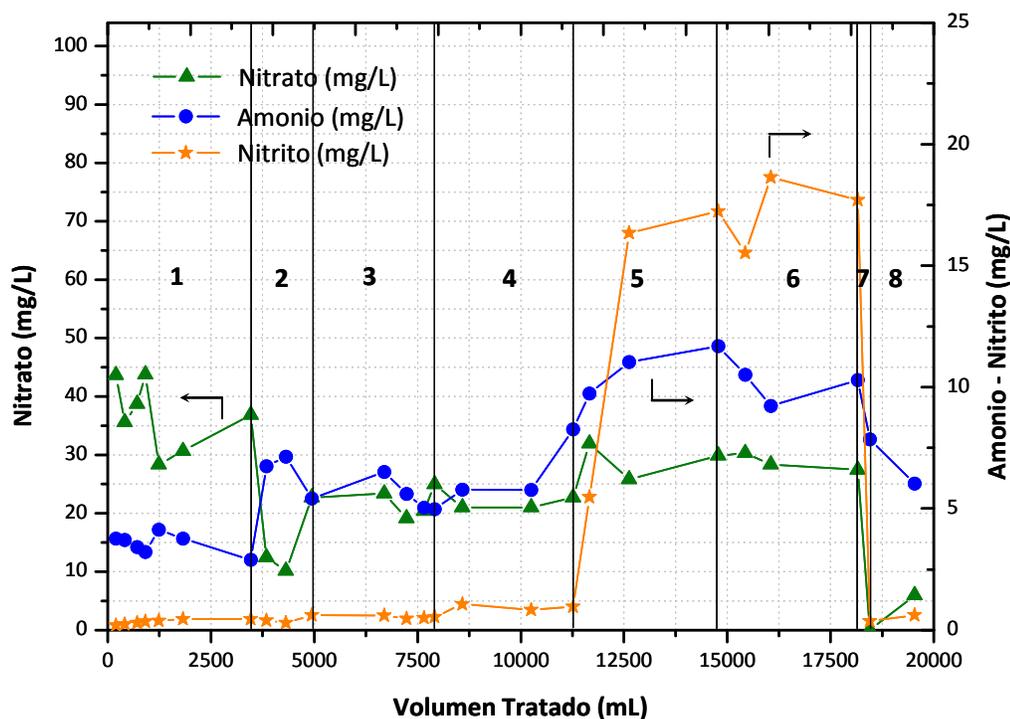


Figura 10: Perfil de concentraciones de NO_3^- , NO_2^- y NH_4^+ . Catalizador Pd-In(1:0,25)/ Al_2O_3 . Caudal de alimentación de solución de NO_3^- : 2,30 mL/min. **1- Acidificado con CO_2 .** Flujo de H_2 : 2,64 – 3,05 mL/min, **2-** Flujo de H_2 : 6,14 – 6,32 mL/min, **3-** Flujo de H_2 : 4,44 – 4,78 mL/min, **4- Acidificado con HCl.** Flujo de H_2 : 3,35 – 5 mL/min, **5- Sin control de pH.** Flujo de H_2 : 3,85 – 4,65 mL/min, **6- Alimentación pH = 10,34.** Flujo de H_2 : 4,1 – 4,7 mL/min, **7- Acidificado con CO_2 .** Flujo de H_2 : 11,5 mL/min, **8-** Flujo de H_2 : 6 mL/min.

Los resultados obtenidos cuando se utiliza HCl como agente acidificante se muestran en la zona 4. El pH de alimentación fue de 3,40 mientras que el registrado a la salida fue de 6,81. En este caso se tiene un gradiente de pH más elevado que en las zonas 1 a 3, ya que la diferencia de pH entre la entrada y la salida es de 3,41, mientras el cambio de pH observado cuando se acidifica con CO_2 es de 2,17 unidades de pH. En esta zona no se aprecian cambios importantes en la conversión ni en la selectividad a N_2 , lo que fue observado con el catalizador soportado sobre óxido de silicio. Esto demuestra nuevamente un comportamiento muy diferente del catalizador asociado a la naturaleza del soporte y las diferentes interacciones metal-soporte. Esto se ve reflejado en que las velocidades de desaparición de nitratos prácticamente no se alteran cuando se acidifica con CO_2 y cuando se acidifica con HCl, siendo $1,72 \times 10^{-5} \text{ mmol NO}_3^-/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s})$ y $1,70 \times 10^{-5} \text{ mmol NO}_3^-/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s})$,

respectivamente.

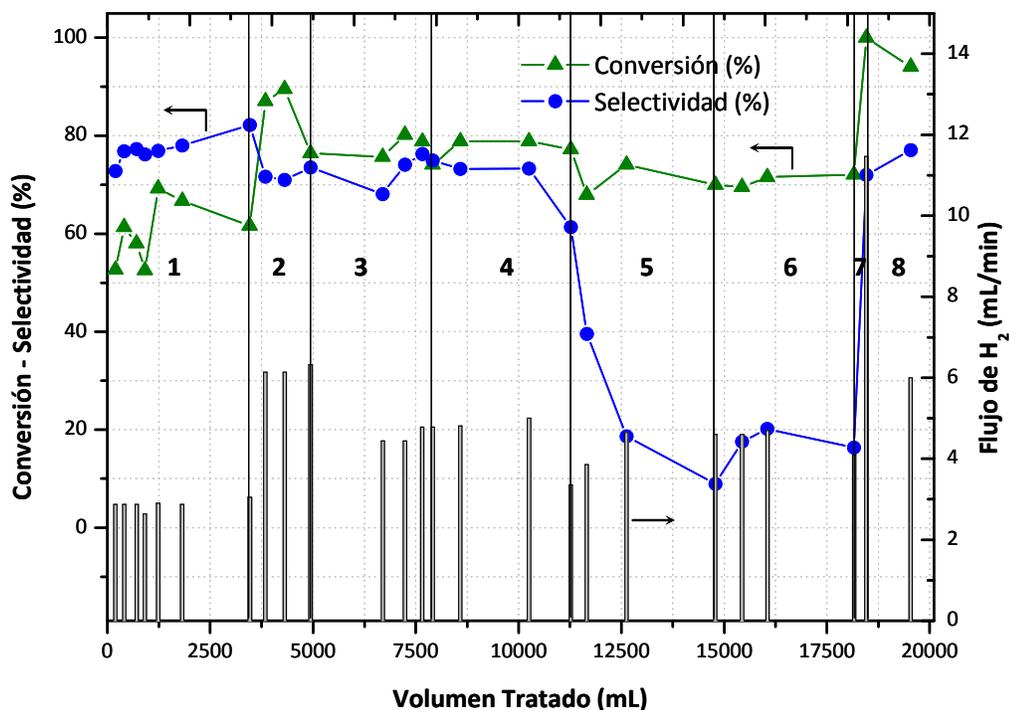


Figura 11: Evolución de la conversión de nitratos, selectividad a N₂ y flujo de H₂. Catalizador Pd-In(1:0,25)/Al₂O₃. Condiciones zonas 1 – 8, Ídem Figura 10.

En la zona 5 se emplea una solución de alimentación sin acidificar. La conversión disminuye sensiblemente mientras que la selectividad a N₂ cae drásticamente de 75 % a 10 %. Esta caída en la selectividad se debe a que la solución no contiene grupos H⁺ que neutralicen los oxidrilos generados por la reacción. De esta forma, aumenta la selectividad a nitritos y en menor medida la selectividad hacia amonio. Esta situación es consistente con lo observado por Pintar [11] en catalizadores de Pd-Cu/Al₂O₃; a mayor concentración de OH⁻ (o mayor pH), menor es la selectividad a nitrógeno como consecuencia de la mayor selectividad a nitritos y amonio.

En la zona 6 se utiliza como alimentación una solución de nitratos básica de pH 10,26. Se observa que no hay una variación significativa de la conversión, pero sí un leve aumento de la selectividad hacia nitritos, en acuerdo con la bibliografía [11].

Finalmente, con el fin de determinar si el catalizador recupera la actividad inicial, se alimenta nuevamente el reactor con una solución de nitratos saturada en CO₂ (zona7). Se observa que cuando el flujo de hidrógeno es muy elevado (11,5 mL/min) la conversión llega a valores del 100 %, y la selectividad toma un valor similar al observado en la zona 1 (catalizador fresco). Luego, se baja el caudal de hidrógeno a 6 mL/min (zona 8). Se puede ver que la conversión se estabiliza en un valor de 95 %, el cual supera el mejor valor de conversión (89,5 %) obtenido en idénticas condiciones en la zona 2. Esto implica que la velocidad de desaparición de nitratos se incrementó desde $1,93 \times 10^{-5}$ mmol NO₃⁻/(g_{cat}·s) para el catalizador fresco, a $2,05 \times 10^{-5}$ mmol NO₃⁻/(g_{cat}·s) para el catalizador envejecido. De esta manera se puede concluir que este catalizador Pd-In(1:0,25%)/Al₂O₃ no presenta desactivación que se refleje en una pérdida de actividad catalítica en estas condiciones de reacción, sino que por el contrario, su “envejecimiento” le confiere una mayor actividad y selectividad, incluso, que el catalizador fresco.

Es importante remarcar, que la cantidad de solución de nitratos que se hizo circular a través de 3 g de catalizador fue de 19,5 litros, es decir que se “procesaron” aproximadamente 6500 volúmenes de agua, respecto a la masa de catalizador. Es decir que si se utiliza 1 tonelada de catalizador fresco, el mismo puede tratar más de 6,5 millones de litros de agua contaminada. Esto, visto desde el punto de vista industrial, es excepcional, ya que en este momento, el catalizador se encuentra en condiciones de convertir el 100 % de los nitratos. Sin embargo, las cantidades de amonio generadas son muy elevadas, incluso en el mejor de los casos, donde se obtuvieron concentraciones del orden de los 5 mg/L a la salida del reactor. Este valor es 10 veces superior al exigido por las normas internacionales de calidad de agua.

7. EVALUACIÓN EN REACTOR BATCH: AGUA DESIONIZADA.

En la Figura 12 se presentan los resultados obtenidos en experiencias realizadas en reactor batch. En la Figura 12 A se presenta la conversión lograda en función del tiempo, mientras que en las Figuras 12 B y 12 C se presenta la evolución de los iones nitrito y amonio respectivamente. Se puede apreciar al acidificar con HCl, se logra conversión total en menor

tiempo. Sin embargo, al acidificar con CO_2 se obtiene buena actividad y una selectividad a N_2 mayor que cuando se usó HCl . La velocidad inicial de reacción en este último caso fue de $4,08 \times 10^{-3} \text{ mmol NO}_3^-/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{s})$, mientras que en el caso en que el medio fue acidificado con CO_2 la velocidad inicial observada fue de $1,62 \times 10^{-3} \text{ mmol NO}_3^-/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{s})$. Estos resultados ratifican las conclusiones de que el catalizador de Pd-In soportado sobre alúmina, presenta una actividad mayor a la observada en los catalizadores soportados sobre sílice. La velocidad inicial de reacción del catalizador Pd-In/ SiO_2 fue de $1,12 \times 10^{-3} \text{ mmol NO}_3^-/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{s})$, por lo que se puede ver que la velocidad inicial de reacción en catalizadores de Pd-In/ Al_2O_3 es aproximadamente 3,6 veces superior. Sin embargo, esta alta reactividad, provoca altas concentraciones de amonio y por ende, bajas selectividades a N_2 .

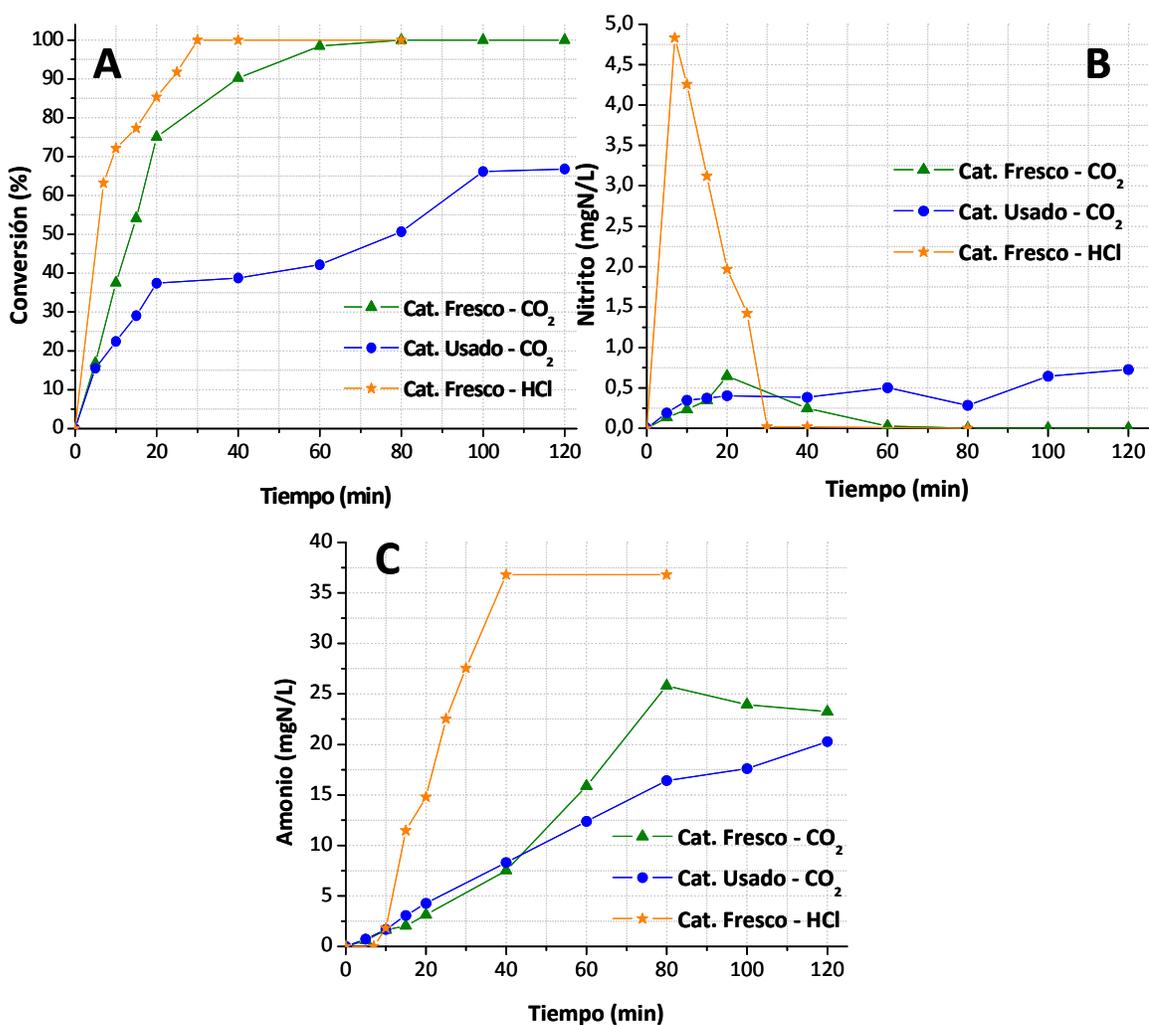


Figura 12: Reacción en reactor batch. Catalizador: Pd-In(1:0.25%)/ Al_2O_3 : A- Conversión de Nitratos, B- Producción de nitritos; C- Producción de amonio. $C_0 = 400 \text{ mg NO}_3^-/\text{L}$.

Se pudo ver que los catalizadores soportados en alúmina generaron en el reactor batch más de 45 mg/L de amonio, mientras que los de sílice solo generaron 0,26 mg/L. Por este motivo se concluye que en lo referente a selectividad los catalizadores soportados sobre sílice presentan una mejor performance que los de alúmina debido a la distinta naturaleza del soporte o bien a la diferente interacción metal-soporte.

La Figura 12 B muestra que cuando el sistema es acidificado con CO₂, no se observan altas concentraciones de nitritos. Esto puede deberse a que las velocidades de desaparición de nitritos, son muy altas, y por lo tanto, no se observan los máximos característicos de los intermediarios.

Diferente es lo que ocurre cuando se acidifica con HCl. En este caso, se observa un máximo muy pronunciado inicialmente, que permiten deducir que el mecanismo de reacción involucra la reducción de los iones nitrato en los sitios bimetalicos, con posterior desorción de los nitritos formados. Posteriormente, los nitritos se adsorben en sitios monometalicos de Pd, para reducirse a N₂ o amonio. Estos resultados son consistentes con lo publicado por *Epron et al.* [101] quienes postularon que en catalizadores de Pd-Cu/Al₂O₃, los nitratos se reducen en los sitios bimetalicos para dar nitritos, y estos a su vez, luego de desorberse, reaccionan en los sitios monometalicos de Pd.

El catalizador usado en el reactor continuo, si bien conserva una muy buena actividad, no presentó una mejora en la selectividad debido al envejecimiento previo. No obstante es muy importante enfatizar, que a pesar de la gran cantidad de agua procesada, la cantidad de amonio y nitrito producida en función del tiempo, es muy similar a la del catalizador fresco. Se aprecia en la Figura 12A que el catalizador fresco en experiencias acidificadas con CO₂ resulta más activo que el desactivado por operación en reactor continuo, y algo más selectivo a la producción de N₂. En el caso de reactor batch acidificado con CO₂, la velocidad inicial fue de $1,62 \times 10^{-3}$ mmol NO₃⁻/(g_{cat}·s), mientras que en el reactor de lecho fijo, alimentando solución saturada en CO₂ la velocidad fue de $1,92 \times 10^{-5}$ mmol NO₃⁻/(g_{cat}·s), o sea, dos órdenes de magnitud menor. Esto indica claramente que la transferencia de masa es un factor limitante en la velocidad de reacción en el reactor de lecho fijo. En este caso, el efecto

es más notable aún que en el caso de los catalizadores de sílice.

Contrariamente a lo que ocurre en el reactor de lecho fijo, donde en la zona 8 se aprecia un incremento en la conversión, en el reactor batch se observa una disminución notoria de la misma lo cual puede atribuirse a la diferencia en el pH al cual está expuesto el catalizador durante su evaluación, dado que en el reactor batch el pH es uniforme, cosa que no ocurre en el reactor continuo. Sin embargo, los resultados observados en reactor batch, se correlacionan con lo observado en experiencias en el reactor de lecho fijo, en lo referente a la mayor estabilidad del catalizador de Pd-In/Al₂O₃ frente al de Pd-In/SiO₂.

8. EVALUACIÓN EN REACTOR DE LECHO FIJO: AGUA “SINTÉTICA”.

Al igual que con los catalizadores de Pd-In(1:0,25%)/SiO₂, se realizó la evaluación de los catalizadores de Pd-In(1:0,25)/Al₂O₃ utilizando agua “sintética”, para simular condiciones similares a las que se encuentra el agua natural contaminada con nitratos, y el efecto que provoca la presencia de otros iones en la conversión y selectividad. Los iones cloruros, sulfato y bicarbonato fueron adicionados en forma de sales sódicas (NaCl, NaCO₃H y Na₂SO₄). Las concentraciones de dichos iones son equivalentes a la mitad de la concentración permitida por las normas argentinas de agua potable, es decir 125 mg/L de cloruros, 100 mg/L de sulfatos y 150 mgCaCO₃/L.

En las Figuras 13 y 14 se muestran los resultados obtenidos en reactor de lecho fijo en diferentes condiciones de reacción, utilizando 3 gramos de catalizador Pd-In(1:0.25%)/Al₂O₃. Resulta importante remarcar que todas las experiencias se realizaron utilizando el mismo catalizador, por lo que es posible que algunos resultados se encuentren enmascarados por la desactivación del mismo. No obstante, el objetivo es evaluar la respuesta del catalizador a cambios de las variables de proceso.

En la Figura 13 se muestra la evolución de la conversión de nitratos y la selectividad a N₂ usando agua sintética saturada en CO₂, variando el flujo de hidrógeno. El pH de la solución de alimentación fue de 5,21, que es mayor al observado cuando se saturó la solución de

nitratos sin la presencia de los iones competidores, que fue de 3,83. La concentración de sulfatos, bicarbonatos y cloruros fue de 96,86 mg/L, 160 mgCaCO₃/L y 126,72 mg/L respectivamente. Se evaluaron dichas conversiones y selectividad a 2 caudales de H₂ diferentes.

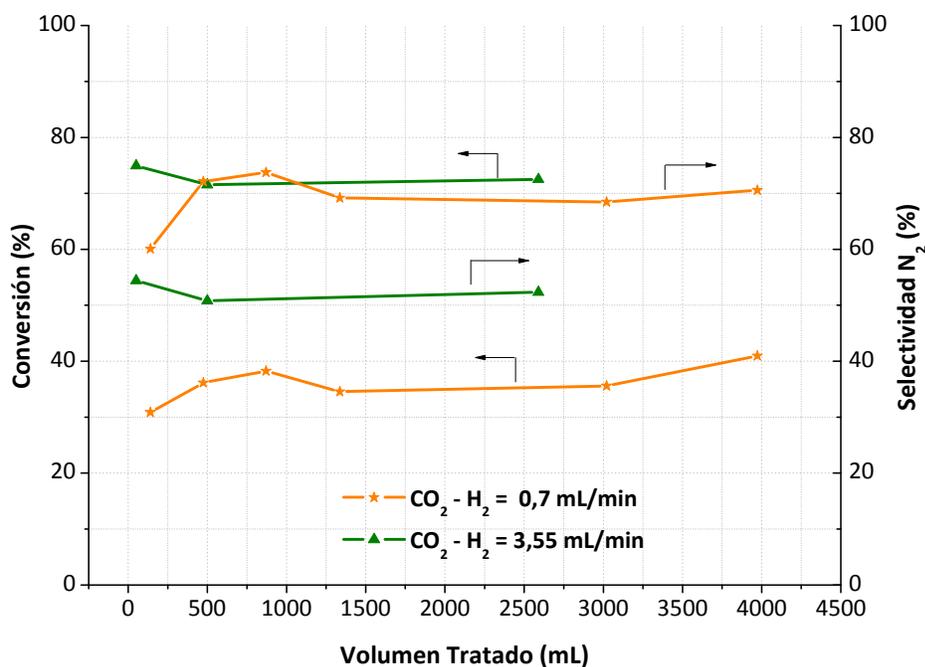


Figura 13: Evolución de la conversión de nitratos y la selectividad a N₂ a diferentes flujos de H₂. Catalizador Pd-In(1:0,25)/Al₂O₃. Caudal de agua: 2,42 mL/min. Masa de catalizador: 3 gramos.

Se puede observar que cuando el caudal de H₂ es bajo (0,7 mL/min) se logran conversiones relativamente bajas, del orden de 36 %. Estos resultados son similares a los observados con el catalizador soportado sobre sílice (conversión del 32 %) en idénticas condiciones. Esto permite suponer que a bajos caudales de hidrógeno, este se consume totalmente en la reacción de reducción de nitratos, y al circular un caudal pequeño a través del reactor, el mismo no alcanza a solubilizarse en agua, provocando que la conversión se vea limitada por la falta del agente reductor. Este comportamiento se observó tanto para los catalizadores de sílice como para los de alúmina y por este motivo la conversión en ambos catalizadores es prácticamente la misma.

Por otra parte, la selectividad a nitrógeno observada para el catalizador de alúmina fue de 69 %, que es mucho menor a la observada en el catalizador de sílice en condiciones similares de reacción (selectividad a N_2 93 %). Esta abrupta caída en la selectividad a N_2 coincide con los resultados obtenidos en las experiencias ya descritas, en las cuales la selectividad a N_2 del catalizador de sílice siempre fue mayor a la del soportado sobre alúmina.

La concentración de nitratos, nitritos y amonio presentes en el agua tratada es de 61,22 mg/L, 0,27 mg/L y 2,97 mg/L respectivamente. Ninguna de las tres concentraciones cumple con los estándares nacionales e internacionales de calidad de agua.

Al incrementar el caudal de H_2 a valores promedio de 3,55 mL/min se observa que la conversión aumenta a valores cercanos al 70 %. Estos valores de conversión son mayores a los obtenidos con el catalizador Pd-In soportado sobre sílice, con el cual la conversión de nitratos en similares condiciones fue del 58 %. En este caso, se puede concluir que el catalizador soportado sobre alúmina presenta mayor actividad catalítica que el de sílice aún en presencia de iones competidores. Este comportamiento es consistente con el mostrado por ambos catalizadores en las experiencias en que se utilizó agua “ideal” (desionizada) como alimentación al reactor.

Por otro lado, ambos catalizadores (Pd-In soportado en alúmina o sílice) presentan una respuesta diferente frente a la presencia de iones competidores en la alimentación. En el caso del catalizador Pd-In(1:0,25%)/ Al_2O_3 cuando se realizaron las experiencias utilizando agua “ideal”, la conversión de nitratos fue superior a las observadas cuando la alimentación contiene sulfatos, cloruros y bicarbonatos como iones competidores (78 % y 70 % respectivamente). Por el contrario, cuando el catalizador evaluado fue el Pd-In(1:0,25%)/ SiO_2 , la conversión prácticamente se mantuvo en un mismo valor en el caso en que se utilizó agua “sintética” o “ideal” (58 % y 55 % respectivamente). Estos resultados estarían indicando que el catalizador soportado sobre alúmina sería más sensible a la presencia de iones competidores, que el soportado sobre sílice. Estas conclusiones son válidas cuando la

solución de alimentación es acondicionada con CO_2 . De todas maneras, puede verse que la variación es sólo del 10%.

Por otra parte, al incrementar el flujo de H_2 a 3,55 mL/min, la selectividad a N_2 disminuye del 69 % (flujo de $\text{H}_2 = 0,7$ mL/min) a un valor del 51 %. Esto corresponde a una concentración de amonio en el agua tratada de 9,6 mg/L, que es un valor casi 20 veces superior al especificado por las normas internacionales de calidad de agua potable. Estos resultados son similares a los observados en las experiencias en las que se utilizó agua "ideal", donde también se observó una pérdida de selectividad a N_2 cuando se incrementó el flujo de H_2 .

Sin embargo, la presencia de iones competidores, disminuye notablemente la selectividad a N_2 . Cuando se utilizó agua desionizada ("ideal") la selectividad observada estuvo entre 70 y 80 % aproximadamente, mientras que cuando se utilizó agua sintética fue de 51 % en similares condiciones. Este comportamiento es atribuido al pH de la alimentación. Cuando se utilizó agua "ideal" el pH de saturación del CO_2 fue de 3,83, mientras que en el agua "sintética" el pH de saturación se estabilizó en un valor de 5,21. Esto provoca que el pH del lecho catalítico sea mayor en el caso en que la alimentación contiene cloruros, sulfatos y bicarbonatos, y de este modo la selectividad a nitritos y amonio se vea favorecida frente a la selectividad a N_2 .

Resulta importante remarcar que en condiciones similares, utilizando el catalizador soportado sobre sílice, se pudo obtener un agua tratada que cumple con las normas de agua potable en lo referente a la concentración de nitratos, nitritos y amonio. Esto nos permite concluir que la performance exhibida por el catalizador Pd-In(1:0,25%)/ SiO_2 es ampliamente superior a la mostrada por el de Pd-In(1:0,25%)/ Al_2O_3 .

Una observación importante, es que en esta experiencia el volumen de agua tratada fue de aproximadamente 6,5 litros y no se observaron indicios de desactivación del catalizador, manteniéndose la actividad y selectividad constantes en el tiempo. Por lo tanto, estas conclusiones no se encuentran enmascaradas por la desactivación del catalizador.

Por otra parte, se evaluó la posibilidad de acondicionar la solución de nitratos que ingresa al reactor con ácido clorhídrico o con una mezcla de HCl + CO₂. Los resultados se muestran en la Figura 14. Se puede ver que cuando la alimentación se acidifica sólo con HCl y con un flujo de H₂ de 1,55 mL/min, la conversión de nitratos es de 73 % aproximadamente, mientras que la selectividad a N₂ se estabiliza en valores de 42 %. Este comportamiento es similar al observado en las experiencias en las que no se adicionan iones competidores a la alimentación (agua "ideal"). Esto significa que las conversiones no sufren cambios significativos, pero lo que se observa es una gran caída en la selectividad a N₂. Este efecto es atribuible al gradiente de pH que se genera en el lecho catalítico, que en el caso en que se acondiciona el pH con CO₂ es pequeño ($\Delta\text{pH} = 0,46$), en relación al observado cuando se utiliza HCl ($\Delta\text{pH} = 5,25$).

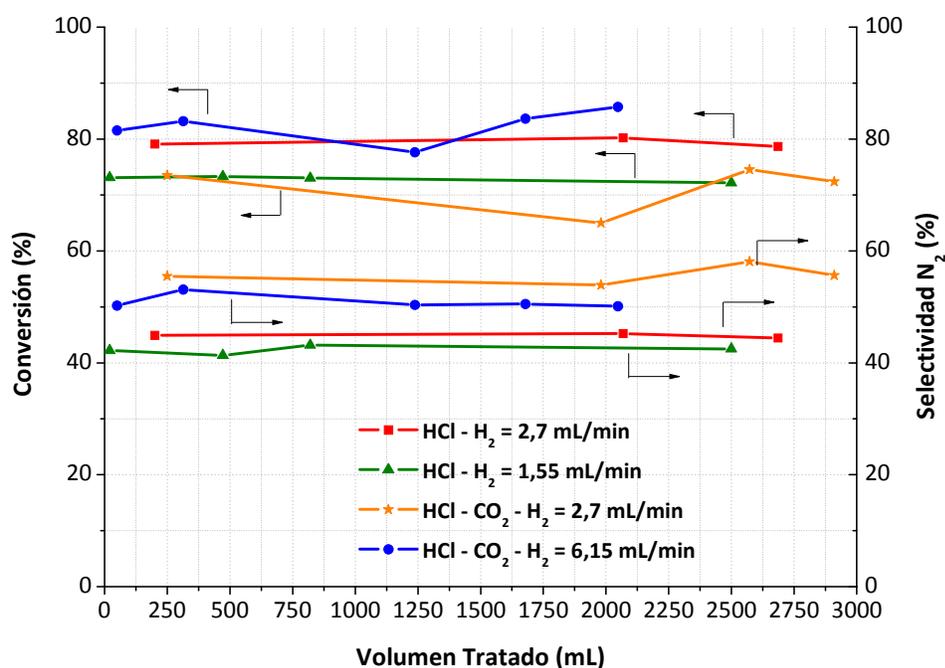


Figura 14: Evolución de la conversión de nitratos y la selectividad a N₂ a diferentes flujos de H₂ y diferentes formas de acondicionamiento de pH. Catalizador Pd-In(1:0,25)/Al₂O₃. Caudal de agua: 2,42 mL/min. Masa de catalizador: 3 gramos.

Cuando se aumenta el caudal de H₂ a 2,7 mL/min, la conversión aumenta a valores del 80 % aproximadamente, mientras que la selectividad prácticamente no se ve afectada. En

esta experiencia, se pudo observar además que las concentraciones de nitrato, nitrito y amonio a la salida del reactor fueron de 19,66 mg/L, 1,97 mg/L y 11,41 mg/L respectivamente. Se puede ver que, en relación al caso en que se acondiciona el pH con CO₂, la concentración de nitritos y amonio aumentan sensiblemente. Esto se debe al aumento de pH observado en el lecho catalítico, debido a que la solución de ClH, no presenta la propiedad *buffer*, que presenta la solución saturada en CO₂.

Se puede observar además, que cuando la alimentación se realiza con agua “ideal” en similares condiciones (Figura 10), la concentración de nitratos en el agua tratada, es prácticamente la misma (21,2 mg/L) que en el caso que se alimenta con agua “sintética” (19,66 mg/L). Sin embargo, cuando el agua alimentada al reactor no contiene iones competidores, la concentración de nitritos y amonio a la salida del reactor se reducen a la mitad, mostrando valores de 0,96 mg/L y 5,3 mg/L respectivamente. Esto permite concluir que los iones competidores interaccionan con los sitios catalíticos en forma negativa, ya que aumentan la selectividad a nitritos y amonio, lo que resulta altamente indeseable.

Finalmente, la solución de alimentación al reactor fue acondicionada con ambos ácidos, clorhídrico y carbónico, en forma simultánea. Esto se realizó para disminuir el pH de la solución de alimentación utilizando HCl, y a su vez, se saturó la solución con CO₂ para otorgarle carácter *buffer*. Se puede observar una leve caída en la conversión (flujo de H₂ = 2,7 mL/min) respecto al caso en que solo se utilizó ácido clorhídrico. Por el contrario, la selectividad a N₂ se incrementa a valores cercanos al 57 %. Esto se atribuye al carácter *buffer* de la solución de alimentación por la presencia de CO₂ ya que se pudo observar que el gradiente de pH del lecho catalítico descendió (con respecto a la solución acondicionada solo con HCl) de $\Delta\text{pH} = 5,25$ a un valor de $\Delta\text{pH} = 1,52$.

La concentración de nitritos y amonio a la salida del reactor disminuyeron a valores de 0,27 y 8,54 mg/L respectivamente, mientras que la concentración de nitratos se ubicó en un valor de 26,4 mg/L. De esta manera, la concentración de nitratos y nitritos se encuentran dentro de las normas de calidad de agua, aunque la concentración de amonio continua siendo extremadamente alta.

Al incrementar el flujo de H_2 a un valor de 6,15 mL/min se puede observar que la conversión se ubica en valores muy elevados del 82,55 %. A priori estos resultados parecen ser notables desde el punto de vista de la eliminación de nitratos, pero nuevamente la selectividad a N_2 no es la adecuada, ya que se ubica en valores promedio de 51 %. Esto implica que la concentración de amonio a la salida del reactor sea de 11 mg/L, que es 22 veces mayor a lo que indican las normas internacionales de calidad de agua.

De esta manera se puede concluir que la utilización de agentes acidificantes como ácido clorhídrico o una mezcla de este con dióxido de carbono, provocan un incremento en la actividad del catalizador Pd-In/ Al_2O_3 , respecto al caso en que la solución es acondicionada únicamente con CO_2 . Se puede concluir además, que un incremento en el caudal de H_2 también provoca un aumento de la conversión.

Sin embargo, la selectividad a N_2 se comporta exactamente a la inversa. Se pudo observar que el agente acidificante que muestra mejores resultados de selectividad, es decir, la menor generación de nitritos y amonio, es el CO_2 . Esto se debe a la propiedad *buffer* que presenta la solución obtenida cuando se satura con este ácido. Esto provoca que el gradiente de pH en el lecho catalítico sea relativamente pequeño y de esta manera se mejore la selectividad a N_2 . Además, se pudo ver que a menor caudal de H_2 , menor fue la generación de amonio, y por consiguiente, mayor fue la selectividad a N_2 . Finalmente, se concluye que los catalizadores de Pd-In/ Al_2O_3 , son en general más activos, aunque mostraron una selectividad a N_2 marcadamente menor que los de Pd-In/ SiO_2 .

En ninguna de las experiencias realizadas se produce una caída marcada de la conversión de nitratos a lo largo del tiempo (o volumen tratado). Esto nos permite concluir que el catalizador no sufre desactivación luego de que fueron tratados más de 17 litros de agua y por consiguiente, los resultados obtenidos no se encuentran enmascarados por la desactivación del catalizador.

9. EVALUACIÓN EN REACTOR DE LECHO FIJO: AGUA "REAL" DE POZO.

El catalizador de Pd-In/Al₂O₃ fue también evaluado utilizando agua “real” extraída de pozo. El agua fue colectada de un pozo ubicado en la ciudad de El Trébol, provincia de Córdoba. La composición iónica de esta agua es de 69,9 mg/L de sulfatos, 580 mgCaCO₃/L de bicarbonatos, 60,1 mg/L de cloruros y 80,8 mg/L de nitratos. La experiencia se llevó a cabo en las mejores condiciones observadas, es decir acidificada con CO₂, flujo de agua de 2,42 mL/min y flujo de H₂ de 3,52 mL/min en reactor catalítico de lecho fijo con burbujeo de H₂. Se utilizaron 3 gramos de catalizador previamente reducido a 450 °C en flujo de H₂ (100 mL/min). Los resultados de conversión de nitratos y selectividad a N₂ se pueden observar en la Figura 15. Esta experiencia fue evaluada sólo en dos condiciones de reacción, para poder determinar la estabilidad del catalizador, cuando la alimentación es acondicionada con HCl o con CO₂.

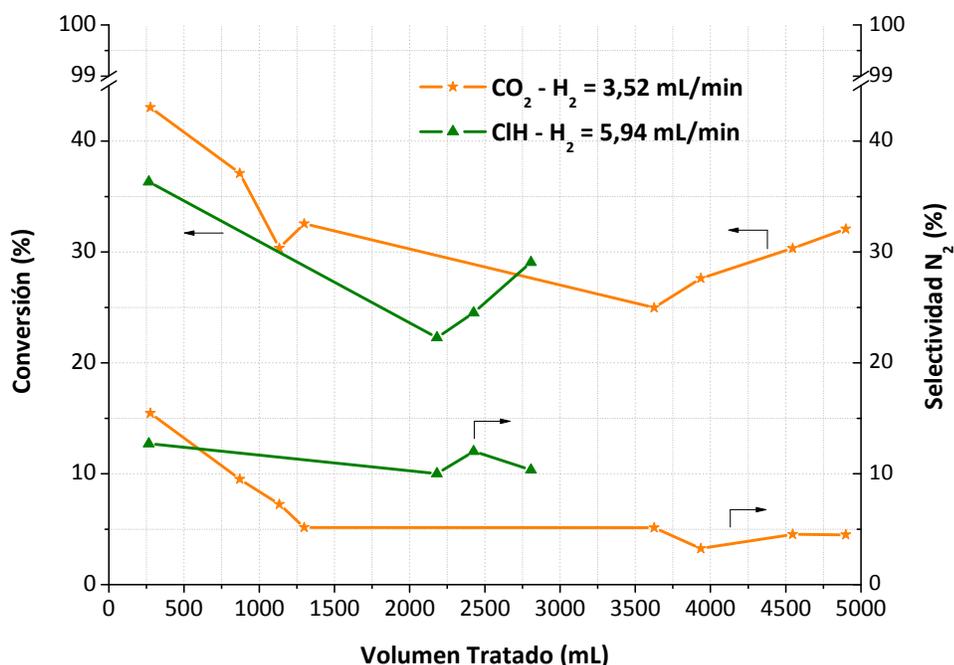


Figura 15: Evolución de la conversión de nitratos y selectividad a N₂ utilizando agua “real” extraída de pozo.

En primera instancia se acidificó la solución de alimentación con dióxido de carbono. Al inicio de la reacción la conversión es relativamente baja en comparación con las experiencias realizadas con agua “ideal” y “sintética”, aproximadamente 42 %. Este valor es menor al obtenido cuando se utilizó el catalizador soportado sobre sílice, con el cual la

conversión fue del 60 % en similares condiciones.

La selectividad presenta un comportamiento similar, ya que se ubica en un valor del 15 % que es menor que en las experiencias realizadas con agua sintética e ideal (desionizada). A la salida del reactor las concentraciones de nitrito y amonio son 0,42 y 8,38 mg/L respectivamente. Estos valores son muy elevados y se encuentran muy por encima de los límites permitidos por las normas nacionales e internacionales de calidad de agua potable. Se puede determinar además, que los valores de selectividad para el catalizador de Pd-In/Al₂O₃ son menores que para los catalizadores de Pd-In/SiO₂. Este comportamiento es similar al discutido en las secciones anteriores.

La baja conversión y selectividad que presenta este catalizador se debe a que el agua alimentada contiene una alta concentración de bicarbonatos, lo que provoca una competencia con los iones nitrato por los sitios catalíticos [12,13]. Además, la concentración de saturación de CO₂ en agua es altamente dependiente del contenido de iones, y por lo tanto lo es el pH resultante. En esta experiencia el pH de ingreso al reactor fue de 5,82 y el pH de salida se ubicó en 6,59. Esto provoca que el salto de pH sea mayor al observado en las experiencias con agua "sintética", y por este motivo se observa una mayor selectividad a nitritos y amonio, y por consiguiente una menor selectividad a N₂.

La experiencia en la que el medio fue acondicionado con HCl muestra un comportamiento muy similar al caso en que se acondicionó con CO₂. Esta similitud de comportamiento se debe fundamentalmente a la baja conversión que presenta el catalizador, ya que la concentración de iones OH⁻ generados es muy baja, y por lo tanto, los gradientes de pH en el lecho catalítico son similares para alimentación saturada en CO₂ y para alimentación acondicionada con HCl ($\Delta\text{pH} = 0,77$, y $\Delta\text{pH} = 1,5$, repectivamente.)

Se puede ver además en ambas experiencias, que tanto la conversión de nitratos como la selectividad a N₂ disminuyen rápidamente y luego se estabilizan en un valor muy bajo y prácticamente constante. Como se discutió en el caso del catalizador Pd-In/SiO₂, esta desactivación puede deberse a la reducción de los sulfuros, a la deposición de sales de Ca, o

al ensuciamiento del catalizador por los ácidos húmicos. A fin de determinar cuál de estas alternativas es la que tiene mayor influencia en la desactivación deben realizarse estudios adicionales.

10. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.

Se caracterizaron los catalizadores soportados sobre sílice, frescos, reducidos y usados, para poder entender el mecanismo de desactivación que tiene lugar durante la reacción de reducción de nitratos. Se realizaron análisis de TPR (Reducción a temperatura programada), XPS (espectroscopia foto-electrónica de rayos X), DRX (Difracción de rayos X) y Quimisorción de CO, para determinar la dispersión metálica. Los resultados se resumen a continuación.

10.1. Reducción a temperatura programada (TPR).

Los perfiles de TPR del catalizador Pd-In(1:0,25%)/Al₂O₃ obtenidos luego de diferentes tratamientos, se muestran en la Figura 16. Existe una notable diferencia entre los perfiles correspondientes a los catalizadores luego de haber sido expuestos al medio de reacción, respecto del catalizador que solo fue calcinado (A). En (A) se aprecia un pico entre 100-200 °C que se asocia a la reducción de especies PdO, PdO₂ altamente dispersas y/o interactuando con los cloruros provenientes del precursor empleado en la preparación del catalizador, y también la formación de especies intermetálicas Pd-In que reducen a temperaturas menores a la de reducción del In₂O₃.

A mayores temperaturas se observa un pico ancho, típico de especies óxido de indio. En las muestras expuestas al medio de reacción se destaca el gran efecto que se produce sobre el catalizador. Por un lado, se ve en todos los casos que el mismo ha sido oxidado durante el transcurso de la reacción. Otro cambio importante se relaciona con el pico que se encuentra entre 150-250 °C, que ha crecido notablemente en los catalizadores que fueron evaluados en reactor batch, lo que sugiere que el contacto prolongado con las especies nitradas puede ser responsable de los cambios observados en las fases intermetálicas. Se

puede apreciar en (B) la formación de especies con diferentes interacciones con el soporte y diferentes tamaños de partícula, que generan señales de consumo de H₂ intermedias, de diferentes intensidades. En (B), (C), (D) y en menor medida en (E) se aprecia un pico negativo atribuible a la descomposición del β-HPd, el cual es detectado cuando se forman agregados de partículas de Pd. El catalizador (D), que fue el usado en reactor continuo, es el que sufrió la menor oxidación durante el transcurso de la reacción en relación al catalizador que fue expuesto al medio de reacción acidificado con HCl.

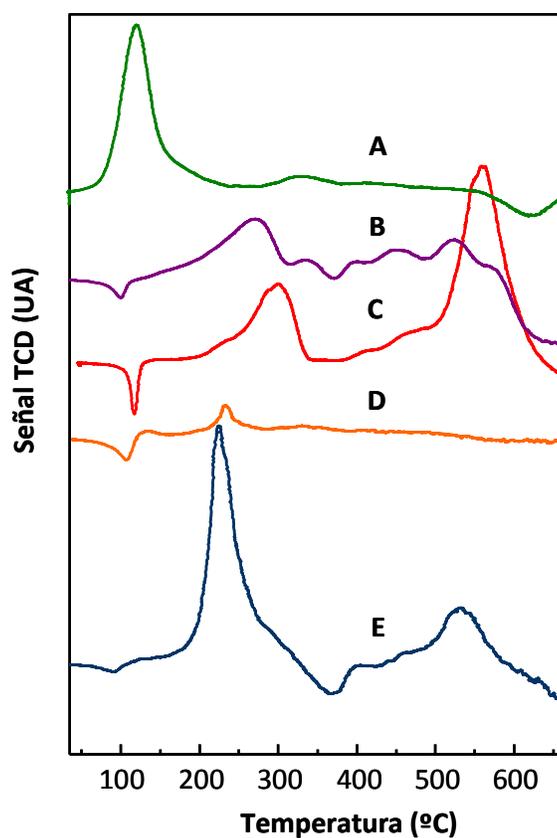


Figura 16: Perfiles de TPR. Catalizador Pd-In(1:0.25%)/Al₂O₃. A: Fresco, B: Usado en Reactor Batch con CO₂, C: Usado en Reactor Batch con HCl, D: Usado en Reactor Continuo, E: Usado en Reactor Continuo y Reactor Batch con CO₂.

10.2. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

En la Tabla 3 y la Figura 17 se presentan los resultados obtenidos por XPS. En la

muestra calcinada (fresca) se detecta una señal correspondiente al Pd a alta energía de enlace (BE), la cual se asocia a especies Pd superficiales oxidadas [14]. Para el catalizador cuya reacción fue acidificada con HCl se detecta una segunda contribución de menor BE asociada a la formación de compuestos intermetálicos [19], y para el catalizador usado en flujo se encuentra una componente a menores BE la cual se asocia a Pd metálico [16], y otra a mayores BE asociada a Pd oxidado.

Catalizador	Binding Energy (BE) (eV)			Pd/Al	In/Al	Pd/ In _s	Pd/ In _b
	Al 2p	Pd 3d _{5/2}	In 3d _{5/2}				
Fresco	74,8	336,9	445,5	0,0079	0,0027	2,94	4,3
Fresco y Reducido	74,1	335,6	443,8	0,0037	0,0017	2,17	4,3
		337,6		0,0006			
Usado en Reactor Continuo	73,6	334,9	444,8	0,0023	0,0019	1,25	4,3
		336,9		0,0005			
Usado en Reactor Batch (HCl)	74,7	335,4	445,1	0,0025	0,0015	1,67	4,3
		337,1					

Tabla 3: Resultados de XPS obtenidos para Pd-In(1:0.25%)/Al₂O₃. Subíndice “s”: relación superficial – “b”: relación *bulk*.

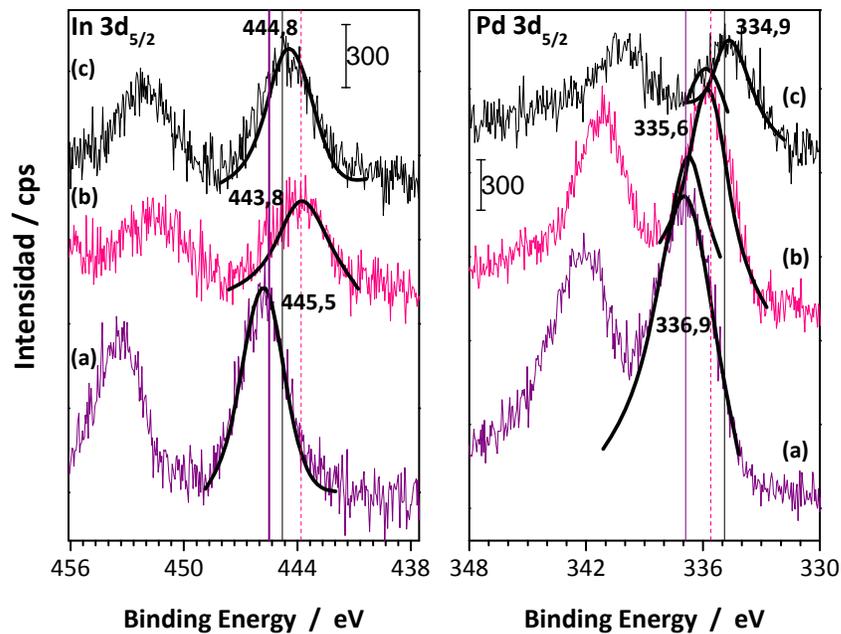


Figura 17: Espectro XPS del In 3d_{5/2} y Pd 3d_{5/2} para el catalizador Pd-In(1:0.25%)/Al₂O₃: (a) Fresco; (b) Fresco Reducido (c) Usado en reactor continuo.

En el caso del In, hay que destacar la presencia de una segunda componente en el catalizador usado con HCl, lo que está de acuerdo con el hecho de que la presencia de especies reducidas y oxidadas coexisten durante el proceso redox que tiene lugar para el desarrollo de la reacción. Con respecto a las relaciones superficiales, como fue reportado por *Marchesini et al.* [69], se ve que al reducir las muestras y exponerlas al medio de reacción, las mismas se enriquecen superficialmente en In y este efecto es aún más notable en el catalizador que es utilizado con CO₂.

10.3. Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 18 se pueden observar los difractogramas de los catalizadores Pd-In(1:0,25%)/Al₂O₃ fresco, reducido y después de la reacción. Las líneas de trazo representan las bandas características de la alúmina.

En el difractograma correspondiente al catalizador fresco, no se observan picos característicos de las fases oxidadas ni de especies cloradas derivadas de los precursores empleados en la preparación de los catalizadores. Esta ausencia de señal, puede deberse a la baja carga de óxidos metálicos, a su alta dispersión o bien a que las señales del soporte, enmascaran las señales más débiles de las fases óxidos.

Para el catalizador fresco reducido, se observan bandas a bajos ángulos correspondientes a PdO (34,5°, 17°), o bien a compuestos del tipo Pd₂ClO₂ (16,7°, 33,7°) o αPdCl₂ (24,7°, 16° y 36,4°) debido a que los precursores utilizados en la preparación del catalizador son clorados. Finalmente para los catalizadores utilizados en reacción, se observan bandas a 39,3° y 56,8° que se asocian a la formación de la aleación In_{0,52}Pd_{0,84} (PDF 46-1011). También se observan bandas características del PdIn₃ en 33,7° y 55,9° (PDF 21-407). Todos estos resultados dan indicios de que durante el transcurso de la reacción y durante la reducción, las partículas se agregan y forman otras fases.

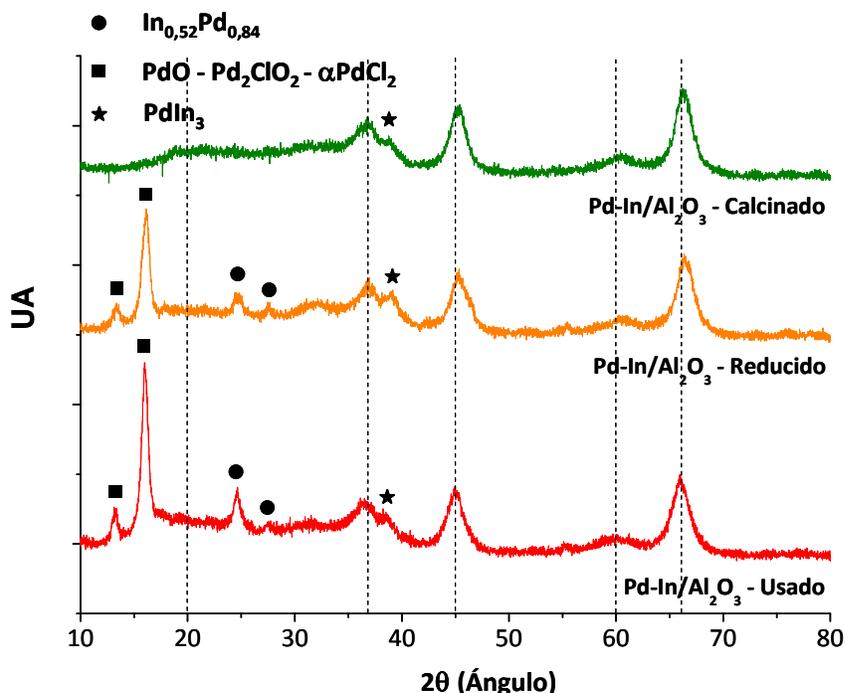


Figura 18: Perfiles de DRX para catalizadores Pd-In/Al₂O₃. Fresco Calcinado, Fresco Reducido y Usado en Reacción.

10.4. Quimisorción de monóxido de carbono.

Se realizaron experiencias de quimisorción de monóxido de carbono, con el objetivo de determinar la dispersión metálica en catalizadores de Pd-In(1:0,25%)/Al₂O₃ antes y después de la reacción en reactor continuo de lecho fijo. La dispersión metálica del catalizador fresco reducido, es decir antes de la reacción fue de 56,1 %, mientras que la del catalizador usado en reacción fue de 44,2 %. Estos resultados explican en cierta forma la mayor actividad observada en el catalizador soportado sobre alúmina en relación a los soportados sobre sílice, dado que la dispersión del catalizador fresco es cuatro veces superior. También se puede explicar a partir de estos resultados, la mayor desactivación del catalizador de SiO₂, ya que la dispersión final de dicho catalizador se ubicó en 1,6 %, que es muy inferior a la observada en catalizadores de alúmina.

Los resultados de dispersión de los catalizadores soportados en alúmina se correlacionan con la actividad catalítica para la reacción de reducción de nitratos, ya que en

el caso del catalizador usado se tiene una menor dispersión, por lo que existe una menor cantidad de sitios activos y por consiguiente una menor conversión de nitritos a nitrógeno o amonio.

Finalmente se pudo determinar que este indicio de sinterización del metal, se correlaciona con los resultados obtenidos por *Marchesini* [7], quien observó por microscopía electrónica de barrido (TEM) que la distribución del tamaño de partículas aumenta, luego de que los catalizadores son utilizados en reacción batch.

Conclusiones

Los resultados presentados en este capítulo, permiten concluir que los catalizadores de Pd-In soportado sobre sílice presentan una mejor performance en la reacción de reducción de nitratos que los catalizadores de alúmina, dado que presentan una mejor selectividad a N_2 .

Se pudo determinar condiciones en las cuales utilizando el catalizador Pd-In(1:0,25%)/SiO₂ se logra potabilizar agua contaminada con nitratos, aún estando presentes otros iones. En el reactor de lecho fijo, ajustando el pH con CO₂, y un caudal de 2,17 mL/min, se alimentó al reactor una solución que conteniendo 93,9 mg/L de iones nitrato. A la salida del mismo, la concentración de los nitratos disminuyó a 47,3 mg/L, la concentración de amonio del agua potabilizada fue de 0,44 mg/L y la de nitritos de 0,92 mg/L. Los tres valores cumplen con los estándares de calidad de agua potable.

Se implementó un estudio sistemático del efecto de diferentes iones en la solución, sobre el comportamiento catalítico. Se utilizó agua desionizada (“ideal”), agua desmineralizada a la cual se le agregaron sales (“sintética”), y agua extraída de pozo. Se logró

determinar que los catalizadores soportados sobre alúmina presentan mayor actividad catalítica y mejor estabilidad que los soportados sobre sílice. Sin embargo, los catalizadores soportados sobre SiO_2 mostraron mayor selectividad a N_2 . Este último parámetro es esencial para poder implementar el uso de un catalizador en este proceso.

Se pudo observar que los catalizadores soportados sobre sílice se ven menos afectados que los catalizadores soportados en alúmina en lo referente a selectividad a N_2 cuando se realizan modificaciones en el flujo de hidrógeno.

Se concluyó desde el punto de vista de las condiciones de operación, que cuanto menor es el caudal de hidrógeno, por lo general en ambos catalizadores, la selectividad a N_2 se incrementa, pero la conversión disminuye.

Se pudo determinar además que los gradientes de pH muy marcados en el lecho catalítico, como el producido cuando se acidifica con clorhídrico, desfavorecen la conversión y la selectividad. Por este motivo, los mejores resultados se vieron cuando la solución de alimentación es acondicionada con CO_2 , que le da carácter buffer y disminuye dichos gradientes.

Ambos catalizadores (Pd-In/SiO_2 o $\text{Pd-In/Al}_2\text{O}_3$) presentaron comportamientos similares cuando el agua alimentada al reactor es ideal o sintética. Esto implica que los iones sulfato, bicarbonato y cloruro, no modifican sustancialmente el sistema reaccionante. Sin embargo se observó variación en la selectividad a N_2 , debido a que cuando se acidifica con CO_2 el pH alcanzado es mayor en los casos en que hay presentes iones competidores. Es decir, que el efecto de los iones presentes en la solución a tratar, es indirecto, y se da a través de la modificación del pH de ingreso de la solución.

Tanto los catalizadores soportados sobre sílice como los soportados sobre alúmina mostraron indicios de desactivación. Esta desactivación se vio incrementada cuando se evaluaron en agua real, posiblemente debido a la presencia de iones Ca^{+2} y Mg^{+2} que forman sales que precipitan sobre los sitios activos, y a la presencia de ácidos húmicos.

Los estudios de caracterización (XPS, DRX, Quimisorción de CO, y TPR) indicaron que ocurre un cambio en la composición de las fases metálicas, específicamente en la superficie. La actividad del catalizador está relacionada con la relación superficial Pd/In. Un incremento relativo de la concentración de Pd (y la consecuente disminución de la concentración de In) disminuye la actividad y provoca cambios en la selectividad a N₂. También se observó sinterización de las partículas metálicas que contribuyen a la desactivación del catalizador.

Bibliografía

- [1] U. Prüsse, J. Daum, C. Bock, K.D. Vorlop. *Stud. Surf. Sci.Catal.*, 130 (2000) 2237.
- [2] U. Prüsse, K.D. Vorlop. *J. Mol. Catal.*, 173 (2001) 313.
- [3] G. Strukul, R. Gavagnin, F. Pinna, E. Modafferri, S.Perathoner, G. Centi, M. Marella, M. Tomaselli. *Catal. Today*, 55 (2000) 139.
- [4] H. Berndt, I. Mönnich, B. Lücke, M. Menzel, *Appl. Catal. B: Environ.*, 30 (2001) 111.
- [5] F.A. Marchesini, S. Irusta, C. Querini, E. Miró. *Catalysis Communications*, 9 (2008) 1021.
- [6] F.A. Marchesini, S. Irusta, C. Querini, E. Miró. *Applied Catalysis A: General*, 348 (2008) 60.
- [7] F.A. Marchesini. Tesis doctoral. Tecnologías catalíticas para el tratamiento de aguas. Eliminación de nitratos y nitritos utilizando catalizadores bimetálicos. FIQ-UNL. 2008.
- [8] A. Garron, K. Lázár, F. Epron, *App. Catal. B: Environ.*, 59 (2005) 57.
- [9] S. Horold, K. Vorlop, T. Tacke, M. Sell, *Catal. Today*, 17 (1993) 21.
- [10] A. Pintar, J. Batista. *J. Hazard. Mater.*, 149 (2007) 387.
- [11] A. Pintar, J. Batista. *Appl. Catal. B: Environ.*, 63 (2006) 150.
- [12] A. Pintar, M. Setinc, J Levec. *J. Catal.*, 174 (1998) 72.

- [13] Y. Wang, J.H. Qu, H.J. Liu. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 272 (2007) 31.
- [14] V. Kalevaru, A. Benhmid, J. Radnik, M. Pohl, U. Bentrup, A. Marin. *J. Catal.*, 246 (2007) 399.
- [15] A. Venezia, V. La parola, B. Pawelec, J. Fierro. *Appl. Catal. A*, 320 (2007) 43.
- [16] T. Scala, K. Veltruska, M. Moroseac, T. Ogino, T. Miyao, S. Naito. *Appl. Surf. Sci.*, 205 (2003) 196.
- [17] F. Epron, F. Gauthard, C. Pinéda, J. Barbier. *J. Catal.*, 198 (2001) 309.
- [18] A. E. Palomares, C. Franch, A. Corma. *Catal. Today* 149 (2010) 348.
- [19] T. Hirano, Y. Ozawa, T. Sekido, T. Ogino, T. Miyao, S. Naito. *Appl. Catal. A.*, 320 (2007) 91.
- [20] Gross, M.S., Pisarello, M.L., Pierpauli, K.A., Querini, C.A. *Industrial and Eng. Chem. Res.*, 49 (2010) 81.

CAPITULO V

Eliminación de Nitratos: Resinas Catalíticas

Capítulo V

Eliminación de Nitratos: Resinas Catalíticas



Introducción

En éste capítulo se estudian los catalizadores bimetálicos de Pd-Cu y Pd-In soportados sobre una resina aniónica macroporosa denominada comercialmente WA30 (Marca *Mitsubishi*). Se presentan resultados de evaluación catalítica en un reactor de lecho fijo con burbujeo de H₂, y de caracterización.

Como se describe en el Capítulo I, los catalizadores bimetálicos soportados sobre resinas de intercambio fueron estudiados por muy pocos autores [1-4]. *Roveda et al.* [95] evaluaron catalizadores de **Pd-Sn** soportados sobre una resina acrílica cuyos grupos funcionales son de naturaleza carboxílica (COOH). Observaron que este tipo de grupos funcionales en el soporte mejoran sensiblemente la selectividad a nitrógeno del catalizador. Notaron que existe una correlación entre las propiedades *buffer* de los grupos COOH/COO⁻ del soporte y la cantidad de amonio observada debido a que este tipo de grupos funcionales

provocan un control localizado del pH en las cercanías de los sitios activos.

Gašparovičová et al. [96][97] estudiaron específicamente la reducción catalítica de nitratos utilizando catalizadores bimetálicos **Pd-Cu** soportados sobre resinas de intercambio iónico, tanto aniónicas como catiónicas. Encontraron que los catalizadores soportados en resinas aniónicas presentan una actividad 4 veces superior a los soportados sobre resina catiónica en reducción de nitratos. En comparación con catalizadores de Pd-Cu sobre soportes inorgánicos (Al_2O_3), la actividad observada fue menor pero la selectividad a N_2 fue mayor.

Neyertz et al. evaluaron el comportamiento de catalizadores de **Pd-Cu** y **Pd-In** soportados sobre resinas aniónicas macroporosas en un reactor batch. Observaron que los catalizadores de Pd-Cu presentan mayor selectividad a N_2 y menor actividad catalítica que los de Pd-In.

En general las conclusiones obtenidas fueron que los catalizadores soportados sobre resinas de intercambio son menos activos que los soportados sobre óxidos inorgánicos (Al_2O_3 , SiO_2 , SnO_2) pero presentan mayor selectividad a N_2 .

La selección del mejor catalizador ha estado basada, en la mayor parte de las publicaciones, en el criterio de mejor actividad, resultando ser el Pd-Cu/ γ - Al_2O_3 . Sin embargo, en esta tesis, el criterio de selección de los catalizadores con mejor performance, fue en todos los casos, aquel que mejor selectividad a N_2 presentó. Esto se debe a que los estudios estarán siempre orientados a encontrar un proceso aplicable a escala, para purificación de aguas contaminadas destinada a consumo humano, y si un catalizador elimina rápidamente los iones nitrato o nitritos, pero genera más de 0,5 mg/L de amonio, el mismo no puede ser utilizado en este proceso.

Por este motivo, en el presente capítulo se evaluarán catalizadores bimetálicos de Pd-Cu y Pd-In soportados sobre una resina aniónica macroporosa, debido a que en estudios preliminares se pudo observar que mostraron una moderada actividad catalítica y una

excelente selectividad a N_2 .

Se presentarán en este capítulo además, dos novedosos procesos de eliminación de nitratos, denominados **Intercambio – Regeneración** y **Reacción – Intercambio – Regeneración**, que actualmente se encuentran en trámite de patentamiento [5]. Estos procesos son los mismos que los descritos y presentados en el capítulo III, para la eliminación de nitritos.

La descripción de los métodos de preparación, así como fundamentos y procedimientos de las técnicas de caracterización y evaluación catalítica se desarrollaron en el Capítulo II. En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos.

Catalizadores Pd-Cu/WA30

1. REACCION + INTERCAMBIO.

1.1. Efecto de las variables de reacción.

Las experiencias en flujo continuo se realizaron en un reactor tubular de lecho fijo de vidrio. La alimentación de agua artificialmente contaminada con nitratos (KNO_3 , 100 mg/L de NO_3^-) se realizó utilizando una bomba peristáltica de forma tal de asegurar caudal de alimentación constante. Se emplearon 7 mL de catalizador en todas las experiencias. La saturación con CO_2 de la solución de NO_3^- se realizó a través del burbujeo de CO_2 gaseoso en el seno del líquido a temperatura y presión atmosférica. La toma de muestras se realizó tomando alícuotas de 15 mL. Las concentraciones de nitratos, nitritos y amonio, fueron determinadas utilizando métodos colorimétricos adaptados [6][7], como se describió en el capítulo II. Los resultados se expresan como conversión de NO_3^- (X, %), selectividad a nitritos ($S_{NO_2^-}$, %), selectividad a amonio ($S_{NH_4^+}$, %) y selectividad a nitrógeno (S, %), calculados de la

siguiente manera:

$$X (\%) = [1 - (C/C_0)] \times 100 \quad \text{Ec. 1}$$

$$S_{\text{NO}_2^-} (\%) = [C_{\text{NO}_2^-}/(C_0 - C)] \times 100 \quad \text{Ec. 2}$$

$$S_{\text{NH}_4^+} (\%) = [C_{\text{NH}_4^+}/(C_0 - C)] \times 100 \quad \text{Ec. 3}$$

Donde C_0 es la concentración inicial de nitratos o de alimentación (mmol/L N-NO_3^-), C es la concentración de nitratos a tiempo t , y $C_{\text{NO}_2^-}$ y $C_{\text{NH}_4^+}$ son las concentraciones de nitrito y amonio (mmol/L N-NO_2^- y mmol/L N-NH_4^+) respectivamente a tiempo t . Debido a que la concentración de N_2 formado por reacción química es imposible de medir en el equipo utilizado, se realiza la suposición de que los únicos productos de reacción posible son N_2 , NO_2^- y NH_4^+ . Teniendo en cuenta esta suposición la selectividad a N_2 se define como:

$$S (\%) = 100 - S_{\text{NO}_2^-} - S_{\text{NH}_4^+} \quad \text{Ec. 4}$$

Las experiencias se realizaron utilizando caudal de agua constante, en el rango de 2 a 15 mL/min aproximadamente. La temperatura de la alimentación fue de 20 a 22 °C, y la presión de 1 atm.

A continuación se estudia el efecto de diferentes variables del sistema reaccionante, como ser pH de ingreso, agente acidificante (HCl o CO_2), y caudal de hidrógeno.

Como se mencionó en el Capítulo III, los catalizadores soportados en resinas de intercambio, presentan una ventaja respecto de los soportados en materiales inorgánicos, y es su capacidad de adsorber gran cantidad de iones, siendo por tanto bifuncionales. Por un lado, los sitios bimetálicos Pd-Cu o Pd-In depositados en la resina tienen capacidad de reducir los nitratos, y por otro lado, el soporte puede adsorberlos por un mecanismo de intercambio iónico. De esta manera, cuando se evalúa dicho catalizador, la disminución de concentración de nitratos observada a la salida del reactor, será la suma de los dos aportes, la reacción y el

intercambio iónico. Por este motivo a este proceso catalítico se lo denominará: **Reacción + Intercambio**.

En la Figura 1 se muestra la evolución de la conversión de nitratos y la correspondiente generación de amonio, durante una experiencia en la que se modificó el flujo de hidrógeno a distintos tiempos. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente, presión atmosférica, utilizando una solución saturada en CO₂, la que presentó un pH de entrada de 3,83, y que contenía una concentración de 118 mg/L de nitratos. El volumen de resina catalítica Pd(2%)-Cu(0,5%)/WA30 utilizado fue de 7 mL. En la Figura 1 no se muestra la evolución de nitritos, ya que la concentración de los mismos en la corriente de salida del reactor durante toda la experiencia fue indetectable.

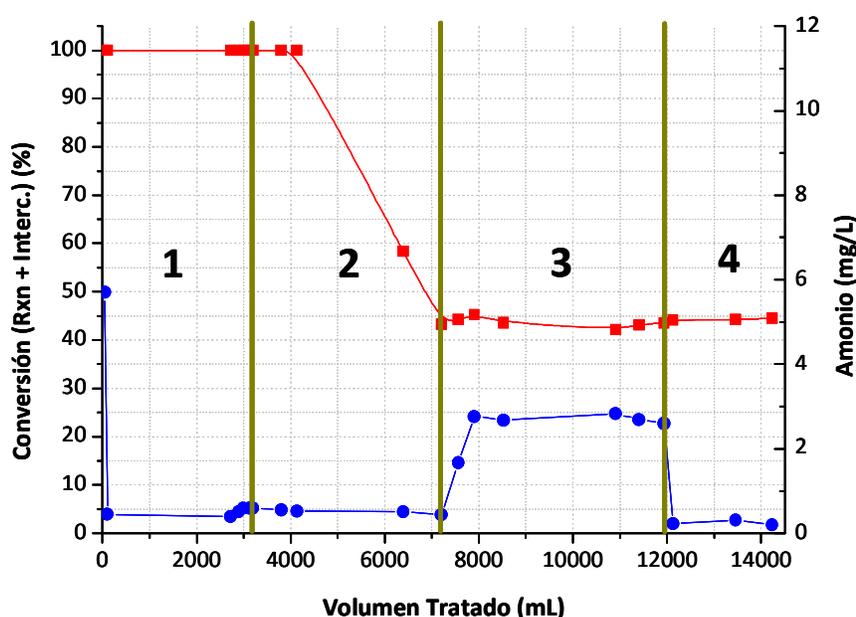


Figura 1: Conversión y generación de amonio. Condiciones: Flujo de agua: 2,73 mL/min. **1-** Flujo de H₂: 1,0 mL/min; **2-** Flujo de H₂: 2,2 mL/min; **3-** Flujo de H₂: 4,7 mL/min; **4-** Flujo de H₂: 0,3 mL/min.

La Figura 1 se encuentra dividida en 4 zonas. El caudal de agua durante toda la reacción se mantuvo en forma constante en un valor de 2,73 mL/min. En la zona 1 se utilizó un caudal de hidrógeno de 1,0 mL/min, no observándose nitratos a la salida del reactor. Esto

es debido a que al inicio de la reacción, el soporte del catalizador (resina de intercambio aniónica) se encuentra saturado en iones Cl^- , por lo que el proceso predominante será el intercambio iónico. Por lo tanto, todos los iones nitrato que no están siendo reducidos catalíticamente, se intercambian con los iones cloruro presentes en la resina.

Respecto a la generación de amonio, que es un parámetro muy importante en este tipo de experiencias, se observa que inicialmente hay una concentración elevada que luego disminuye muy rápidamente. La resina de intercambio está constituida por una matriz polimérica a base de di-vinil-benceno-estireno, funcionalizados con aminas terciarias. Estas aminas, se descomponen, y cuando se inicia la reacción, ocurre un lavado del lecho que arrastra estos grupos funcionales, que luego son detectados a la salida del reactor en forma de iones amonio. Por lo tanto se concluye que esta elevada concentración de amonio al inicio de la reacción es debida a la descomposición de la resina de intercambio. Luego, la concentración de amonio se estabiliza en un valor promedio de 0,55 mg/L que es levemente superior al establecido por las normas internacionales de calidad de agua (0,5 mg/L).

Epron et al. [8] determinaron que en catalizadores bimetálicos la reducción de nitrato a nitrito se produce en los sitios bimetálicos, mientras que la reducción de nitrito a nitrógeno o amonio ocurre en los sitios monometálicos. Este mecanismo se basa en que los iones nitrito generados en los sitios bimetálicos, se desorben de dichos sitios y difunden a través del seno del líquido hasta adsorberse nuevamente en un sitio monometálico, donde completan su reducción. En esta experiencia no se observaron iones nitrito a la salida del reactor, lo que permite concluir que estos iones nitrito migran muy rápidamente hacia sitios monometálicos cercanos donde se convierten en nitrógeno o amonio, o bien, que los mismos quedan intercambiados en la resina.

En la zona 2 se incrementó el caudal de hidrógeno a un valor de 2,2 mL/min. Inicialmente, la conversión no se modifica ya que la resina de intercambio aniónica no se encuentra saturada, por lo que el proceso predominante es el intercambio iónico. Por lo tanto, todos los iones nitrato que no están siendo reducidos catalíticamente, se intercambian con los iones cloruro presentes en la resina. Sin embargo, cuando han sido tratados

aproximadamente 4 litros de solución, la resina comienza a saturarse, y por lo tanto comienzan a observarse iones nitrato a la salida del reactor. A medida que avanza la reacción, la conversión sigue disminuyendo hasta estabilizarse en un valor aproximado del 45 %. En esta etapa de la experiencia la concentración de nitritos a la salida del reactor continuó siendo indetectable, aún, cuando la resina se encontraba saturada. Esto permite concluir que los iones nitrito no se encuentran adsorbidos en los sitios de intercambio de la resina catalítica, sino que se reducen en los sitios monometálicos cercanos a los sitios bimetálicos donde se generan.

Respecto a la generación de amonio por sobre reducción de nitratos, se observa que al aumentar el caudal de hidrógeno, la cantidad de amonio a la salida del reactor prácticamente no se modifica, siendo la concentración promedio observada de 0,58 mg/L. Esta pequeña disminución de selectividad a N_2 se correlaciona con lo reportado en la bibliografía [1][2], a mayor caudal de H_2 , mayor cantidad de amonio generado.

En la zona 3 se volvió a incrementar el caudal de hidrógeno a un valor de 4,7 mL/min. La conversión prácticamente no se ve afectada y no se detecta la presencia de iones nitrito a la salida del reactor. Se puede concluir que en estas condiciones, la reacción no está limitada por la concentración de H_2 ya que aunque se aumenta el caudal del mismo, la conversión no se ve afectada. Sin embargo, se observa un incremento muy marcado en la concentración de amonio generado por sobre-reducción. La concentración promedio de amonio fue de 2,54 mg/L, que es casi 5 veces superior a lo especificado por las normas de calidad de agua.

Finalmente, en la zona 4 se disminuyó el caudal de hidrógeno a un valor de 0,3 mL/min. Se observa que la conversión de nitratos se mantiene constante en un valor aproximado del 45 %, y la concentración de nitritos fue indetectable. El resultado más importante es que la concentración de amonio disminuyó a un valor promedio de 0,24 mg/L.

Se puede concluir que el caudal de hidrógeno empleado en la reacción no afecta en forma sensible la conversión de nitratos, ya que se mantiene invariable entre 0,3 mL/min y 4,7 mL/min. Por el contrario, un incremento en el caudal del agente reductor, provoca un

aumento en la concentración de amonio generado por sobre-reducción. Finalmente, se pudo determinar que un caudal de hidrógeno muy bajo, de 0,3 mL/min, conduce a una conversión de nitratos del 45 % y una concentración de amonio de 0,24 mg/L, valor que cumple con los estándares de calidad de agua. También resulta importante remarcar que en ningún momento se observó la presencia de nitritos a la salida del reactor.

1.2. Efecto del agente acidificante.

Se realizaron experiencias en las que se utilizó como medio acidificante ácido clorhídrico, ó agua saturada en CO₂, y se comparó con el resultado obtenido al no usar ninguno de ellos. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Agente Acidificante	pH Alimentación	pH Salida	Conc. NH ₄ ⁺ Promedio Generado (mg/L).
CO ₂	3,83	5,22	0,24
Sin ácido	5,05	7,23	3,12
HCl	3,30	6,77	2,5

Tabla 1: Variación del pH de salida y la generación de amonio cuando se modifica el pH de alimentación.

Comparando los resultados obtenidos con HCl y sin acondicionar el pH, se ve que al disminuir el pH de la alimentación al reactor, aumenta la selectividad a N₂, lo que se corresponde con una disminución en la generación de amonio. Sin embargo, el pH de la solución regulada con CO₂ es mayor al obtenido cuando se acondicionó con HCl, y la generación de amonio es significativamente menor. Esto se debe a la capacidad *buffer* que presenta la solución saturada en anhídrido carbónico respecto a la acondicionada con ácido clorhídrico, que disminuye el gradiente de pH en el lecho catalítico. Por lo tanto, se concluye que la acidificación de la solución de alimentación deberá realizarse con saturación de CO₂, de manera de obtener muy bajas concentraciones de amonio a la salida del reactor, que por otro lado, cumplen con las especificaciones vigentes en las normas de calidad de agua potable.

1.3. Reacción + Intercambio vs. Intercambio.

Se realizaron experiencias para verificar la coexistencia de la reacción química y el intercambio iónico durante la experiencia denominada Reacción + Intercambio.. En la experiencia denominada *Reacción + Intercambio*, se utilizó como alimentación agua saturada en CO₂ con una concentración de 96,12 mg/L de nitratos, flujo de hidrógeno de 0,3 mL/min, flujo de agua 2,6 mL/min, y pH de alimentación de 3,83. En otra experiencia, denominada *Intercambio*, se utilizaron las mismas condiciones, excepto que el agua de alimentación contenía una concentración de 96,24 mg/L de nitratos y sin flujo de hidrógeno. La diferencia entre estas dos experiencias está en que en la segunda, no se burbujea H₂ a través del lecho catalítico, por lo que **no hay reacción química**, y solo se produce el intercambio iónico. En la Figura 2 se muestran los resultados obtenidos.

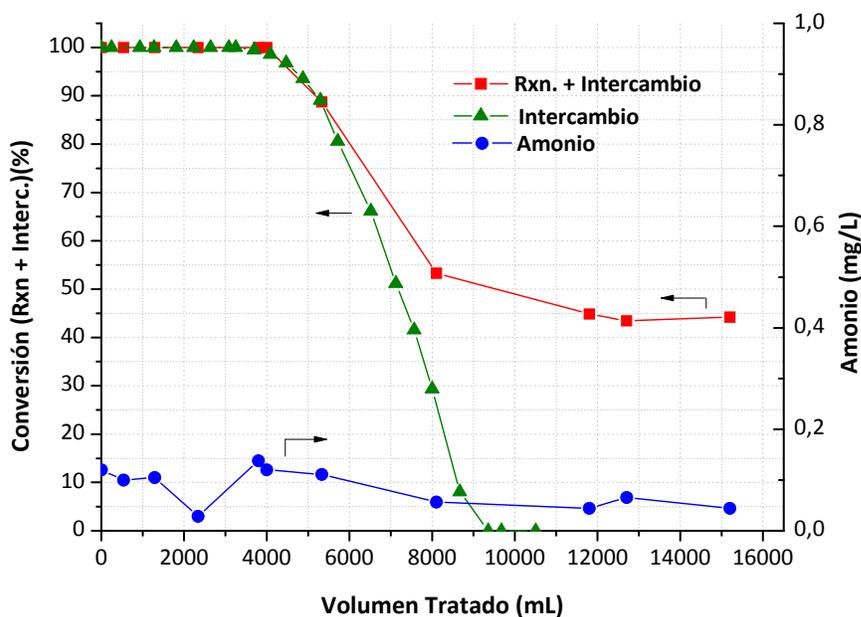


Figura 2: Comparación de experiencias *Intercambio* y *Reacción + Intercambio* sin iones competidores.

La curva de conversión de la experiencia *Intercambio* presenta tres zonas características, de las denominadas curvas de quiebre. La primera zona (zona 1), donde el intercambio es total, luego una segunda sección donde la resina comienza a saturarse (zona 2), y finalmente una zona donde el intercambio es nulo, debido a que la resina se encuentra

totalmente saturada (zona 3). El modelo de saturación de una columna de intercambio iónico se esquematiza en la Figura 13 del Capítulo III.

Sin embargo, la curva de la experiencia denominada *Reacción + Intercambio*, no muestra el mismo comportamiento. Se observa que las curvas de la zona 1 (intercambio total) de ambas experiencias se encuentran prácticamente superpuestas, aunque la curva de *Reacción + Intercambio* es ligeramente más prolongada. Esto implica que durante este período, el porcentaje de nitratos que desaparece por reacción química es muy pequeño.

A partir de los datos mostrados en la Figura 2, se puede calcular que cuando se realiza solamente *Intercambio*, la cantidad de nitratos quitados de la corriente de alimentación hasta el momento en que la resina comienza a saturarse es de 327,2 mg NO_3^- , mientras que cuando se realiza *Reacción + Intercambio*, la cantidad de nitratos eliminados es de 387,7 mg NO_3^- . Esto sugiere que el porcentaje que desaparece por reacción química en la zona 1 es de 15,6 %.

La curva experimental de *Reacción + Intercambio*, al igual que la de *Intercambio*, presenta tres zonas características. La primera donde un 15,6 % de los iones nitrato se transforman en N_2 y el resto (84,4 %) es intercambiado por iones cloruro. La segunda zona, donde la resina comienza a saturarse, aunque sigue ocurriendo el doble fenómeno de intercambio y reacción. Esto se verifica ya que si se comparan las pendientes de las zonas de saturación de ambas curvas, se puede ver que en el caso en que hay solamente *Intercambio*, y a medida que la resina se satura, la pendiente es mayor a la observada en el caso en que ocurren los dos fenómenos acoplados de *Reacción + Intercambio*. La tercera zona, tiene un significado diferente al de la curva de *Intercambio*. En este caso, el hecho de que la curva se estabilice en un valor promedio de 45 % de conversión, implica que la velocidad con que los iones nitrato se intercambian y la velocidad con que desaparecen por reacción química son iguales. Esto permite concluir que el 45 % de los iones nitrato que ingresan al reactor se convierten a N_2 por reacción química.

La conversión debida a la reacción química, aumenta desde el 15,6 % en la primera

parte del proceso, hasta el 45 % al estabilizarse en la última zona. Al igual que en las experiencias realizadas con nitritos, la explicación de este cambio se basa en el mecanismo de saturación de la resina mostrado en la Figura 13 del Capítulo III. En la zona 1, el volumen de lecho ocupado por nitratos es relativamente bajo, estando adsorbido sólo en una parte del lecho catalítico. Al circular H_2 , la reacción química sólo se producirá en esta zona, es decir que el volumen efectivo de catalizador que interviene en la reacción es una fracción del total. Por este motivo, el porcentaje que desaparece por reacción química es solamente el 15,6 %. Sin embargo, al aumentar la fracción de resina saturada, se llega a la zona 3 del proceso. En estas condiciones, el lecho completo se encuentra saturado en iones nitrato, por lo que el hidrógeno que circula podrá reaccionar en cualquier punto del mismo, aumentando de este modo el volumen de reacción y por ende, la conversión. Esto ocasiona que se liberen sitios de intercambio, por lo que los iones nitrato que ingresen al reactor tendrán la posibilidad de intercambiarse o reaccionar directamente, por adsorción sobre los sitios metálicos.

Durante el transcurso de toda la reacción, la concentración de amonio a la salida del reactor se mantuvo por debajo de 0,2 mg/L. Se observa que en el primer punto, la concentración de amonio es baja, en contraposición a lo observado en la Figura 1. Esto se debe a que previo al inicio de la reacción, el lecho fue lavado con agua destilada, y de este modo se eliminaron los iones amonio resultantes de la descomposición de los grupos funcionales de la resina.

1.4. Efecto de los iones competidores.

Se realizó una serie de experiencias con el objetivo de evaluar el catalizador Pd(2%)-Cu(0,5%)/WA30, utilizando una alimentación preparada en laboratorio conteniendo los principales iones presentes en aguas naturales, como ser sulfatos, bicarbonatos y cloruros.

La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente (temperatura del agua 20°C), presión atmosférica, utilizando una solución saturada en CO_2 que presentó un pH de entrada al reactor de 5,35, y contenía una concentración de 102,2 mg/L de nitratos. El volumen de

resina catalítica Pd(2%)-Cu(0,5%)/WA30 utilizado fue de 7 mL, el flujo de agua de 2,76 mL/min y caudal de hidrógeno de 1,2 mL/min. La concentración de iones fue 99,3 mg/L de sulfatos, 125 mg/L de cloruros y 160 mgCaCO₃/L de bicarbonatos. El estudio de la capacidad de intercambio se realizó en las mismas condiciones, con la excepción de que no se burbujeó hidrógeno a través del lecho. Los resultados se muestran en la Figura 3.

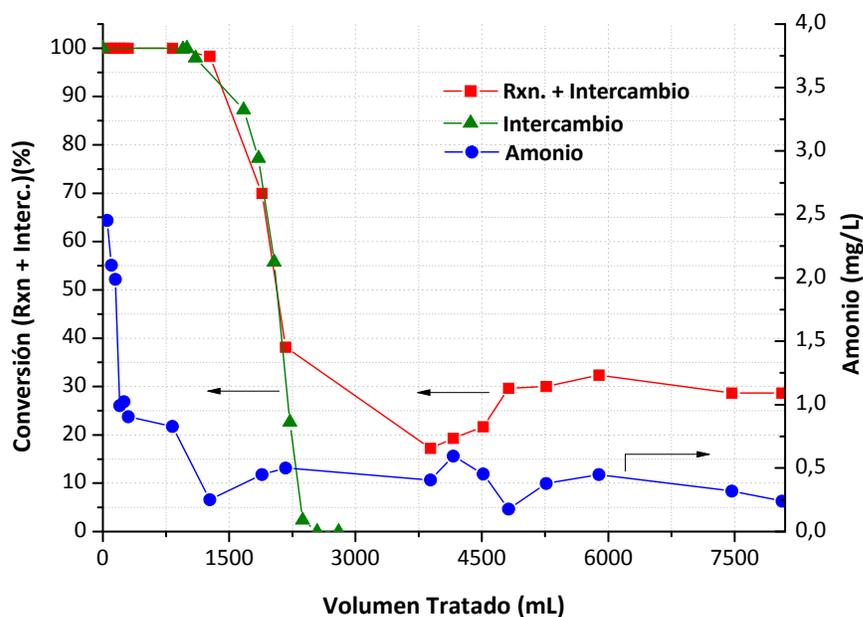


Figura 3: Comparación de experiencias *Intercambio* y *Reacción + Intercambio* con iones competidores.

Las curvas de conversión en ambas experiencias (*Intercambio* y *Reacción + Intercambio*) presentan las mismas zonas que fueron descritas en la Figura 2. Sin embargo, cuando existen iones competidores la cantidad de agua tratada a la que se le elimina el 100 % de los nitratos alimentados es significativamente menor. Se pudo determinar que cuando se realiza solamente *Intercambio*, la cantidad de nitratos quitados de la corriente de alimentación hasta el momento en que la resina comienza a saturarse es de 96,3 mg NO₃⁻. Por otro lado, cuando se realiza *Reacción + Intercambio*, la cantidad de nitratos eliminados es de 112,4 mg NO₃⁻. Estos valores son inferiores a los mostrados en la Figura 2, y se debe a que tanto sulfatos, bicarbonatos y cloruros compiten con los iones nitrato por los sitios de intercambio de la resina.

Se puede determinar además, que el porcentaje de desaparición de nitratos por reacción química en la zona 1 de la Figura 3 es 14,3 %, que resulta algo similar al observado en el caso en que no hay iones competidores (15,2 %).

Como ocurre cuando en la alimentación no hay presentes iones competidores, en la Figura 3, se observa que las pendientes de las curvas de la zona 2 son similares al comienzo de la saturación. Luego, a medida que la resina va incrementando su concentración de nitratos, la pendiente de la curva de *Intercambio* comienza a ser mayor que la de *Reacción + Intercambio*. Por otra parte, se observa en la Figura 3 que se produce un mínimo de conversión menor al 20 %, que luego aumenta hasta estabilizarse en un valor promedio del 30 %. Este comportamiento es atribuido a la competencia que existe entre los iones sulfato y bicarbonato con los nitrato por los sitios de intercambio. Los sulfatos y bicarbonatos provocan la desorción de los iones nitrato, aumentando su concentración a la salida del reactor y por ende provocando una disminución en el valor calculado de la conversión. Luego, cuando todas las especies llegan al equilibrio, el sistema se comporta en estado estacionario, observándose una conversión constante, atribuida a la reducción catalítica de nitratos.

Se observa en la Figura 3, que la conversión de nitratos se estabiliza en un valor del 30 % aproximadamente. Este valor es menor al 45 % logrado cuando la reacción se lleva a cabo sin la presencia de iones competidores. Esta disminución de la conversión, como se detalló en el Capítulo III, puede ser atribuida a dos factores: el menor pH obtenido en la solución de nitratos que ingresa al reactor, o a la menor concentración de nitratos adsorbidos en la resina catalítica respecto al caso en que no hay presentes iones competidores.

Finalmente, en la experiencia realizada utilizando alimentación con iones competidores, se observó una selectividad a N_2 algo menor que al no haber otros iones. Esto se debe a que aunque la concentración de nitritos sigue siendo indetectable, la generación de amonio es más elevada (comparar Figuras 2 y 3), debido principalmente al aumento del pH de la alimentación. En la Figura 3 se aprecia nuevamente una alta concentración de

amonio al inicio de la reacción asociada a la descomposición de los grupos funcionales de la resina.

Se puede concluir que la eliminación catalítica de nitratos utilizando un reactor continuo de lecho fijo, con un catalizador de Pd(2%)-Cu(0,5%)/WA30 es factible, incluso cuando hay iones competidores en la alimentación. Si bien las conversiones están en valores intermedios, las selectividades son muy buenas, aunque en el caso en que hay iones competidores, los valores de amonio estén levemente por encima de lo especificado por las normas de calidad de agua potable.

Cuando la resina se satura, una gran cantidad de iones nitrato se encuentran intercambiados en la resina catalítica. Para eliminarlos, y lograr que el catalizador regrese a su estado inicial, se implementaron los procedimientos denominados **Intercambio – Reacción – Regeneración (IRR)**, e **Intercambio – Regeneración (IR)**, detallados en el Capítulo III.

2. INTERCAMBIO-REGENERACIÓN (IR).

El proceso desarrollado en esta tesis, denominado **Intercambio-Regeneración**, tal como fue explicado más arriba, consiste en hacer circular agua conteniendo nitratos a través un reactor tubular de lecho fijo, en el cual se utiliza catalizador Pd(2%)-Cu(0,5%)/WA30. El agua contaminada ingresa por la parte inferior, y el sale tratada por la parte superior del mismo. Esta etapa se denomina *Intercambio*, ya que no se alimenta H₂ al reactor, por lo tanto el único efecto que produce el catalizador es intercambiar iones cloruro por nitratos. Este proceso presenta la ventaja que al no haber reacción química, el agua tratada sale del reactor **libre de amonio**. Cuando la resina se satura, se corta la alimentación y se hace circular una corriente de H₂, que reduce los nitratos. Esta etapa es la denominada *Regeneración*. Finalmente, se procede a la etapa de lavado y elución donde se hace circular una solución de NaCl de aproximadamente 5 g/L a través de la resina para eluir el resto de los iones (sulfatos y bicarbonatos) que disminuyen la capacidad de intercambio de la resina cuando esta vuelve a ser utilizada. En el caso en que se pretenda tener una producción continua de agua, la

cantidad de columnas a utilizar será la relación entre el tiempo de regeneración y el tiempo de reacción.

Se realizó una serie de experiencias para determinar la performance del proceso Intercambio – Regeneración. Las experiencias se realizaron utilizando el equipo detallado en la Figura 15 del Capítulo III. Se alimentó una solución de nitratos con una concentración de 101,1 mg NO₃⁻/L, 93 mg/L de sulfatos, 122 mg/L de cloruros, 150 mgCaCO₃/L saturada en CO₂. El pH resultante de esta solución es de 5,35. El volumen de catalizador Pd(2%)-Cu(0,5%)/WA30 utilizado fue de 7 mL.

Para realizar la prueba de regeneración se alimentó un volumen de 3,1 L de la solución descrita anteriormente. Una vez realizada esta operación, se procedió a la regeneración del lecho. Para ello, se corta la alimentación de la solución y se comienza a circular H₂ a un caudal de 32 mL/min. Luego de **63 horas** de regeneración se alimentó una solución concentrada de ClNa a fin de intercambiar con los nitratos, y determinar la cantidad de estos iones que permanecieron en la resina sin reaccionar.

Para ello, se realizó un balance de materia por especies, específicamente de nitratos, utilizando la siguiente ecuación de balance:

$$\text{ENTRADA (mg NO}_3^-) = \text{SALIDA (mg NO}_3^-) + \text{RXN. QCA.} + \text{INTERCAMBIO (mg NO}_3^-) \quad \text{Ec. 5}$$

El término ENTRADA corresponde a la cantidad total de nitratos alimentados (volumen alimentado x concentración de entrada). El término SALIDA se determinó en forma similar, con el dato de volumen de agua colectada y su concentración promedio. Finalmente, el término de acumulación, representado en la ecuación como INTERCAMBIO, se determinó de la realización del producto entre el volumen de solución de NaCl utilizado como eluyente y la concentración de nitratos resultante de esta etapa en esa solución. Resulta importante destacar que en todas las experiencias realizadas se tomó la última alícuota de la etapa de elución y se verificó en todos los casos que la concentración de nitratos era nula, por lo que esto, permite asegurar que la solución de NaCl intercambió todos los iones nitrato

remanentes en el lecho de resina catalítica luego de la regeneración. Finalmente el término de reacción química, es decir la cantidad de nitratos eliminados en la regeneración, se calcula usando la Ec. 5.

Por otra parte, la ecuación de balance que permite determinar la masa de nitratos adsorbida en la resina al momento de iniciar la regeneración es la siguiente:

$$\text{ADSORBIDO (mg NO}_3^-) = \text{ENTRADA (mg NO}_3^-) - \text{SALIDA (mg NO}_3^-) \quad \text{Ec. 6}$$

Finalmente, para determinar el porcentaje de nitratos eliminados durante la regeneración se recurre a la siguiente expresión:

$$\% \text{ REGENERADO} = (\text{RXN. QCA. (mg NO}_3^-) / \text{ADSORBIDO (mg NO}_3^-)) * 100 \quad \text{Ec. 7}$$

Donde el % regenerado representa la cantidad porcentual en masa de nitratos adsorbidos en la resina que se transforman a NO_2^- , N_2 o NH_4^+ durante la etapa de regeneración.

En la experiencia realizada la masa de nitratos alimentada fue de 320,81 mg NO_3^- , la de salida de 176,04 mg NO_3^- y la masa de nitratos en la solución de cloruro de sodio luego de la regeneración fue de 91,56 mg NO_3^- . Por medio de la Ec. 5 se obtiene que la masa de nitratos eliminada durante la regeneración fue de 53,21 mg NO_3^- que representa el **36,75 %** de los iones nitrato que se encontraban adsorbidos en la resina al momento de iniciar la regeneración. Esta experiencia se realizó utilizando un catalizador nuevo, es decir, que no fue utilizado previamente en experiencias IRR.

Por otra parte se realizó una experiencia en condiciones similares pero con una etapa de regeneración de 25 horas. Se determinó que solo el **19,2 %** de los iones nitrato presentes en el catalizador fueron eliminados durante esta etapa. Esta experiencia, al igual que la anterior, se realizó utilizando un catalizador nuevo.

La regeneración lograda en estos ensayos es muy inferior a la lograda en el proceso Intercambio – Regeneración de nitritos (99,78 % en 16 horas). Esto permite concluir que la velocidad de regeneración del catalizador Pd-Cu/WA30 saturado en nitratos es menor, posiblemente debido a las menores velocidades de reacción de los iones nitrato que primero deben reducirse a nitritos y luego a nitrógeno o amonio. Sin embargo, como se verá más adelante, en las experiencias Intercambio + Reacción + Regeneración, la eficiencia de la etapa de regeneración puede ser dependiente del medio en que se encuentra el catalizador (básico, ácido, neutro, etc.) o bien, de las modificaciones estructurales que sufre el mismo durante la experiencia IRR.

En las experiencias desarrolladas hasta el momento, al inicio de la regeneración con H₂ el pH del lecho catalítico es igual al de la alimentación saturada en CO₂, es decir, 5,35. Para modificar el pH del medio en que se encuentra el catalizador, se alimentaron al reactor previo a la regeneración, volúmenes conocidos de soluciones de hidróxido de sodio, ácido clorhídrico ó ácido fórmico. Este último presenta la ventaja de que al adsorberse sobre los sitios de Pd del catalizador, se descompone en CO₂ e H₂ produciendo un control local de pH y proporcionando agente reductor [11][12].

En primera instancia se realizó la evaluación de la regeneración utilizando ácido fórmico de concentración 23 g/L. La experiencia consistió en saturar la resina catalítica Pd(2%)-Cu(0,5%) utilizando una solución saturada en CO₂, con una concentración de nitratos de 98,5 mg/L, sulfatos de 103,3 mg/L, cloruros de 125,3 mg/L y bicarbonatos de 160 mgCaCO₃/L. El pH de la solución fue de 5,35. Se trataron 2 litros de solución. Una vez finalizada la etapa de intercambio, se hicieron circular 300 gramos de solución de ácido fórmico. Finalmente se realizó la regeneración en flujo de hidrógeno durante 63 horas. Se determinó que solo el **2,7 %** de los iones nitrato presentes en el catalizador fueron eliminados durante esta etapa. Se concluye que este medio no presentó buena performance durante la etapa de regeneración.

Posteriormente, se realizó una experiencia con catalizador nuevo en la que en una primera instancia se llevó a cabo una etapa de Intercambio + Reacción con el fin de provocar

intencionadamente las modificaciones estructurales del catalizador, y luego se evaluó en experiencia Intercambio – Regeneración. Las condiciones utilizadas en la etapa de Intercambio + Reacción fueron: flujo de hidrógeno 1,74 mL/min, caudal de agua 2,7 mL/min, pH de alimentación 5,35, concentración de nitratos 102,22 mg/L, sulfatos 99,3 mg/L, bicarbonatos 160 mgCaCO₃/L y cloruros 125 mg/L. Se procesaron en esta experiencia 8784 mL. Luego de regenerar el catalizador, y de intercambiarlo con cloruros, se inició la etapa Intercambio – Regeneración. La alimentación utilizada fue la misma, excepto que no se circuló H₂ a través del lecho. Una vez finalizada la etapa de intercambio, se realizó la regeneración en flujo de hidrógeno durante 63 horas. Se determinó que el **75,42 %** de los iones nitrato presentes en el catalizador fueron eliminados durante esta etapa. De este modo se concluye que las modificaciones estructurales que sufre el catalizador durante la etapa de Reacción + Intercambio + Regeneración, mejoran notablemente el comportamiento del mismo, aumentando su actividad.

Posteriormente, se realizaron experiencias utilizando NaOH y HCl 0,1 M para acondicionar el lecho catalítico previo a la etapa de regeneración. Estas experiencias fueron llevadas a cabo con el mismo catalizador utilizado en la experiencia anterior, por lo que el mismo ya se encuentra modificado estructuralmente. La operatoria fue similar a la descrita anteriormente para ácido fórmico, esto significa que luego de la etapa de intercambio, se hacen circular volúmenes conocidos de soluciones de NaOH o HCl para acondicionar el lecho catalítico. Se determinó que el pH del lecho cuando se alimentó solución de NaOH fue de 12,32 mientras que cuando se utilizó HCl el pH del mismo fue de 0,85. Los volúmenes de solución circulados fueron de 50 mL en ambos casos para evitar el intercambio de iones nitrato por cloruros u oxidrilos.

Luego de regenerar en flujo de H₂ (1 mL/min) durante 63 horas se determinó, en el caso que se utilizó NaOH, que el **10,4 %** de los iones nitrato presentes en el catalizador fueron eliminados durante esta etapa, mientras que cuando se utilizó HCl el porcentaje eliminado fue de **56,1 %**. Ambos valores son inferiores al observado cuando el lecho no fue acondicionado, por lo que se concluye que no es necesario acondicionar el lecho catalítico a pH básico o ácido para aumentar la performance de la etapa de regeneración. Se concluye

además, que la regeneración en medio ácido se ve más favorecida que cuando se realiza en medio básico.

3. INTERCAMBIO – REACCION – REGENERACION (IRR).

Este proceso consiste en aprovechar ambas propiedades del catalizador Pd-Cu/WA30: su actividad catalítica y su capacidad de intercambiar iones. La ventaja que presenta con respecto al anteriormente detallado (IR), radica en que la cantidad de agua procesada antes de que sea necesaria la regeneración de la resina es mayor, ya que se producen los dos fenómenos acoplados: intercambio iónico y reacción química. Como contrapartida, presenta la desventaja de que el agua tratada puede contener iones amonio formados por sobre-reducción de nitratos.

En estas experiencias el agua contaminada con nitratos ingresa por la parte inferior del reactor de lecho fijo cargado con catalizador Pd-Cu/WA30, **junto con el H₂**. El esquema del equipo se mostró en la Figura 15 del Capítulo III. Esta etapa es denominada *Intercambio – Reacción*. Una vez que la resina se satura (o la concentración de nitratos a la salida del reactor es mayor a 45 mg/L), se corta la alimentación de agua y se continúa circulando hidrógeno a través del lecho durante un tiempo determinado. Esta etapa es la denominada *Regeneración*. Finalmente, se realiza una etapa de lavado y elución de idéntica manera a la detallada en el proceso IR.

3.1. Agua sin iones competidores.

Se alimentó una solución de nitratos con una concentración de 102,3 mg NO₃⁻/L saturada en CO₂. El pH de esta solución fue 3,83. El volumen de catalizador Pd(2%)-Cu(0,5%)/WA30 utilizado fue de 7 mL y los caudales de agua e hidrógeno fueron de 2,5 mL/min y 0,6 mL/min respectivamente. Para realizar la prueba de regeneración, se hicieron circular entre 15 y 16 litros de agua contaminada con nitratos. Se observó que durante el proceso de *Reacción + Intercambio* la conversión se estabilizó en un valor aproximado de 45 %. La concentración de amonio promedio a la salida del reactor fue de 0,25 mgNH₄⁺/L. Una

vez realizada esta operación, se procedió a la regeneración del lecho. Para ello, se cortó la alimentación de la solución y se continuó circulando H_2 a un caudal de 0,5 mL/min. Luego de 63 horas de regeneración se eluyó el lecho catalítico con una solución concentrada de $ClNa$ y se determinó la cantidad de iones nitrato que permanecieron adsorbidos sin reaccionar.

Se observó que la concentración de nitratos presentes en la solución de $NaCl$ fue indetectable, lo que permite concluir que el **100 %** de los iones nitrato intercambiados en la resina catalítica fueron reducidos. Estos resultados son excelentes ya que se obtuvo agua tratada con menos de 50 mg/L de nitratos y una concentración de amonio menor al 0,5 mg/L durante toda la etapa de *Intercmbio + Reacción*. Además, el proceso de regeneración del catalizador, presentó una performance extraordinaria, ya que se logró obtener una resina libre de nitratos.

Este ciclo se repitió dos veces más con el objetivo de corroborar los resultados obtenidos. Estas experiencias se muestran en la Figura 4. Respecto a la conversión observada en cada uno de los ciclos se observa una pequeña disminución en el volumen tratado. Esto se puede deber a que la resina pierde sitios de intercambio durante las etapas de intercambio, reacción o regeneración.

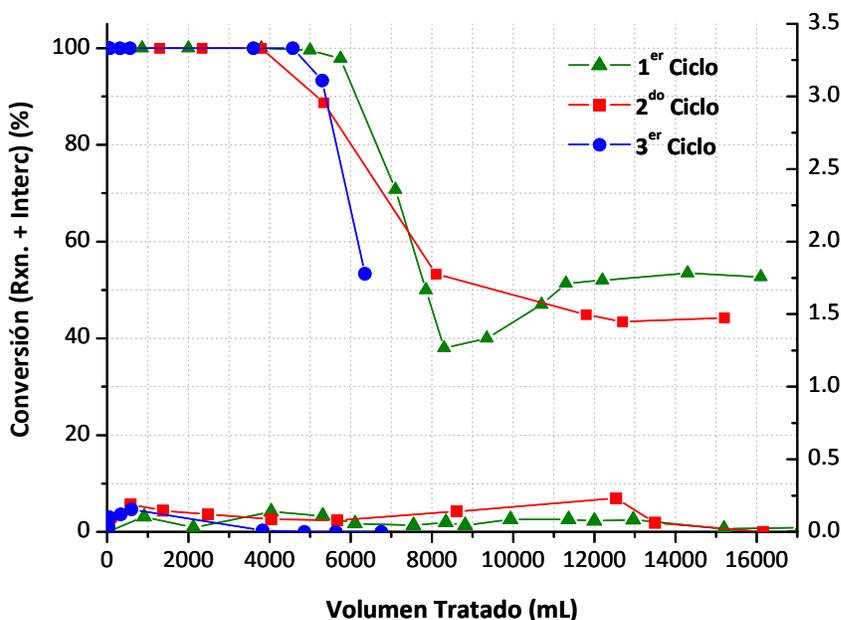


Figura 4: Conversión de nitratos y concentración de amonio durante la etapa de Reacción - Intercambio.

3.2. Agua con iones competidores.

En una segunda etapa del estudio, se preparó agua de alimentación conteniendo todos los iones competidores (cloruros, sulfatos y bicarbonatos en concentraciones iguales a la mitad de lo que permiten las normas de agua potable), de manera de simular el agua extraída de pozo. De esta manera, el agua de alimentación contenía 102,2 mgNO₃⁻/L, 99,3 mg/L de iones sulfato, 125 mg/L de iones cloruro y 160 mgCO₃Ca/L de iones bicarbonato. El agua se saturó con CO₂. El pH resultante de esta solución fue de 5,35 y el volumen de catalizador Pd(2%)-Cu(0,5%)/WA30 utilizado fue de 7 mL. Los caudales de agua de alimentación e hidrógeno fueron de 2,76 y 1,2 mL/min.

En esta experiencia de *Reacción + Intercambio* la conversión final se estabilizó en un valor de 30%. La concentración de amonio promedio a la salida del reactor fue de 0,45 mgNH₄⁺/L. Una vez realizada esta operación, se procedió a la regeneración del lecho. Para ello, se cortó la alimentación de la solución y mantuvo la circulación de H₂ a un caudal de 1,4 mL/min. Luego de **63 horas** de regeneración se eluyó el lecho catalítico con una solución concentrada de ClNa y se comprobó que la cantidad de iones nitrato que permanecieron sin reaccionar fue nula. Utilizando las ecuaciones de balance se determinó que el **100 %** de los nitratos adsorbidos en la resina catalítica fueron eliminados durante la etapa de regeneración. Este resultado permite concluir que la presencia de iones competidores, no afecta la etapa de regeneración.

Comparando este resultado, con los obtenidos en las etapas de regeneración del proceso IR en diferentes condiciones, se observan ciertas discrepancias. En la Tabla 2 se observa el resumen de las experiencias realizadas. En todas las experiencias la solución de alimentación fue de nitratos conteniendo cloruros, sulfatos y bicarbonatos saturada en CO₂. Como se mencionó anteriormente, estas diferencias del % de regeneración pueden deberse a una modificación estructural del catalizador, o al medio en que se encuentra la resina catalítica durante el proceso de regeneración.

Proceso	Pretratamiento	Catalizador	% Regeneración
IR	-	Nuevo	36,75
IR	Acido Fórmico	Nuevo	2,7
IR	-	Usado en IRR	75,42
IR	NaOH	Usado en IRR	10,4
IR	HCl	Usado en IRR	56,1
IRR	-	Usado en IRR	100

Tabla 2: Resumen experiencias de regeneración de Pd-Cu/WA30 en flujo de H₂. Tiempo de regeneración: 63 horas.

Se observa en la Tabla 2 que cuando se utilizó **catalizador nuevo** en el proceso Intercambio – Regeneración, el porcentaje regenerado fue 36,75 %, mientras que cuando se realizó el mismo proceso utilizando un **catalizador usado previamente en el proceso IRR** el porcentaje regenerado se incrementó a 75,42 %. De esta observación se concluye que las modificaciones estructurales provocadas en el catalizador durante la experiencia IRR, aumenta la actividad del catalizador en la etapa de regeneración. Más adelante se mostrarán los resultados obtenidos en la caracterización de estos catalizadores, y explicarán cuales son los cambios producidos en el catalizador.

Por otra parte, cuando el proceso llevado a cabo fue Intercambio – Reacción – Regeneración, el porcentaje regenerado fue del 100 %. Esto se debe a que cuando se inicia la regeneración del catalizador en el proceso IRR, el lecho catalítico presenta un gradiente de pH debido a la generación de oxidrilos, producto de la reacción de reducción de nitratos, que pueden o no estar adsorbidos en los sitios activos de la resina de intercambio. Este gradiente, no se encuentra presente cuando el proceso llevado a cabo es Intercambio – Regeneración. Esto llevó a concluir que el medio en que se encuentra el catalizador durante la etapa de regeneración provoca un aumento en la actividad del catalizador. Sin embargo, en las experiencias donde el medio fue acondicionado a pH básico o ácido, no se llegó a la regeneración completa observada en la experiencia IRR. A continuación se presenta una propuesta de mecanismo de regeneración.

4. MECANISMO DE REGENERACIÓN

Antes de iniciar la etapa de regeneración, una parte de los iones nitrato se encuentran adsorbidos en los sitios activos de la resina de intercambio, mientras que otra parte se encuentra en el seno del líquido que circula a través del reactor. Los iones que se encuentran adsorbidos en la resina no pueden ser reducidos, ya que los mismos no están en contacto con los sitios activos del catalizador. Cuando se comienza a circular H_2 los iones que se encuentran en solución reaccionan en los sitios Pd-Cu de la resina catalítica, generando como producto iones OH^- . Estos OH^- generados durante la reducción de nitratos, son los que se intercambian con los iones nitrato adsorbidos en la resina, liberándolos, y teniendo luego la posibilidad de reaccionar en los sitios Pd-Cu adyacentes. Este mecanismo, se repite en forma continua hasta que todos los iones nitrato son reducidos a N_2 o NH_4^+ .

Se observa en la Tabla 2 que cuando el medio es básico el porcentaje regenerado es de 10,4 %. Este bajo porcentaje de regeneración se debe particularmente, a que un exceso de iones OH^- disminuye notablemente la velocidad de reducción de nitratos [10]. Por otra parte, cuando el catalizador se acondicionó con ácido, el porcentaje regenerado aumentó a 56,1 %. Esto se debe a que la velocidad de reducción de nitratos es mayor en medio ácido. Sin embargo, los H^+ presentes, neutralizan los iones OH^- y por ende los mismos no se encuentran disponibles para intercambiarse con los nitratos adsorbidos en la resina. Por este motivo, en esta experiencia no se logró superar el porcentaje regenerado cuando no se acondicionó el lecho (75,42 %).

Estos resultados permiten concluir que los dos efectos, modificación estructural del catalizador y medio en que se encuentra la resina catalítica durante el proceso de regeneración tienen gran impacto en el nivel de regeneración alcanzado.

5. CALIDAD DEL AGUA TRATADA Y % REACCIONADO.

Se realizó una experiencia para determinar con exactitud cual es el porcentaje reaccionado durante la primera parte de la etapa *Reacción + Intercambio*. Para ello se hizo circular a través de la resina catalítica Pd-Cu/WA30 una solución conteniendo 97,53 mg/L de iones nitrato, 126,8 mg/L de cloruros, 150 mgCaCO₃/L de bicarbonatos. El pH de la solución,

previamente saturada en CO₂ fue de 5,19, los caudales de agua e hidrógeno alimentados fueron de 2,56 y 1,94 mL/min respectivamente. Un vez circulado 1 L de la solución mencionada, se eluyó con solución de ClNa y se determinó la cantidad de iones nitrato que permanecieron adsorbidos sin reaccionar. Utilizando las ecuaciones de balance se determinó el % reaccionado.

El volumen tratado de solución fue de 1 L ya que de esta manera se asegura que la concentración a la salida del reactor sea nula durante el transcurso de la etapa de *Intercambio + Reacción*. La composición iónica del agua de entrada y salida del reactor se muestran en la Tabla 3.

Concentración de iones (mg/L)	Agua Entrada	Agua Tratada
Nitratos	97,53	0
Nitritos	0	0
Amonio	0	0,06
Sulfatos	93,43	1,27
Bicarbonatos	150	130
Cloruros	126,8	95,9

Tabla 3: Composición iónica de entrada y salida del reactor luego de tratar 1 L de agua.

Luego de circular la solución de ClNa se pudo determinar que el contenido de nitratos en la misma fue de 76,64 mg de NO₃⁻, lo que implica que el 21 % de los iones ingresados al reactor fueron reducidos a N₂, mientras que el 79 % restante queda adsorbido en la resina. La calidad del agua tratada mostrada en la Tabla 3 es muy buena ya que cumple con todos los parámetros exigidos por las normas internacionales de calidad de agua. Se observa además, que este proceso, no solo permite la eliminación de nitratos, sino que también, permite quitar del agua contaminada los iones sulfato. Esto resulta una ventaja, ya que en una sola etapa de tratamiento de agua, pueden eliminarse dos contaminantes. Sin embargo, cuanto mayor sea la concentración de sulfatos en el agua a tratar, menor será el tiempo de vida del

catalizador antes de que sea necesario regenerarlo.

La concentración de nitratos permitida en el agua de consumo humano, según las normas de calidad de agua, es de 45 mg/L. En la Tabla 3 se observa que luego de tratar 1 L de agua, la concentración de nitratos a la salida del reactor es cero. Por esto, para aumentar el volumen de agua tratada, se realizó una experiencia en condiciones similares a la descrita anteriormente, en las cuales, la elución de la resina catalítica se lleva a cabo luego de que la concentración de nitratos supera dicho valor.

Se determinó que luego de tratar 2,5 L de agua contaminada, la concentración de nitratos de la última alícuota tomada a la salida del reactor fue de 46,7 mg/L. Un vez circulado este volumen, se eluyó con solución de ClNa y se determinó la cantidad de iones nitrato que permanecieron adsorbidos sin reaccionar. Utilizando las ecuaciones de balance se determinó que el % reaccionado fue del 21 %, al igual que en la experiencia anterior. La composición del agua de alimentación y del agua tratada (2,5 litros) se observan en la Tabla 4.

Concentración de iones (mg/L)	Agua Entrada	2,5 L de Agua Tratada
Nitratos	94,53	4,23
Nitritos	0	0
Amonio	0	0,08
Sulfatos	101,96	1,3
Bicarbonatos	154	134
Cloruros	119,5	250

Tabla 4: Composición iónica de entrada y salida del reactor luego de tratar 2,5 L de agua.

Se observa que la composición del agua tratada cumple con los valores establecidos por las normas nacionales e internacionales de calidad de agua. El caudal de agua utilizado en esta experiencia fue de 2,5 mL/min, por lo que para tratar el volumen mencionado de 2,5

L. se necesitaron aproximadamente 17 horas. Estos resultados son excelentes ya que se trataron 2,5 L de agua contaminada con 7 mL de resina catalítica. Esto implica que en un reactor de 10 m³ (1,5 m de diámetro y 8 m de altura aproximadamente) se podrán procesar 3570 m³ (210 m³/h) de agua antes de que sea necesario regenerar la resina catalítica lo que hace que el proceso sea muy atractivo desde el punto de vista de su aplicación tecnológica. Teniendo en cuenta estos resultados, y estimando que el consumo diario de agua por persona es de 55 litros [13], utilizando el reactor ejemplificado se podrá suministrar agua potabilizada a una población de 90.000 personas, antes de que sea necesaria la regeneración de la resina catalítica.

Sin embargo, para poder suministrar agua en forma continua, es necesario que durante el transcurso de la regeneración del catalizador, otras columnas continúen tratando agua. El tiempo de regeneración determinado hasta el momento fue de 63 horas, lo que implica que para poder suministrar agua potable a las mencionadas 90.000 personas, serán necesarios 4 reactores.

Finalmente, con el objetivo de minimizar el tiempo de regeneración se realizó una serie de experiencias en las cuales se variaron los tiempos de regeneración en el proceso IRR. Para ello se hizo circular a través de la resina catalítica Pd-Cu/WA30 una solución conteniendo en promedio 95 mg/L de iones nitrato, 125 mg/L de cloruros, 160 mgCaCO₃/L de bicarbonatos y 100 mg/L de sulfatos. El pH de la solución, previamente saturada en CO₂ fue de 5,35, los caudales de agua e hidrógeno alimentados fueron de 2,5 y 3,5 mL/min respectivamente. Una vez circulado aproximadamente 2,5 L de la solución mencionada, se eluyó con solución de ClNa y se determinó la cantidad de iones nitrato que permanecieron adsorbidos sin reaccionar. Utilizando las ecuaciones de balance (Ec. 5 a 7) se determinó el % de regeneración. Particularmente en estas experiencias, el % de regeneración, es la suma de la cantidad nitratos eliminados durante la etapa de Intercambio + Reacción y los nitratos eliminados durante la regeneración.

Los tiempos evaluados fueron 14, 28, 48, 55 y 63 horas. El caudal de H₂ durante la regeneración fue de 3 mL/min. La concentración promedio de amonio a la salida del reactor

durante las 5 experiencias IRR fue de 0,09 mg/L. Resulta importante destacar que en la secuencia experimental descrita, se utilizó el mismo catalizador. Al finalizar esta secuencia, se repitieron las condiciones experimentales correspondientes a la primera etapa, obteniéndose la misma conversión (no mostrado), lo que indica que no hubo desactivación en 6 ciclos consecutivos IRR. Los resultados se observan en la Tabla 5.

Tiempo (horas)	% Nitratos Eliminados
14	80,02
28	86,47
48	92,3
55	96,83
63	100

Tabla 5: Porcentaje de nitratos eliminados en función del tiempo de regeneración.

Lógicamente, se observa que a medida que aumenta el tiempo de regeneración, mayor es la cantidad de nitratos eliminados. Sin embargo, el resultado más atractivo radica en que utilizando un tiempo de regeneración de 14 horas se logran eliminar el 80 % de los iones nitratos adsorbidos en la resina. También se concluye que si se desea eliminar la totalidad de dichos iones, el tiempo de regeneración no deberá ser menor a 63 horas. La elección del tiempo de regeneración será convenientemente definida y dependerá de varios factores, como ser cantidad de agua a tratar en forma diaria, cantidad de reactores disponibles o composición iónica del agua de pozo.

Catalizador Pd-In/WA30

6. REACCION + INTERCAMBIO.

Se realizó una experiencia para determinar el porcentaje reaccionado durante la primera parte de la etapa *Reacción + Intercambio* y la selectividad a N_2 del catalizador Pd(2%)-In(0,5%). Para ello se hizo circular a través de la resina catalítica una solución conteniendo 94,07 mg/L de iones nitrato, 126,3 mg/L de cloruros, 156 mgCaCO₃/L de bicarbonatos y 105 mg/L de sulfatos. El pH de la solución, previamente saturada en CO₂ fue de 5,35, los caudales de agua e hidrógeno alimentados fueron de 2,47 y 1,96 mL/min respectivamente y el volumen de resina catalítica fue de 7 mL. Un vez circulado 1 L de la solución mencionada, se eluyó con solución de ClNa y se determinó la cantidad de iones nitrato que permanecieron adsorbidos sin reaccionar. Utilizando las ecuaciones de balance se determinó el % reaccionado. El volumen tratado de solución fue de 1 L ya que de esta manera se asegura que la concentración a la salida del reactor sea nula durante el transcurso de la etapa de *Intercambio + Reacción*. Los resultados se muestran en la Figura 5.

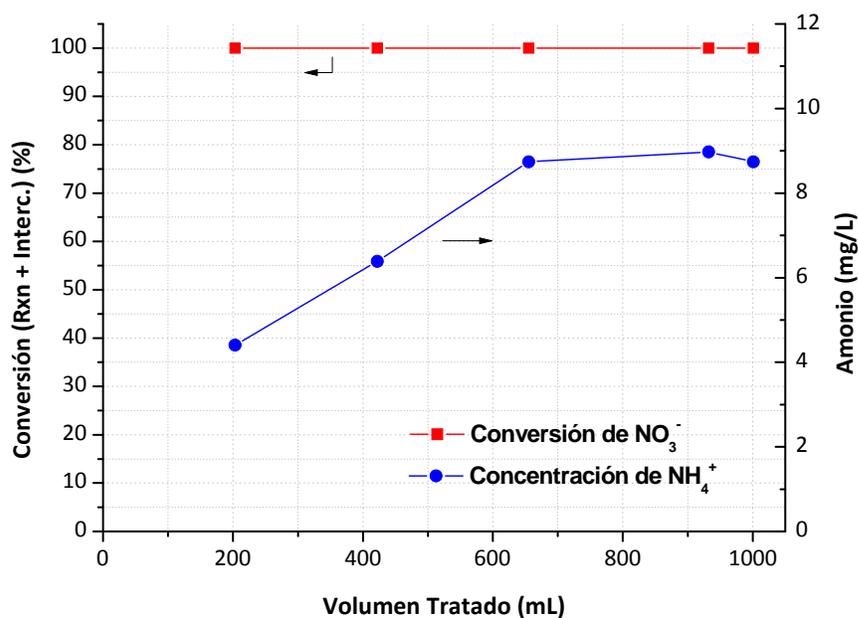


Figura 5: Evolución de la conversión y concentración de amonio a la salida del reactor. Catalizador: Pd-In/WA30

Luego de circular la solución de ClNa se pudo determinar que el contenido de nitratos en la misma fue de 60,35 mg de NO₃⁻, mientras que la cantidad alimentada fue de 94,16 mg de NO₃⁻ lo que implica que el 35,9 % de los iones ingresados al reactor fueron reducidos,

mientras que el 64,1 % restante queda adsorbido en la resina.

Sin embargo, se observa claramente que la concentración de amonio generada es ampliamente superior a la observada en el catalizador de Pd-Cu. La concentración promedio observada fue de 7,5 mg/L (Límite permitido 0,5 mg/L). De este modo, se concluye que éste catalizador no es apto para ser utilizado en el proceso IRR debido a su alta selectividad a NH_4^+ , a pesar de que presenta una actividad mayor.

7. INTERCAMBIO – REGENERACION (IR).

Como se observó en la experiencia anterior, el catalizador Pd-In/WA30 presenta una mayor actividad en la reducción de nitratos que el catalizador Pd-Cu/WA30, aunque su selectividad a N_2 es inferior. Sin embargo, en el proceso IR la selectividad del catalizador no es una propiedad excluyente, como si lo es en el proceso IRR. Esto se debe a que en el proceso IR el amonio generado a causa de esta baja selectividad a N_2 será eliminado como “efluente” en la etapa final de lavado y elución. Por el contrario, en el proceso Intercambio – Reacción – Regeneración, esta baja selectividad provocará que los iones amonio generados queden disueltos en el agua tratada.

Por este motivo, y a pesar de su baja selectividad a N_2 , se realizaron experiencias utilizando este catalizador para evaluar su performance en el proceso IR. Las experiencias se realizaron utilizando el equipo detallado en la Figura 15 del Capítulo III. Se alimentó una solución de nitratos con una concentración de 112,06 mg NO_3^- /L, 108,5 mg/L de sulfatos, 130,8 mg/L de cloruros, 190 mg CaCO_3 /L saturada en CO_2 . El pH resultante de esta solución es de 5,35. El volumen de catalizador Pd(2%)-In(0,5%)/WA30 utilizado fue de 7 mL.

Para realizar la prueba de regeneración se alimentó un volumen de 1,6 L de la solución descrita anteriormente. Una vez realizada esta operación, se procedió a la regeneración del lecho. Para ello, se corta la alimentación de la solución y se comienza a circular H_2 a un caudal de 1 mL/min. Luego de **60 horas** de regeneración se alimentó una solución concentrada de ClNa a fin de intercambiar con los nitratos, y determinar la cantidad

de estos iones que permanecieron en la resina sin reaccionar.

Se determinó que la masa de nitratos alimentada fue de 181,2 mg NO_3^- , la de salida de 5,95 mg NO_3^- y la masa de nitratos en la solución de cloruro de sodio luego de la regeneración fue nula. Esto implica que el **100 %** de los iones nitrato que se encontraban adsorbidos en la resina al momento de iniciar la regeneración fueron eliminados. Estos resultados son extraordinarios, ya que superan ampliamente el porcentaje eliminado utilizando el catalizador de Pd-Cu/WA30 (75 %).

Finalmente, con el objetivo de minimizar el tiempo de regeneración se realizó una serie de experiencias en las cuales se variaron los tiempos de regeneración en el proceso IR utilizando el catalizador Pd(2%)-In(0,5%)/WA30. La solución utilizada contenía 95 mg/L de iones nitrato, 125 mg/L de cloruros, 160 mgCaCO₃/L de bicarbonatos y 100 mg/L de sulfatos. El pH de la solución, previamente saturada en CO₂ fue de 5,35. Una vez circulado aproximadamente 2 L de la solución mencionada, se eluyó con solución de ClNa y se determinó la cantidad de iones nitrato que permanecieron adsorbidos sin reaccionar. Utilizando las ecuaciones de balance (Ec. 5 a 7) se determinó el % de regeneración. Los tiempos evaluados fueron 12, 24, 48 y 60 horas. El caudal de H₂ durante la regeneración fue de 1 mL/min. Los resultados se muestran en la Tabla 6.

Agua	Tiempo (horas)	% Nitratos Eliminados
Desionizada, Saturada en CO ₂	12	52,49
Desionizada, Saturada en CO ₂	24	91,98
Desionizada, Saturada en CO ₂	48	95,61
Desionizada, Saturada en CO ₂	60	100
Agua de Red Saturada en CO ₂	60	98,6
Desionizada pH 3,11. HCl	48	98,5

Tabla 6: Porcentaje de nitratos eliminados en función del tiempo de regeneración.

Igualmente a lo observado para catalizadores Pd-Cu/WA30 en el proceso IRR, se aprecia que a medida que aumenta el tiempo de regeneración, mayor es la cantidad de nitratos eliminados durante esta etapa. Se observa que rápidamente (12 horas) son transformados más del 50 % de los iones nitratos adsorbidos en la resina y que luego de 48 horas de regeneración, más del 95 % de los mismos son eliminados del lecho catalítico. Estos resultados, comparados con los observados en el proceso IR utilizando catalizador Pd-Cu/WA30, permiten concluir que la actividad catalítica de los catalizadores de Pd-In, es muy superior. Los resultados son extraordinarios, ya que por medio de este proceso se puede obtener agua de excelente calidad, que cumple con las normas nacionales e internacionales en lo referente a su contenido de nitratos, amonio, nitritos, sulfatos, bicarbonatos y cloruros, a partir de un proceso sumamente sencillo y aplicable a escalas mayores. El tiempo de regeneración más conveniente, es el de 24 horas, ya que se elimina el 92 % de los iones nitrato, en un tiempo similar al usado en la etapa de intercambio.

Resulta muy importante remarcar que el tiempo de regeneración NO es función del volumen de resina catalítica presente en el reactor. De esta manera, realizando el diseño del reactor de manera tal que la saturación del mismo se alcance en 26 horas, suponiendo que 2 horas aproximadamente dura la etapa de elución y lavado del lecho, sólo con dos reactores convenientemente diseñados se pueden potabilizar grandes volúmenes de agua en forma continua.

Por otra parte, se evaluó el proceso IR siendo el catalizador Pd-In/WA30, utilizando agua de red a la que deliberadamente se le adicionaron iones nitrato, sulfato, cloruro y bicarbonato. El agua de red contiene, además de sulfatos, bicarbonatos y cloruros, cationes comúnmente presentes en agua como son el Ca^{+2} y el Mg^{+2} que pueden tener un impacto negativo en la performance de la etapa de regeneración. El agua utilizada contenía 15,6 mg/L de Ca^{+2} y 25,5 de Mg^{+2} , 350 mg/L de cloruro, 210 mg CaCO_3 /L de bicarbonatos, 100 mg/L de sulfatos y 98,25 mg/L de nitratos. Se observa que en 60 horas se regenera el 98,6 % de los iones nitrato presentes en el lecho. Este valor es levemente inferior al observado en el caso en que no hay presencia de Ca y Mg, donde el porcentaje regenerado fue del 100 %. De esta

manera se concluye que la presencia de Ca y Mg afecta en forma muy débil la performance de la etapa de regeneración en el proceso IR.

Finalmente, se evaluó la posibilidad de acidificar el agua de ingreso a la etapa de intercambio con HCl, en lugar de saturar con CO₂. El pH logrado fue de 3,11 y el tiempo de regeneración evaluado fue de 48 horas. Se observa en la Tabla 6 que el 98,5 % de los iones nitratos fueron eliminados durante la etapa de regeneración, superando levemente lo observado en el caso en que la alimentación se acondicionó con CO₂ que fue del 95,6 en el mismo tiempo. Se concluye de este modo que acondicionar el agua de ingreso con HCl disminuye levemente los tiempos de regeneración. La selección de uno u otro ácido dependerá de los costos y los problemas asociados a la corrosión.

Se concluye de esta manera que el proceso desarrollado en esta tesis denominado Intercambio + Regeneración utilizando catalizador de Pd-In/WA30 presenta un comportamiento extraordinario, ya que permite potabilizar agua contaminada con nitratos, aún conteniendo Ca y Mg, en tiempos cortos y de forma continuada, obteniéndose calidades de agua que cumplen con las normas nacionales e internacionales.

8. ESTUDIO DEL INTERCAMBIO IONICO.

Los catalizadores de Pd-Cu/WA30 o Pd-In/WA30 utilizados para eliminación catalítica de nitratos presentan dos funciones, *Reacción e Intercambio*, en forma similar a lo descrito para los catalizadores de eliminación de nitritos (Capítulo III). En esta sección se presentan los resultados de los estudios realizados con el objetivo comprender el fenómeno de intercambio en forma más detallada.

8.1. Curvas de quiebre o *Breakthrough*.

Las curvas de quiebre o *Breakthrough*, son curvas características de las resinas de intercambio iónico. Las condiciones de operación utilizadas para la determinación de estas curvas son las que se encontraron como óptimas para eliminar los nitratos.

En las secciones anteriores se demostró que la presencia de iones competidores disminuye la capacidad del catalizador para el tratamiento de agua.. Esta disminución es debida a la competencia de los iones presentes por los sitios de intercambio. Por este motivo se realizó la evaluación de las curvas de quiebre o *breakthrough*, de nitratos con cada uno de los iones competidores en forma individual, sin iones competidores, y con todos los iones en forma simultánea. Los resultados se muestran en la Figura 6. La concentración de iones utilizada para cada una de las experiencias se presenta en la Tabla 7. En todos los casos se utilizó la solución de alimentación saturada en CO₂.

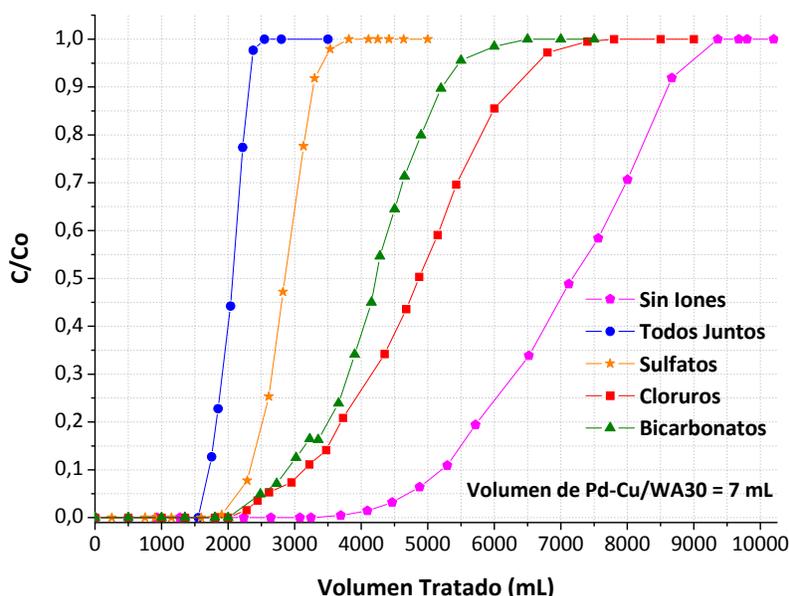


Figura 6: *Breakthrough* o curvas de quiebre. Caudal de alimentación: 3 mL/min.

Cuando la alimentación no presenta iones competidores, el volumen de agua tratado hasta el momento en que comienzan a observarse iones nitrato (o punto de quiebre), es de 3450 mL, que equivale a 493 volúmenes de resina empleada en la experiencia. Sin embargo, cuando en la alimentación se encuentran todos los iones en forma simultánea, esta cantidad de agua tratada disminuye a 1600 mL, o sea 230 veces el volumen de resina empleada. Esta reducción significativa en la capacidad de tratamiento de agua puede analizarse en función del efecto que tiene cada uno de los iones en forma individual, tal como se muestra en la

Figura 6. La curva de sulfatos se encuentra muy cercana a la que se obtuvo con todos los iones presentes. En este caso en particular, se trataron aproximadamente 1850 mL (equivalente a 265 volúmenes de resina) hasta observar la presencia de nitratos a la salida de la columna. Este valor es similar al observado en el caso en que se encontraban presentes todos los iones competidores. De esta manera se puede concluir que el ión que presenta mayor competencia por los sitios de intercambio iónico con los nitratos es el sulfato.

Experiencia	[Cl ⁻] (meqCl ⁻ /L)	[SO ₄ ⁼] (meqSO ₄ ⁼ /L)	[CO ₃ H ⁻] (meqCaCO ₃ /L)
Sin Iones	-	-	-
Todos Juntos	3,43	1,93	3,00
Sulfato	-	2,04	-
Bicarbonato	-	-	3,2
Cloruro	3,40	-	-

Tabla 7: Concentración de iones utilizados para la obtención de las curvas de quiebre.

La Figura 6 muestra que las curvas de quiebre obtenidas para los nitratos en presencia de iones cloruro y bicarbonatos son similares, encontrándose la de cloruros levemente desplazada hacia la derecha, lo que está indicando que la competencia por los sitios de intercambio con los iones nitrato, es prácticamente igual entre el cloruro y el bicarbonato, y menor que la provocada por los iones sulfato. Se puede observar que cuando la solución presenta cloruros y bicarbonatos, el punto de quiebre se encuentra aproximadamente a 2200 mL (equivalente a 315 volúmenes de resina), que es un valor sensiblemente menor al observado en el caso en que no hay iones competidores (493 volúmenes). Esto nos permite concluir que tanto cloruros como bicarbonatos compiten fuertemente por los sitios de intercambio con los iones nitrato, aunque cuando en la solución hay presentes iones sulfato, estos presentan la mayor constante de adsorción, siendo retenidos con mayor selectividad. Es importante notar que aunque el punto de quiebre de las curvas de bicarbonatos y cloruros es el mismo, a medida que avanza el intercambio, la curva de cloruros disminuye su pendiente. Esto implica que el volumen de agua tratado al momento de la saturación sea mayor.

8.2. Estudios cinéticos del proceso de adsorción.

La velocidad de intercambio de los iones es uno de los factores más importantes en el diseño de sistemas de intercambio iónico [14]. Para poder determinar este parámetro, se realizó una serie de experiencias en un reactor batch agitado, con burbujeo de CO₂ de manera tal de mantener el pH constante y la solución saturada en dióxido de carbono. La temperatura de trabajo fue de 20 °C en todas las experiencias, excepto en las que se evaluó el efecto de la temperatura, y la presión de 1 atmósfera. Las variables evaluadas fueron: tamaño de partícula, temperatura, masa de catalizador, concentración inicial de nitritos y efecto de los iones competidores. Los resultados se muestran en las Figuras 7 a 11.

8.2.1 Efecto del diámetro de partícula.

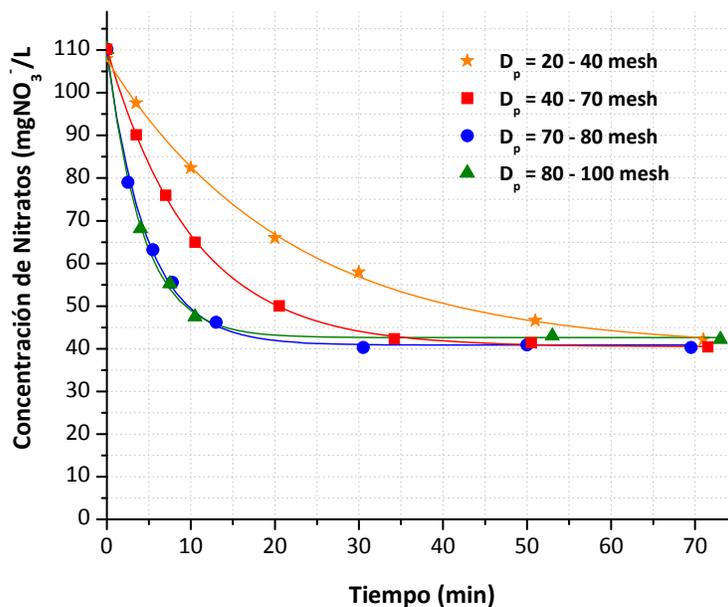


Figura 7: Evolución de la concentración de nitratos en el tiempo para distintos tamaño de partícula.

En la Figura 7 se muestra el efecto del tamaño de partícula en la velocidad de intercambio. Se puede ver que la velocidad de intercambio de nitratos aumenta a medida

que disminuye el tamaño de partícula. Se observa además que las evoluciones obtenidas con los tamaños 70 – 80 y 80 – 100 mesh, son idénticas, por lo que se concluye que a dichos tamaños de partícula, no existen limitaciones difusivas. El diámetro de partícula con que se comercializa la resina WA30 es de 20 – 40 mesh, que es el que presenta la menor velocidad de intercambio. Esto nos permite concluir que los efectos difusivos internos son significativos para el tamaño de partícula original. Sin embargo, utilizar tamaños de partícula menores a 20 – 40 mesh en un reactor de lecho fijo implica aumentar la pérdida de carga. Por otra parte, se puede ver que en todos los casos la concentración de equilibrio fue la misma, independiente del diámetro de partícula.

Se determinaron las velocidades iniciales de intercambio para cada uno de los casos mostrados en la Figura 6, resultando que para el tamaño original de las partículas (20 – 40 mesh) la velocidad inicial de adsorción fue de $367,22 \text{ mgNO}_3^-/\text{g}_{\text{resina}}\cdot\text{h}$, mientras que en el caso de las partículas de menor tamaño (partículas 70 – 80 y 80 – 100 mesh) esta velocidad inicial se incrementó a un valor cuatro veces superior, siendo $1516,3 \text{ mgNO}_3^-/\text{g}_{\text{resina}}\cdot\text{h}$.

8.2.2. Efecto de la temperatura.

En la Figura 8 se muestran los resultados obtenidos al modificar la temperatura en el rango entre 8°C y 42°C. Las velocidades iniciales varían claramente en función de la temperatura del agua. Cuando la temperatura es 8 °C, la velocidad inicial observada fue de $182,3 \text{ mgNO}_3^-/\text{g}_{\text{resina}}\cdot\text{h}$, y cuando la temperatura se aumentó a 15 y 27 °C las velocidades se incrementaron a 333,7 y 367,5 $\text{mgNO}_3^-/\text{g}_{\text{resina}}\cdot\text{h}$ respectivamente. Esto se debe a que al aumentar la temperatura, aumenta la velocidad de difusión de los iones nitrato a través de los poros de la resina [15]; o también podría ser atribuido al agrandamiento de los poros y/o a la activación de la superficie del adsorbente [16]. Sin embargo, a diferencia de lo observado en las experiencias con nitritos (Capítulo III), al aumentar aún más la temperatura, a 42°C, la velocidad de adsorción de nitratos continuó aumentando a $402,6 \text{ mgNO}_3^-/\text{g}_{\text{resina}}\cdot\text{h}$. Se observa además que a 8 °C, 15 °C y 27 °C, la concentración de equilibrio es prácticamente la misma, mientras que cuando la temperatura es 42 °C, la concentración de equilibrio es ligeramente mayor. Esto se debe a la disminución de la solubilidad del CO_2 en agua con el

incremento de la temperatura. Cuanto menor es la cantidad de gas disuelto, mayor es el pH de la solución resultante y cuanto mayor es el pH, menor es la capacidad de intercambio de la resina [15][22].

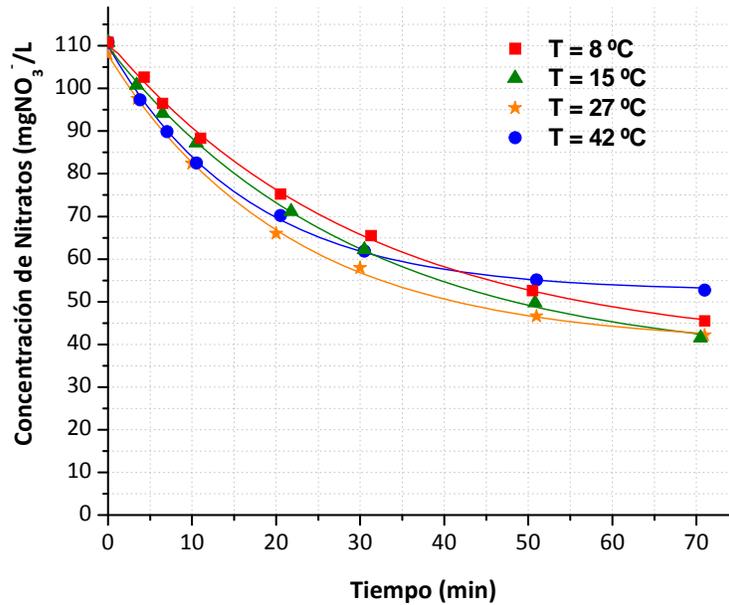


Figura 8: Evolución de la concentración de nitratos en el tiempo para distintas temperaturas.

8.2.3. Efecto de los iones competidores.

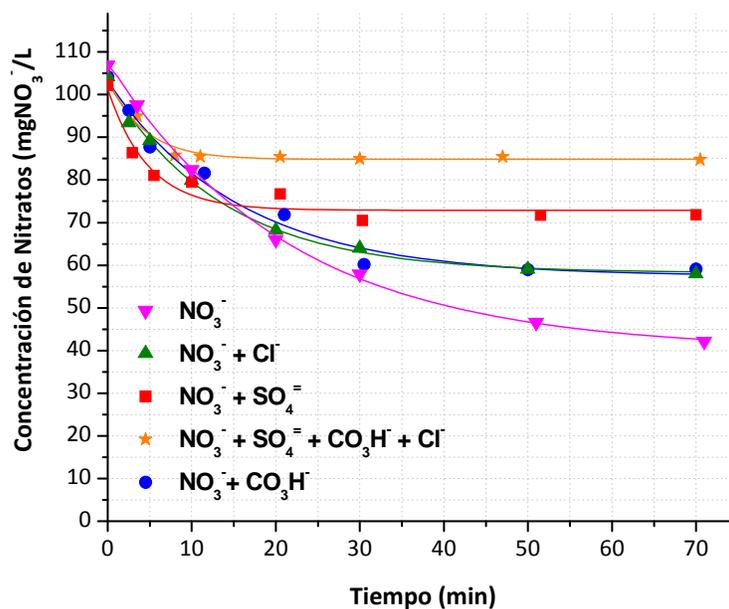


Figura 9: Evolución de la concentración de nitratos en el tiempo con distintos iones competidores.

Otra variable estudiada fue el efecto que provocan los iones competidores en la velocidad de intercambio. En la Figura 9 se muestran los resultados obtenidos. Se observa que las curvas en las que los iones competidores son bicarbonato y cloruro en forma individual, se encuentran prácticamente superpuestas entre sí. Además, estas dos curvas de desaparición de nitratos se encuentran muy cercanas a la obtenida cuando no hay iones competidores. Las velocidades iniciales de intercambio en el caso en que los iones competidores fueron cloruro y bicarbonato fueron de $365,4 \text{ mgNO}_3^-/\text{g}_{\text{resina}}\cdot\text{h}$ y $344,23$ respectivamente, mientras que cuando no había presentes iones competidores, la velocidad observada fue de $367,22$. Por otro lado, se puede ver que la relación concentración final/concentración inicial, que se alcanza aproximadamente a los 70 minutos de iniciado el intercambio, fue de $0,56$ en el caso en que hay presentes cloruros o bicarbonatos, mientras que cuando no se encuentran presentes iones competidores esta relación disminuyó a $0,39$. Esto implica que cuando hay presentes iones Cl^- o CO_3H^- un 56% de los nitratos no se intercambian en la resina, mientras que cuando estos no se encuentran presentes solo un 39% no se adsorbe. Otro aspecto importante, es que en todos los casos, a ese tiempo la concentración está prácticamente estabilizada, indicando que se ha alcanzado el equilibrio de adsorción.

Algo diferente se observa en la curva en la que los iones competidores son los sulfatos. Al principio, se observa una velocidad de desaparición de nitratos muy alta, de aproximadamente $658,27 \text{ mgNO}_3^-/\text{g}_{\text{resina}}\cdot\text{h}$, pero luego de transcurridos 15 minutos, la relación concentración de equilibrio/concentración inicial se estabiliza en un valor de $0,70$, que es algo superior al observado en los casos anteriores. Este comportamiento resulta consistente con el observado en las curvas de quiebre representadas en la Figura 6.

Finalmente, cuando están presentes todos los iones, la velocidad inicial de intercambio es un valor intermedio entre la máxima registrada cuando hay presentes sulfatos, y la observada cuando hay presentes cloruros o bicarbonatos, resultando ser $491,38 \text{ mgNO}_3^-/\text{g}_{\text{resina}}\cdot\text{h}$. Por otra parte, la relación concentración de equilibrio/concentración inicial aumenta a $0,82$. Se puede concluir de este modo que la velocidad de intercambio iónico de

nitratos se ve favorecida por la presencia de iones sulfato fundamentalmente, aunque la concentración de equilibrio alcanzada por el sistema se ve fuertemente desfavorecida por la presencia de iones competidores como sulfatos, bicarbonatos y cloruros.

8.2.4. Determinación de parámetros cinéticos.

Con el objetivo de determinar los parámetros cinéticos característicos de los fenómenos de intercambio iónico, se propusieron los modelos más comúnmente utilizados en la bibliografía [15-20], que son los de pseudo primer y segundo orden. Las ecuaciones fueron presentadas y desarrolladas en el Capítulo III. Se realizaron dos series de experiencias, variando sistemáticamente la concentración inicial de nitratos y la masa de resina catalítica Pd(2%)-Cu(0,5%)/WA30 utilizada. Los resultados se muestran en las Figuras 10 y 11. En línea llena se muestran los resultados de las simulaciones realizadas con los parámetros obtenidos (Tabla 8) utilizando el software SCIENTIST v 2.01. En la Figura 10 se modeló utilizando parámetros de pseudo segundo orden y en la Figura 11 utilizando parámetros de pseudo primer orden.

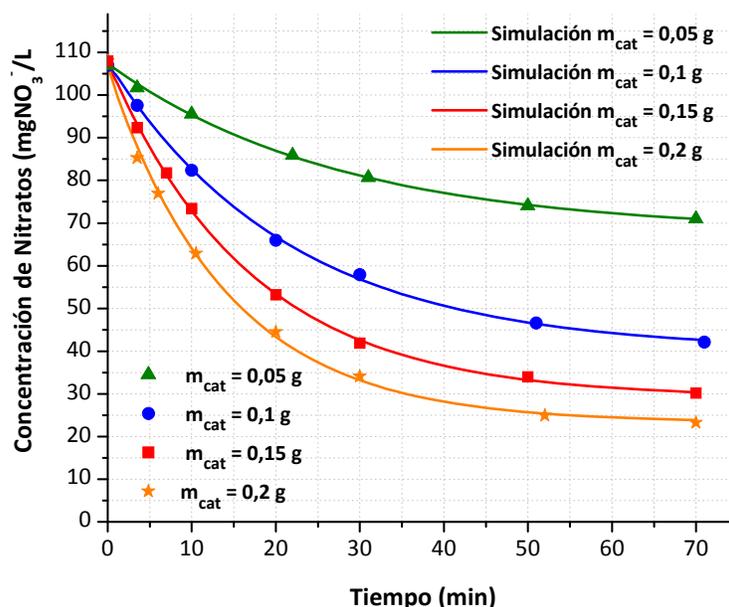


Figura 10: Evolución de la concentración de nitratos para distintas masas de resina. Simulación realizada con SCIENTIST v 2.01. utilizando el modelo de pseudo segundo orden.

En la Tabla 8 se resumen los parámetros cinéticos obtenidos y el coeficiente de correlación r^2 , para los ajustes de los datos con los modelos de pseudo-primer y segundo orden. Se observa que ambos modelos ajustan relativamente bien la cinética de intercambio. El efecto de las concentraciones iniciales fue ajustado más precisamente por el modelo de pseudo-primer orden, mientras que cuando se varió la masa de resina catalítica el mejor ajuste fue logrado con el modelo de pseudo-segundo orden.

Se puede concluir de este modo, que tanto el modelo de pseudo-primer orden como el de pseudo-segundo orden pueden ser utilizados para modelar un sistema de intercambio de nitratos utilizando una resina catalítica Pd(2%)-Cu(0,5%)/WA30, debido a que ambos presentan valores de r^2 cercanos a uno.

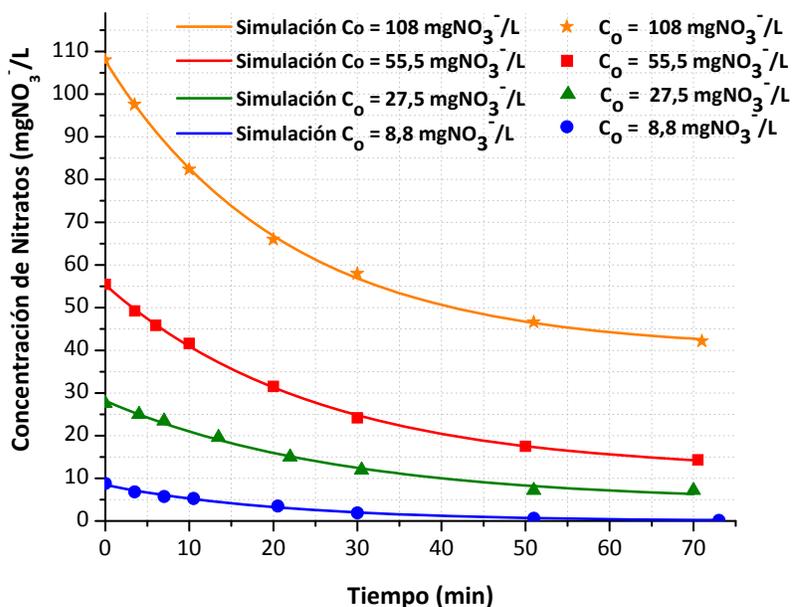


Figura 11: Evolución de la concentración de NO_3^- para diferentes concentraciones iniciales. Simulación realizada con SCIENTIST v 2.01. utilizando el modelo de pseudo primer orden.

C_0 (mgNO ₂ ⁻ /L)	Pseudo-Primer Orden		Pseudo-Segundo Orden	
	k_1	r^2	k_2	r^2
108	0,0523	0,9965	2,19E-4	0,9967
55,5	0,0509	0,9956	2,68E-4	0,9939
27,5	0,0479	0,999	2,61E-4	0,9245

8,8	0,0553	0,9915	2,37E-3	0,9923
Masa de Resina (g)				
0,20	0,0732	0,9966	8,01E-4	0,9984
0,15	0,0610	0,9991	4,15E-4	0,9952
0,10	0,0520	0,9962	2,03E-4	0,9928
0,05	0,0486	0,9879	1,35E-4	0,9935

Tabla 8: Parámetros cinéticos de diferentes modelos para la adsorción de nitratos a diferentes concentraciones iniciales y masas de resina en Pd(2%)-Cu(0,5%)/WA30.

8.3. Isotermas de adsorción.

Las ecuaciones de Langmuir [21] y Freundlich [22] son las más comúnmente utilizadas para describir el equilibrio de adsorción en procesos de intercambio iónico. Ambos modelos fueron descritos detalladamente en el Capítulo III.

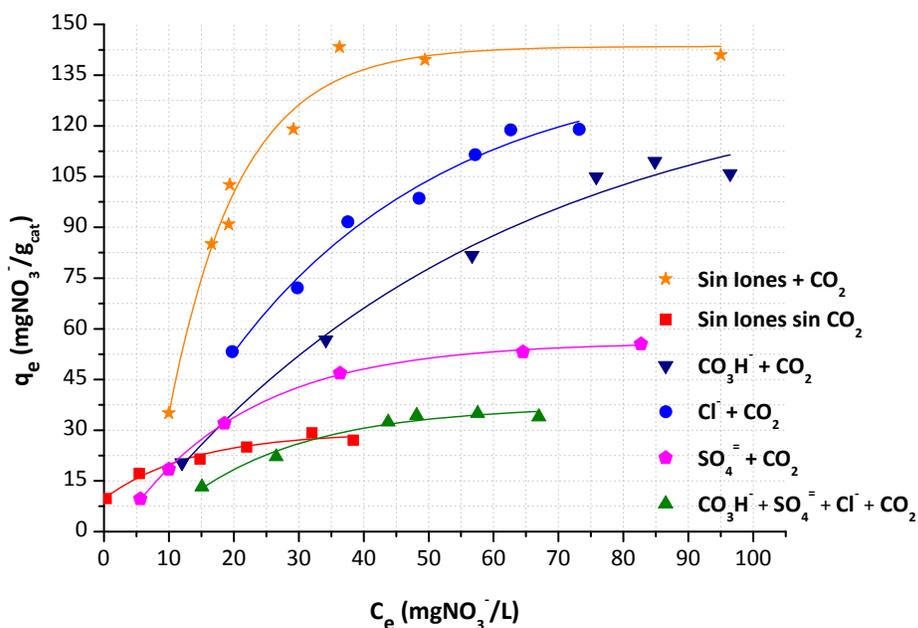


Figura 12: Isotermas de adsorción resina catalítica Pd(2%)-Cu(0,5%)/WA30 para nitratos con y sin iones competidores.

Se determinaron experimentalmente las isotermas de adsorción de nitratos con el objetivo de cuantificar el efecto de los iones competidores en la capacidad de adsorción de la resina catalítica. En la Figura 12 se muestran las isotermas de adsorción de nitratos en

presencia de diferentes iones competidores, en una solución saturada con CO_2 a temperatura ambiente, presión atmosférica utilizando una resina catalítica Pd(2%)-Cu(0,5%)/WA30. Estas condiciones son muy similares a las condiciones en que se realiza la reducción catalítica. Las Figuras 13 a 15 muestran las gráficas linealizadas, y en la Tabla 9 se presentan las constantes obtenidas a través de los modelos de Langmuir (Ec. 12 y Ec. 13, Capítulo III) y Freundlich (Ec. 15, Capítulo III).

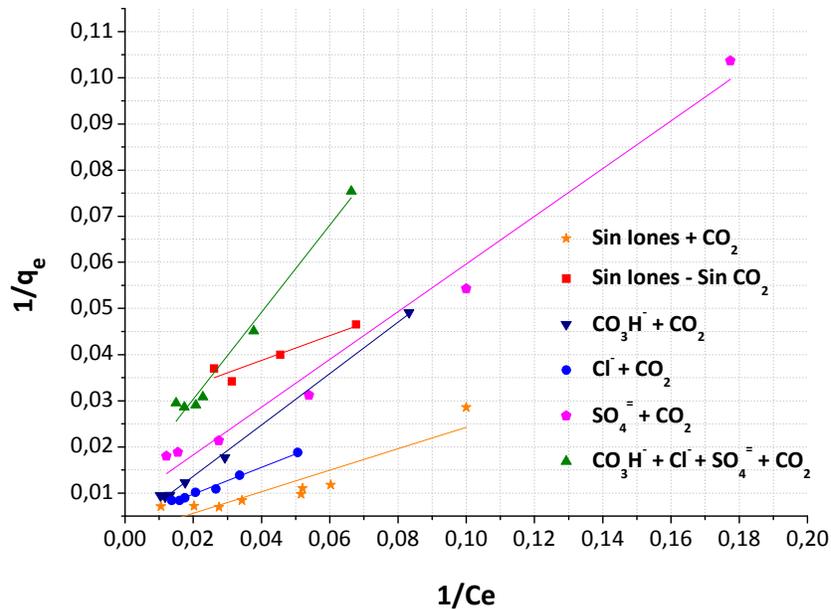


Figura 13: Isoterma de Langmuir linealizada (Ec. 13-Cap. III) para adsorción de nitratos con y sin presencia de iones competidores.

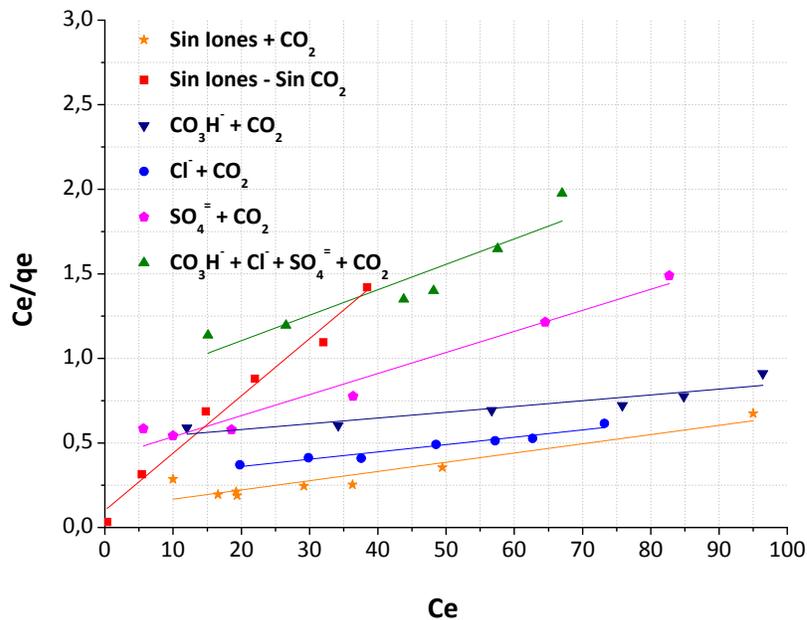


Figura 14: Isoterma de Langmuir linealizada (Ec. 12-Cap. III) para adsorción de nitratos con y sin presencia de iones competidores.

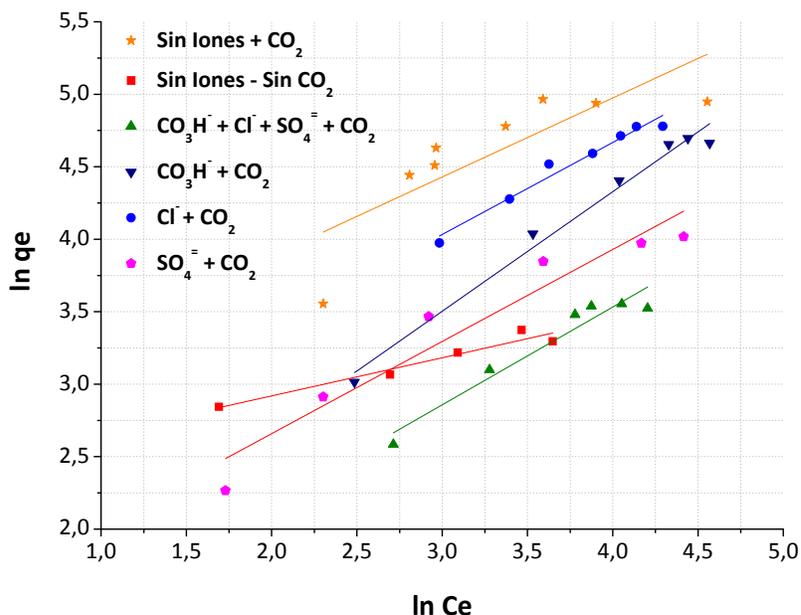


Figura 15: Isoterma de Freundlich linealizada (Ec. 15Cap. III) para adsorción de nitratos con y sin presencia de iones competidores.

	Langmuir (Ec. 13)			Langmuir (Ec. 12)			Freundlich (Ec. 15)		
	q_0	b	r^2	q_0	b	r^2	n	k_f	r^2
Sin Iones - Con CO ₂	1052,63	0,0041	0,806	183,49	0,0480	0,859	1,836	16,372	0,624
Sin Iones - Sin CO ₂	35,70	0,1044	0,840	29,53	0,3339	0,976	3,807	10,958	0,929
Bicarbonatos - Con CO ₂	398,41	0,0045	0,997	292,40	0,0066	0,821	1,213	2,798	0,978
Cloruros - Con CO ₂	252,53	0,0136	0,986	230,41	0,0158	0,943	1,572	8,360	0,962
Sulfatos - Con CO ₂	126,10	0,0153	0,980	80,26	0,0302	0,960	1,575	4,011	0,913
Todos los Iones - Con CO ₂	87,18	0,0122	0,977	66,45	0,0187	0,826	1,483	2,304	0,919

Tabla 9: Constantes de Langmuir (Ec. 12 y 13-Cap.III) y de Freundlich (Ec. 15Cap.III).

Se observa que el modelo de isoterma de Langmuir (Ec. 13) ajusta en forma satisfactoria los datos experimentales obtenidos ya que los valores de r^2 son mayores que los obtenidos en las regresiones del modelo de Freundlich, y por otro lado, los valores de q_0

determinados son consistentes con el comportamiento observado en las experiencias de cinética de intercambio y curvas de quiebre, en lo referente a la competencia de los demás iones.

El parámetro de Langmuir (q_0) permite determinar que la mayor capacidad de intercambio de la resina catalítica Pd(2%)-Cu(0,5%)/WA30 se da cuando no hay presentes iones competidores y se mantiene la solución saturada en CO₂ (pH = 3,89). El valor de q_e observado es de 16,96 meq/g. Se puede observar además, que cuando la solución no se encuentra saturada en CO₂, es decir que el pH se mantiene en un valor de 5,72, la capacidad de intercambio disminuye a 0,57 meq/g lo que permite concluir, que a mayor pH, menor capacidad de intercambio.

Los parámetros obtenidos y mostrados en la Tabla 9, muestran que la capacidad de intercambio de nitratos de la resina catalítica es mayor cuando los iones competidores son bicarbonatos respecto de los cloruros. Estas capacidades (q_0) son 6,42 meq/g y 4,07 meq/g, respectivamente. Por otro lado, la tabla muestra que el ion competidor que provoca mayor disminución de la capacidad de intercambio es el ion sulfato, que disminuye el valor de q_0 a 2,03 meq/g. Finalmente, cuando cloruros, sulfatos y bicarbonatos se encuentran en simultáneo compitiendo por los sitios de intercambio con los iones nitrato, se observa que la capacidad de la resina (de intercambiar nitratos) disminuye a 1,40 meq/g. Estos resultados son consistentes con lo observado en las experiencias de curvas de quiebre y cinética de intercambio, excepto en el comportamiento de bicarbonatos y cloruros, ya que en dichas experiencias, estos iones mostraron similitudes en su competencia con los nitratos por los sitios de intercambio de la resina.

De esta manera se concluye que el comportamiento de la resina catalítica Pd(2%)-Cu(0,5%)/WA30 puede ser descrito satisfactoriamente únicamente a través del modelo de Langmuir. Esto se debe a que las resinas presentan una distribución homogénea de sitios de intercambio, que pueden considerarse idénticos y la adsorción se produce en monocapa. Finalmente se concluye, al igual que se concluyó en las experiencias de *breakthrough* y cinética de intercambio, que el ion competidor que mayores alteraciones provoca en la

capacidad de intercambio es el ion sulfato.

9. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.

9.1. Microscopia óptica.

En el Capítulo III se demostró que el Pd se deposita sobre resinas en forma de *egg shell*. Debido a la técnica utilizada en la preparación de los catalizadores bimetálicos, denominada de reacción superficial, tanto el Cu como el In se depositan en forma selectiva sobre la superficie del Pd metálico. De este modo, en principio ambos metales se encuentran formando una capa que recubre exteriormente a la esfera de resina.

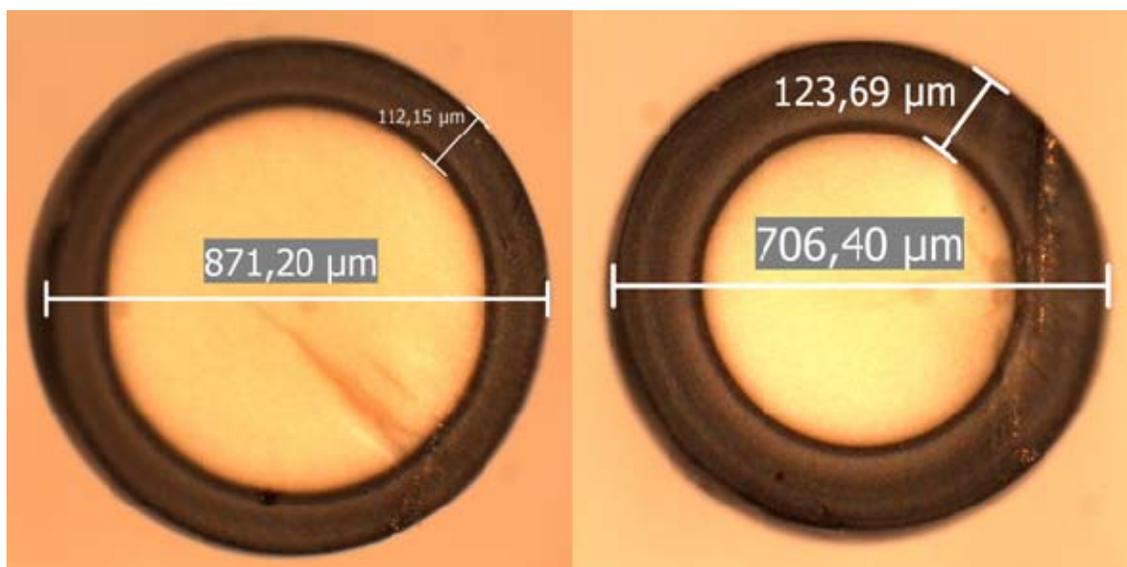


Figura 16: Cortes transversales de resina catalítica Pd(2%)-Cu(0,5%)/WA30 fresca de distintos diámetros de partícula.

En la Figura 16 se muestran los cortes transversales de dos esferas de resina catalítica Pd-Cu/WA30 fresca. En los dos casos se observa claramente que la deposición del Pd se efectúa realmente en forma de *“egg shell”*. Sin embargo, no se puede determinar por medio de estas observaciones la presencia de Cu. Es importante remarcar la homogeneidad del color oscuro, que estaría indicando que la concentración de paladio es aproximadamente constante en toda la *“corteza”*. Esto implica que el agregado de Cu no afecta la distribución

radial del Pd sobre la partícula. También se observa un corte abrupto en la deposición, es decir, que no se aprecian con ésta técnica disminuciones paulatinas en la concentración de Pd. Finalmente, se puede remarcar que los espesores de la capa formada por el Pd son similares a los observados en los catalizadores monometálicos, del orden de los 115 a 125 micrones.

En la Figura 17 se muestran los cortes transversales de resina Pd-Cu/WA30 usada en reacción de reducción de nitratos. Se observa que la corteza exterior de Pd presenta un aspecto diferente, ya que en la parte superficial el color oscuro es de mayor intensidad mientras que radialmente hacia el interior de la partícula dicho color resulta más claro. Esto indica que el Pd migra hacia el exterior de la partícula. Por otra parte, se observa que el centro de la partícula presenta un color rojizo, posiblemente como consecuencia de la presencia de Cu. Sin embargo, esto no puede ser asegurado por medio de esta técnica. Finalmente se ve que el cambio de color oscuro a claro no es tan abrupto como en el catalizador fresco, sino que es más gradual, indicando que hay una variación de la concentración de Pd en forma radial.

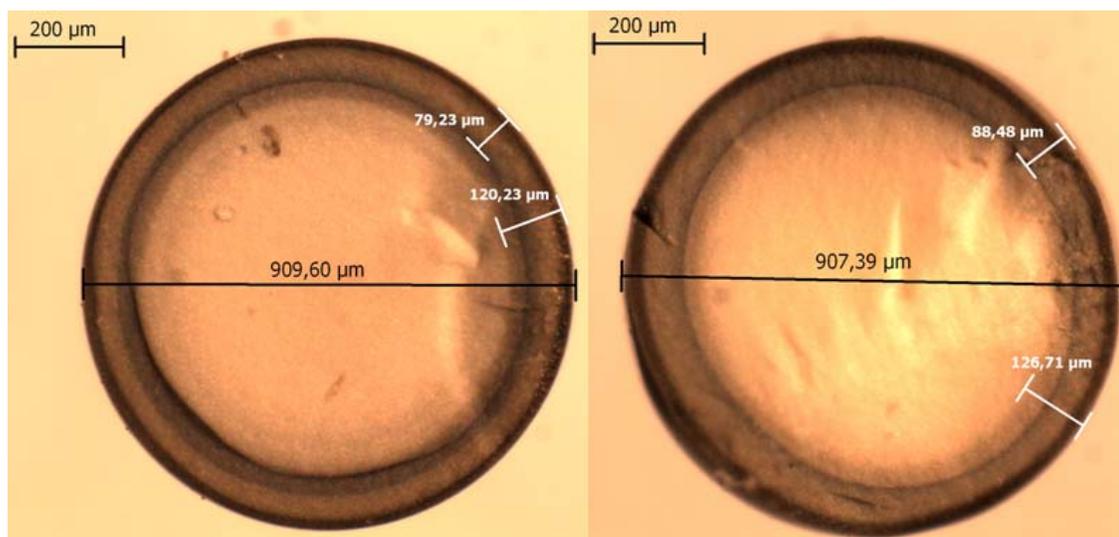


Figura 17: Cortes transversales de resina catalítica Pd(2%)-Cu(0,5%)/WA30 usada en reacción.

En la Figura 18 se muestran cortes transversales de resina Pd-In/WA30 fresca (A) y

usada en reacción de reducción de nitratos (B). El comportamiento de este catalizador es diferente al de Pd-Cu, ya que no se observan diferencias apreciables entre la resina fresca y usada. La zona donde se encuentra depositado el Pd es homogénea tanto en el catalizador fresco como en el usado, y no se observa por ésta técnica migración del Pd ni presencia de Indio.

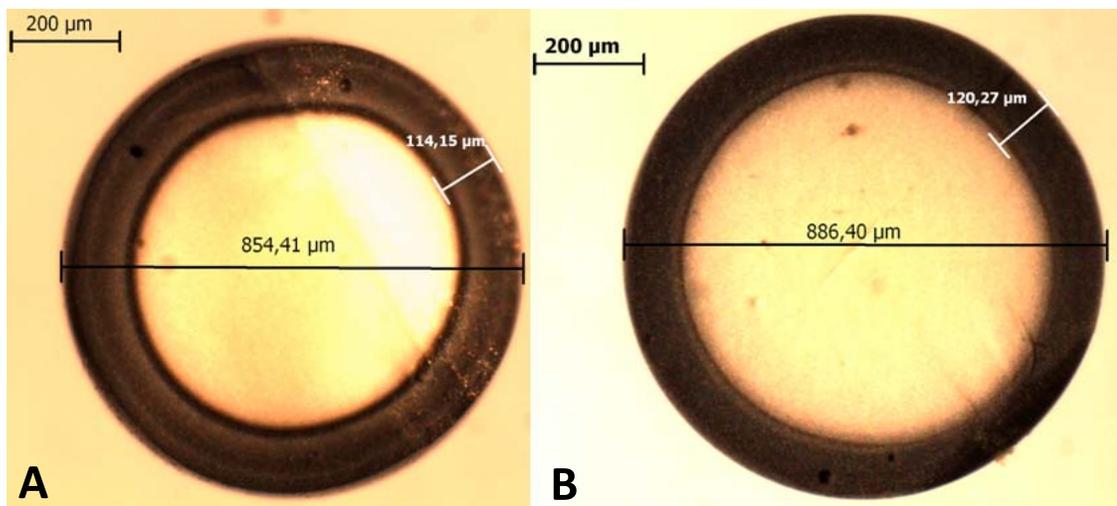


Figura 18: Cortes transversales de resina catalítica Pd(2%)-In(0,5%)/WA30. A – Fresca
B – Usada en reacción.

9.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM) - Análisis químico elemental por Rayos X de sonda de electrones (EPMA).

Por medio de esta técnica se determinaron las concentraciones relativas de Pd, Cu e In en cada punto de la resina catalítica. Es importante remarcar que con esta técnica se obtienen resultados de cantidades relativas de un dado elemento a otro. Las mediciones se efectuaron en catalizadores saturados en iones cloruro (que son detectados por esta técnica) para, de este modo, poder referir a este elemento la concentración de Pd, aún en el caso en que no se detecten el Cu o el In. La suposición más importante que se realiza es que como la resina se encuentra saturada en iones cloruro, los mismos se encuentran distribuidos uniformemente en la resina. Por lo tanto, los resultados del porcentaje de Pd mostrados en

las Figuras 19 y 20, son relativos a la concentración de iones cloruro adsorbidos en la resina.

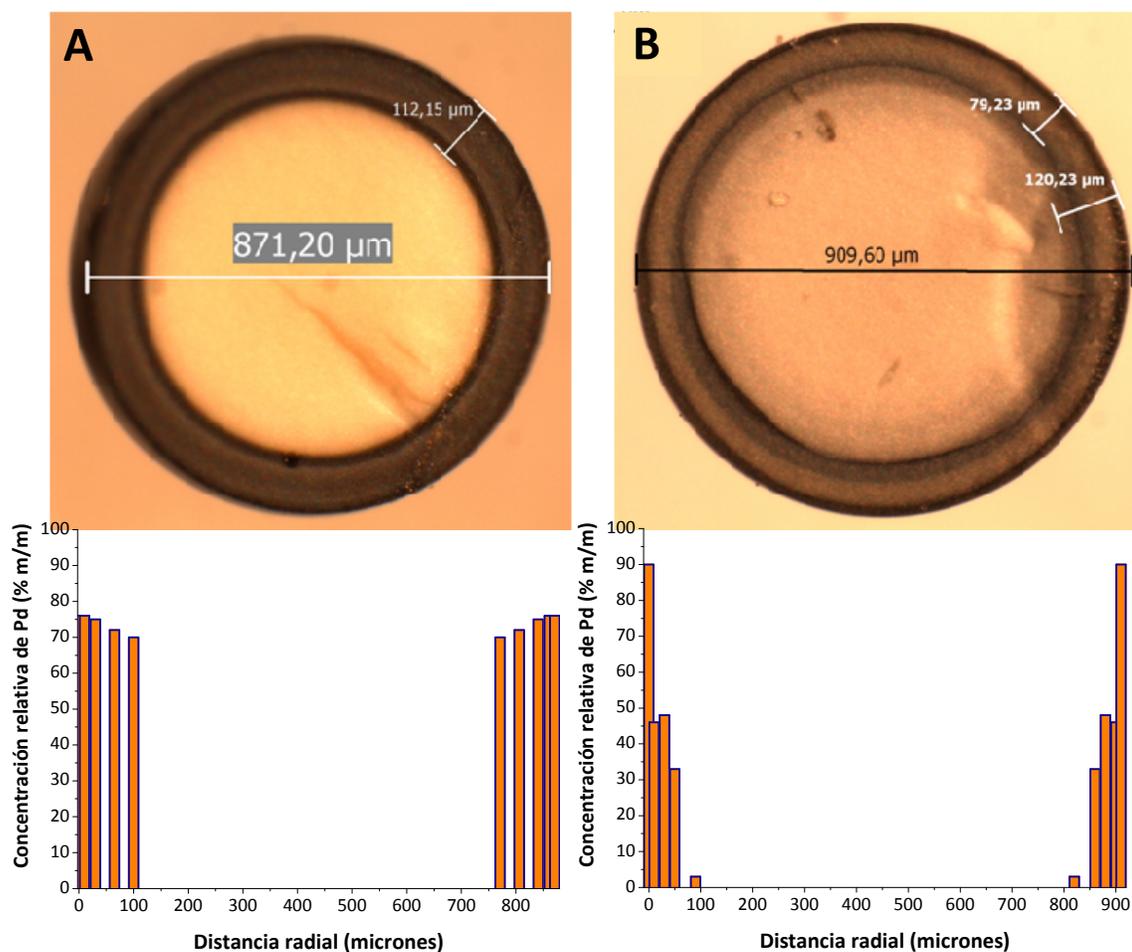


Figura 19: Distribución radial de Pd en resina catalítica Pd(2%)-Cu(0,5%)/WA30 a través de la técnica de análisis químico elemental por Rayos X de sonda de electrones (EPMA).

A: Pd-Cu/WA30 Fresca. B: Pd-Cu/WA30 usada en reacción.

Por medio de esta técnica de caracterización, los elementos Cu e In no fueron detectados, posiblemente debido a su baja concentración respecto a los iones cloruro. Se observa que los resultados de distribución de Pd se correlacionan perfectamente con lo observado a través de microscopía óptica. En el caso del catalizador Pd-Cu fresco, se observa que el contenido de Pd disminuye levemente (de 76 % a 70 %) y luego, a partir de los 110 micrones no se observa Pd. Esto nos permite afirmar que la zona oscura observada en las imágenes obtenidas en el microscopio óptico es, efectivamente Pd⁰.

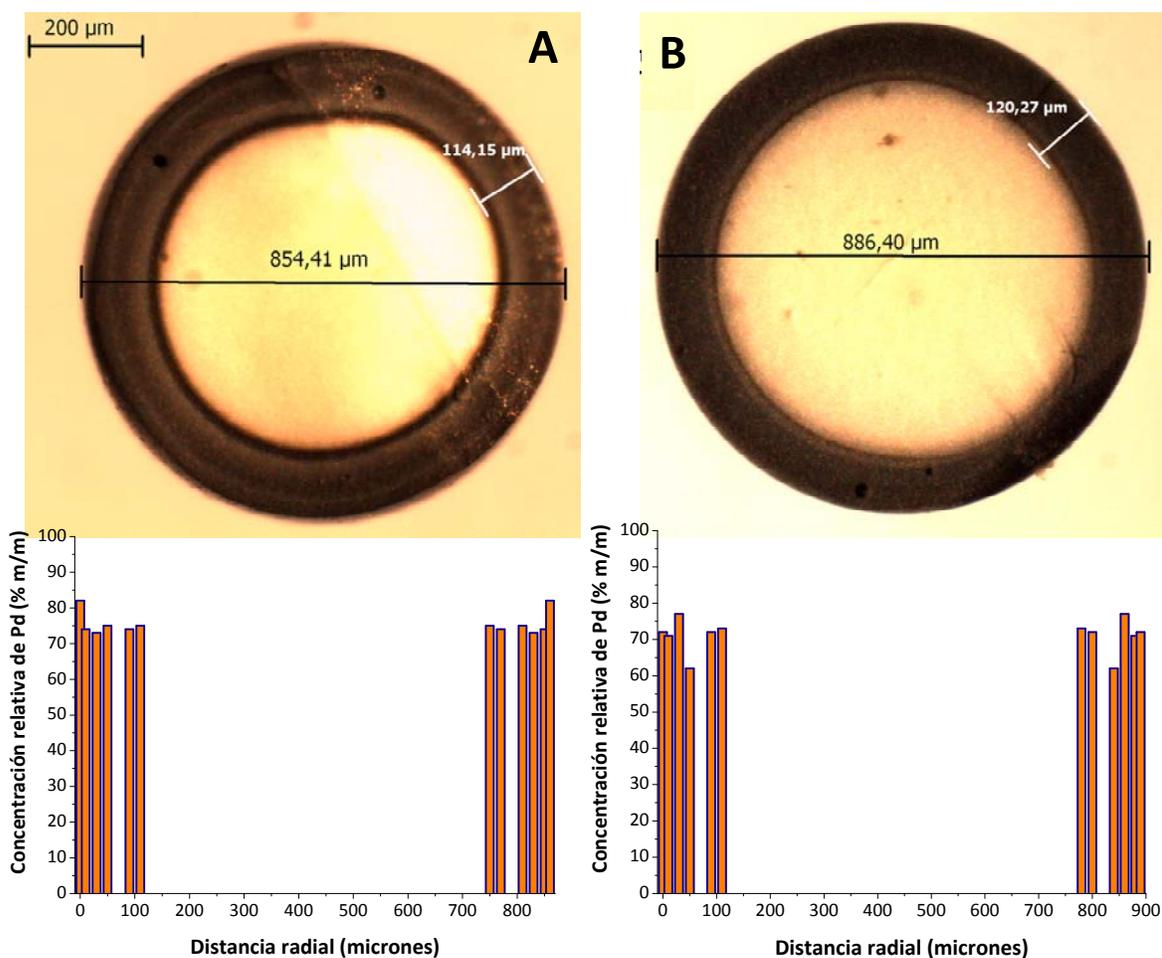


Figura 20: Distribución radial de Pd en resina catalítica Pd(2%)-In(0,5%)/WA30 a través de la técnica de análisis químico elemental por Rayos X de sonda de electrones (EPMA). A: Pd-In/WA30 Fresca. B: Pd-In/WA30 usada en reacción.

Por otra parte, los resultados de EPMA de la resina Pd-Cu usada en reacción, muestran que la concentración de Pd en la superficie externa es del 90 %, la cual es mayor a la observada en la resina fresca. Esto significa que efectivamente, existe una migración del paladio desde la zona interna de la resina catalítica hacia la superficie exterior. Luego, a los 20 micrones (medidos desde la superficie hacia el centro de la resina), la concentración de Pd disminuye a valores apenas superiores a 40 %, mientras que a los 90 micrones, la concentración de metal desciende al 3 %. Estos resultados se correlacionan nuevamente, con los observados en microscopía óptica, y permiten explicar el motivo por el cual se observan

zonas de diferente coloración.

En catalizadores de Pd-In, tal como fue observado por microscopía óptica, los resultados de EPMA muestran que no hay prácticamente variación en la concentración de Pd en forma radial entre el catalizador fresco y usado, lo que permite concluir que en este tipo de catalizadores, la migración del metal es menor a la observada en los catalizadores de Pd-Cu.

Los resultados de microscopía óptica y EPMA permiten concluir que durante la reacción, existe una migración de las partículas metálicas de Pd desde el interior hacia la superficie de la resina catalítica en catalizadores bimetálicos Pd-Cu, mientras que en sus análogos de Pd-In este fenómeno no ocurre o sucede más lentamente. Sin embargo, estas técnicas no permiten definir si se produjo algún cambio en el tamaño de las partículas de paladio.

El catalizador de Pd-Cu fue analizado por SEM, antes y después de la reacción. Las Figuras 21 A y B muestran las micrografías de la superficie de la resina catalítica fresca y luego de ser utilizada en reacción. Se aprecia ambos catalizadores presenta un tamaño de partículas similar. Estos análisis indican que no existen modificaciones importantes en la morfología de la resina catalítica al ser usada en reacción.

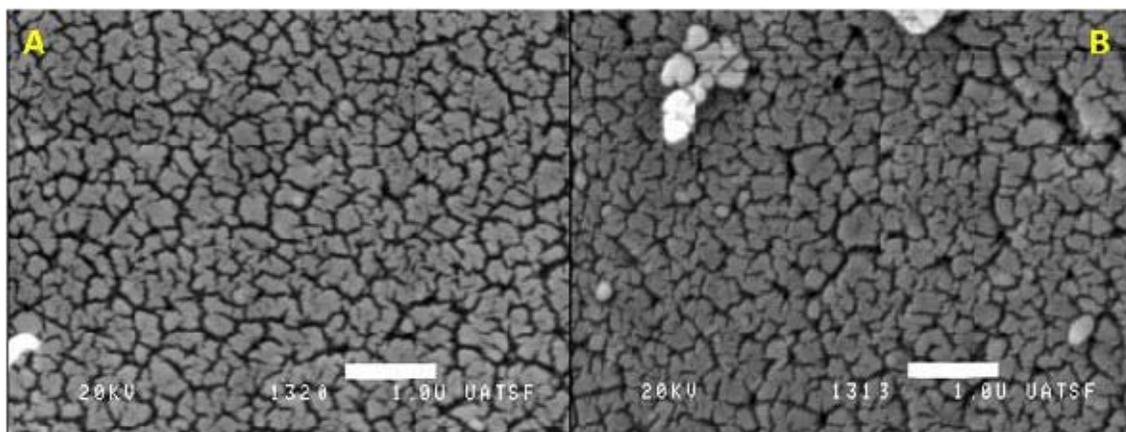


Figura 21: Micrografías por SEM de resina catalítica Pd(2%)-Cu(0,5%)/WA30 A:Fresca y B: Usada en reacción.

9.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Se determinó la distribución de tamaño de partículas mediante la técnica de microscopía electrónica de transmisión. Muestras de catalizador fresco y usado fueron observadas sin realizarle ningún pre-tratamiento. En la Figura 22 se muestran las micrografías del catalizador fresco. Se distinguen pequeñas partículas metálicas aisladas. En la Figura 23 se presentan los resultados obtenidos del recuento de las muestras. La media aritmética, el promedio volumen área y el promedio volumen peso fueron de: 5,20, 6,21 y 6,77 nm respectivamente [23].

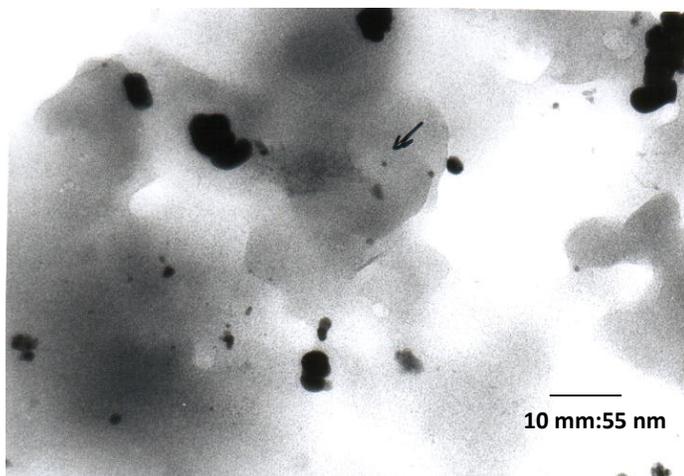


Figura 22: Micrografías por TEM de resina catalítica Pd(2%)-Cu(0,5%)/WA30 Fresca.

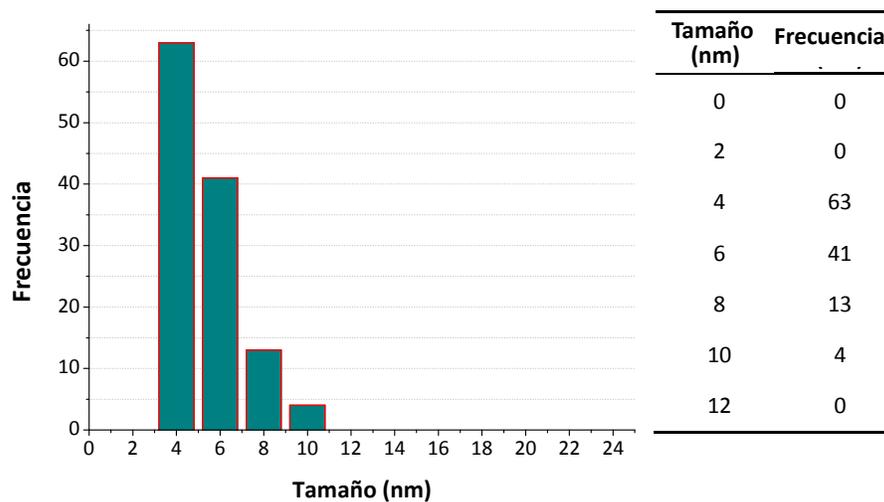


Figura 23: Distribución de tamaño de partícula para catalizador Pd-Cu/WA30 Fresco.

En la Figura 24 se observan las micrografías del catalizador usado en reacción. Al igual que en el catalizador fresco, se distinguen pequeñas partículas metálicas aisladas. En la Figura 25 se encuentran los resultados obtenidos del recuento de las muestras. La media aritmética, el promedio volumen área y el promedio volumen peso fueron de: 7,49, 9,90 y 10,80 nm respectivamente.

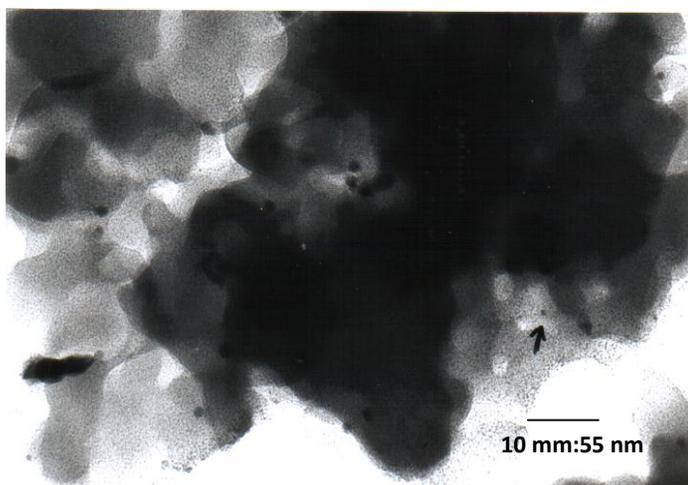


Figura 24: Micrografías por TEM de resina catalítica Pd(2%)-Cu(0,5%)/WA30 usada en reacción .

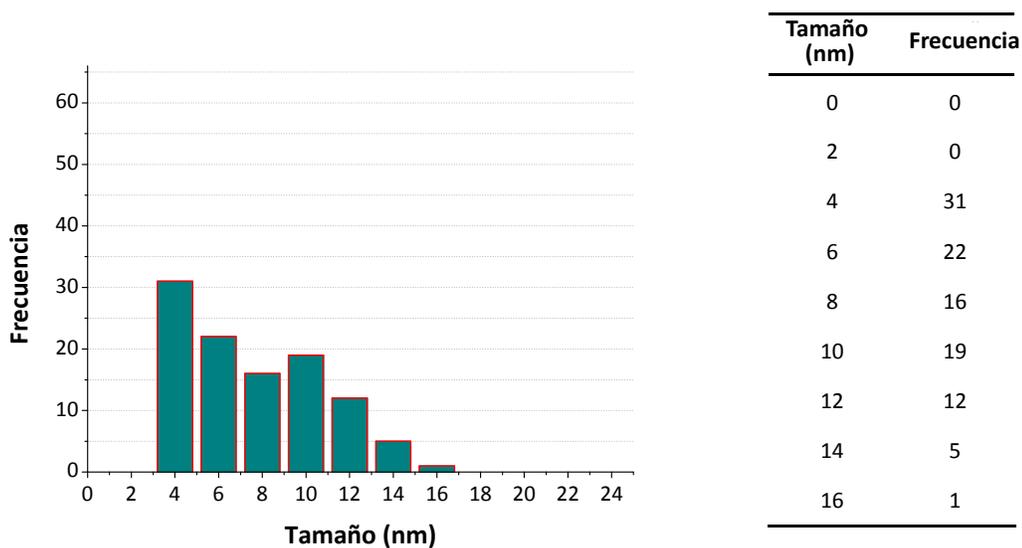


Figura 25: Distribución de tamaño de partícula para catalizador Pd-Cu/WA30 Usado.

Por medio de esta técnica se determinó en forma concluyente que el tamaño de las

partículas metálicas aumenta luego de que el catalizador es sometido a reacción. Sin embargo, es muy importante destacar que este aumento de tamaño, no se ve reflejado en la desactivación del mismo.

9.4. Quimisorción de monóxido de carbono.

Para determinar si los cristales de Pd sufren sinterización y aumentan su tamaño, se realizaron análisis de quimisorción de monóxido de carbono, en las muestras de catalizador Pd(2%)-Cu(0,5%)/WA30 y Pd(2%)-In(0,5%) fresco y usado en reacción. En los catalizadores bimetálicos, la formación de aleaciones, o la segregación de los metales también conduce a un cambio en la quimisorción de CO.

La dispersión metálica de los catalizadores frescos Pd-Cu/WA30 y Pd-In/WA30 fueron de 15,4 % y de 3,2 % respectivamente. Como referencia, se remarca que el catalizador monometálico Pd(2%)/WA30 fresco tiene una dispersión de 43 %. Esto claramente indica que existe una interacción entre los dos metales que componen el catalizador, dado que los análisis de TEM muestran partículas de tamaño relativamente pequeño. Luego de ser sometidos a reacción, la dispersión metálica de los mismos disminuyó a 13,2 % el de Pd-Cu y a 1,0 % el de Pd-In. Esta disminución en la dispersión indica que ocurrió la sinterización del metal. Por otra parte, teniendo en cuenta los resultados de actividad y estabilidad discutidos más arriba, se puede concluir que aunque el paladio presente en los catalizadores Pd(2%)-Cu(0,5%)/WA30 o Pd(2%)-In(0,5%) sinterice durante la reacción, esto no se refleja en la actividad y selectividad a N₂, lo que sugiere que la etapa controlante de la velocidad de reacción no involucra a los sitios totales de Pd existentes en el catalizador.

9.5. Difracción de rayos X (DRX).

Por último, se realizaron análisis por difracción de rayos X a los catalizadores Pd-Cu/WA30 fresco y usado, Pd/WA30 fresco y resina WA30. Los resultados se muestran en la Figura 26. Se observa a 40,1° el pico característico del Pd⁰ (PDF 46-1043, 40,1°), que se ve muy claramente en todos los catalizadores, tanto frescos como usados. El pico ancho que

aparece a bajo ángulo es característico de la resina. La intensidad relativa de los picos correspondientes al Pd^0 respecto del pico ancho de bajo ángulo, es mayor en el caso del catalizador Pd-Cu/WA30 usado. Esto indica que los cristales de Pd^0 en este catalizador son más grandes, lo que significa que hubo sinterización durante la reacción. Sin embargo, es de notar que en el catalizador usado, se encuentra presente una gran cantidad de Pd^0 . Esto permite afirmar que el mismo no se oxida significativamente durante la reacción y por lo tanto el catalizador mantiene buena actividad. También se observa el pico característico del PdO , tanto en los catalizadores frescos como en el usado, con una intensidad similar en todos los casos. Esto indica que tanto en el catalizador fresco como en el usado, hay un porcentaje aproximadamente constante de óxido de paladio, el cual es inactivo en esta reacción. Finalmente, se observa en el catalizador Pd-Cu/WA30 usado un pico de moderada intensidad a 36° correspondiente al CuO , mientras que en el catalizador fresco esta señal no se observa. Esto implica que durante el transcurso de la reacción el Cu^0 se oxida parcialmente, corroborando de este modo el mecanismo propuesto por *Epron et al.* [101]. Estos resultados permiten concluir además que el cobre se encuentra totalmente reducido al inicio de la reacción, y por lo tanto la señal del CuO no se observa.

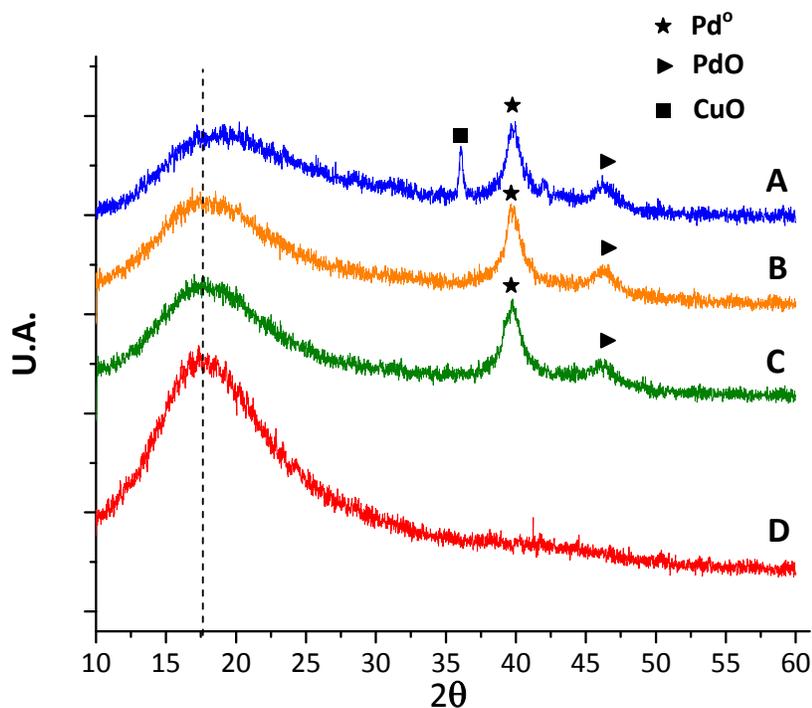


Figura 26: Perfiles de DRX para catalizadores Pd(2%)-Cu(0,5%)/WA30. A: Usado, B Fresco C: Pd(2%)/WA30, D: Resina WA30.

Conclusiones

Durante el proceso de Intercambio + Reacción tanto el flujo de hidrógeno, como el gradiente de pH a lo largo del lecho catalítico, son las variables que más impactan en la conversión de nitratos y la selectividad a N₂, independientemente de si están presentes o no iones competidores.

La performance del catalizador Pd(2%)-Cu(0,5%)/WA30 **fresco** en el proceso denominado **Intercambio + Reacción** no fue muy buena ya que solo regeneró el **36,8 %** en 63 horas. Sin embargo cuando se utilizó este catalizador en el proceso IRR y luego en el IR la cantidad de nitratos adsorbidos en la resina que eliminó durante el proceso de regeneración fue de **75,42 %** en 63 horas.

Utilizando el catalizador Pd(2%)-In(0,5%) **fresco** en el proceso **Intercambio + Reacción** se logró eliminar el **100 %** de los iones nitrato adsorbidos en la resina catalítica en 60 horas. Sin embargo, cuando el tiempo de regeneración fue de **24 horas**, la cantidad de nitratos eliminada fue casi del **92 %**. Esto resulta muy bueno desde el punto de vista de la aplicación del proceso a una escala mayor. Este proceso presenta la ventaja de que permite purificar aguas contaminadas con nitratos, sin contaminar el agua tratada con amonio, aún en presencia de iones competidores como ocurre en el agua natural, transformando absolutamente todos los iones nitrato en la etapa de regeneración con H₂. Se concluye además, que los iones competidores no afectan el proceso de regeneración.

El proceso denominado de **Intercambio – Reacción – Regeneración** para purificación de aguas contaminadas con nitratos utilizando un catalizador Pd-Cu/WA30 mostró resultados excelentes, ya que permite eliminar el **100 %** los iones nitratos presentes en el agua, sin generar elevadas concentraciones de amonio, siendo en todos los casos menor a 0,5 mg/L. La presencia de iones competidores no provoca efecto en las etapas de regeneración. El tiempo de regeneración fue de 63 horas. Sin embargo, cuando el tiempo de regeneración fue

de **28 horas**, la cantidad de nitratos eliminada fue aproximadamente del **86 %** lo que resulta muy bueno desde el punto de vista de la aplicación del proceso a una escala mayor. La ventaja de este proceso respecto al denominado Intercambio – Regeneración radica en que la cantidad de agua tratada antes de ser necesaria la etapa de regeneración es mayor.

Cuando el catalizador utilizado en el proceso **Intercambio – Reacción – Regeneración** fue Pd-In/WA30, se observó que la conversión fue mayor a la observada con el catalizador Pd-Cu/WA30, aunque la selectividad a N_2 fue menor. La cantidad de amonio generada durante este proceso fue de $7,5 \text{ mgNH}_4^+/\text{L}$ por lo que se concluyó que este catalizador no es apto para ser utilizado en este proceso para potabilizar aguas contaminadas con nitratos.

Se pudo comprobar que el catalizador Pd-Cu/WA30 muestra una conversión neta (en presencia de iones competidores), de 21 % en la primera parte de la reacción y de 30 % cuando la resina se satura. Los mejores resultados de conversión y selectividad se obtuvieron cuando el agente acidificante fue el CO_2 ya que presenta comportamiento *buffer*, y esto permite regular el pH tanto fuera como dentro de los poros de la resina, mejorando así el comportamiento catalítico.

La cantidad de iones nitrato eliminados por reacción química a idénticas condiciones de caudal de agua e hidrógeno disminuye notablemente cuando en la alimentación hay presentes iones competidores. También, se observó que en la experiencia realizada utilizando una alimentación con iones competidores, presenta una selectividad a N_2 algo menor. Estos resultados se explican en función de la adsorción competitiva de los diferentes iones presentes en la solución.

En resumen, se puede afirmar que el proceso denominado Intercambio – Regeneración presentó una excelente performance cuando el catalizador utilizado fue Pd-In/WA30 mientras que en el proceso de Intercambio – Reacción – Regeneración, el catalizador que mejores resultados mostró fue el Pd-Cu/WA30. Ambos procesos pueden ser utilizados en la potabilización de aguas contaminadas con nitratos extraídas de pozo, para consumo humano.

La caracterización de la resina de intercambio, permitió concluir que el comportamiento de la resina catalítica Pd(2%)-Cu(0,5%)/WA30 puede ser descrito satisfactoriamente por el modelo de la isoterma de Langmuir. Esto se debe a que las resinas presentan una distribución homogénea de sitios de intercambio, y la adsorción se produce en monocapa. Se concluye además, al igual que se concluyó en las experiencias de *breakthrough* y cinética de intercambio, que el ion competidor que mayores alteraciones provoca en la capacidad de intercambio es el ion sulfato.

La caracterización del catalizador fresco y usado a través de técnicas de microscopía óptica, quimisorción de CO, SEM, EPMA, TEM y DRX permitió determinar que, en el catalizador fresco, el paladio se deposita en forma de *egg shell* con una concentración relativamente uniforme. Se pudo determinar además que luego de la reacción, el Pd se sinteriza, y migra hacia la superficie del soporte catalítico. No se detectó por ninguna de estas técnicas el comportamiento del Cu.

Bibliografía

- [1] A. Roveda, A. Benedetti, F. Pinna, G.S. Inorganica. *Chimica Acta*, 349 (2003) 203.
- [2] D. Gašparovičová, M. Králik, M. Hronec, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 64 (1999) 502.
- [3] D. Gašparovičová, M. Králik, M. Hronec, Z. Vallušá, H. Vínek, B. Corain. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 264 (2007) 93.

- [4] C. Neyertz, F.A. Marchesini, A. Boix, E. Miró, C.A. Querini; *Appl. Catal. A: General*, 372 (2010) 40.
- [5] AR P20100104639. G. Mendow, C. Grosso, C. Querini. Un proceso de purificación de aguas contaminadas con oxoaniones de nitrógeno. (2010).
- [6] Standard methods for the examination of water and wastewater, Edición 2003.
- [7] M. Berthelot, *Repert. Chim. Appl.* 282 (1859) 47.
- [8] F. Epron, F. Gauthard, C. Pinéda, J. Barbier. *Journal of Catalysis*, 198 (2001) 309.
- [9] S. Hörold, K. Vörlop, T. Tacke, M. Sell. *Catal. Today*, 17 (1993) 21.
- [10] A. Pintar, J. Batista. *J. Hazard. Mater.*, 149 (2007) 387.
- [11] U. Prüsse, M. Hähnlein, J. Daum, K.D. Vorlop. *Catal. Today*, 55 (2000) 79.
- [12] A. Garron, F. Epron. *Water Res.*, 39 (2005) 3073.
- [13] The World's Water 2000-2001. Pacific Institute.
- [14] Y.S. Ho. *J. Hazard. Mater.*, 136 (2006) 681.
- [15] M. Chabani, A. Amrane, A. Bensmaili. *Desalination*, 206 (2007) 560.
- [16] C. Namasivayam, R.T. Yamuna. *Chemosphere*, 30 (1995) 561.
- [17] N. Bektas, B.A. Agim, S. Kara. *J. Hazard. Mater. B.*, 112 (2004) 115.
- [18] M. Chabani, A. Amrane, A. Bensmaili. *Chem. Eng. J.*, 125 (2006) 111.
- [19] K.U. Ahamad, M. Jawed. *Desalination*, 251 (2010) 137.
- [20] Y.S. Ho, G. McKay. *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 76 (1998) 1.
- [21] S. Lagergren. *Handl. Band*, 24 (1898) 1.
- [22] H. Freundlich. *Methuen and Co., Ltd.* (1926).
- [23] C. Amorim, M. A. Keane; *J. Coll. Interf. Sci.* 322 (2008) 196.

CAPITULO VI

Aplicaciones: Planta Piloto



Capítulo VI

Aplicaciones: Planta Piloto

A decorative graphic consisting of two wavy lines, one dark blue and one light grey, curving across the page.

Introducción

Los estudios presentados en esta tesis doctoral conducen a la conveniencia de explorar al menos, dos líneas de trabajo.

Por un lado, se debe trabajar en la optimización del catalizador, ya que si bien los resultados obtenidos tanto en eliminación de nitratos como de nitritos fueron muy buenos, es necesario explorar otros soportes (resinas aniónicas macroporosas de otras marcas, o con diferentes capacidades de intercambio, selectividad a nitratos, etc.), diferentes duplas metálicas (Pt-Sn, Pd-Sn, Pt-Cu, Pt-In) y fundamental y centralmente, menores porcentajes de metal. También se hace necesaria la realización de experiencias de larga duración para evaluar la posible desactivación, sus causas y la metodología de regeneración, particularmente al usar agua cruda.

Por otra parte, se plantea un objetivo central de estudiar los aspectos de aplicabilidad final de la tecnología en estudio. El equipamiento utilizado será una **planta piloto**, con un reactor construido de acrílico para poder observar en forma detallada el comportamiento

fluidodinámico del sistema. Se realizarán experiencias utilizando agua sintética conteniendo los iones que se encuentran con mayor frecuencia en aguas subterráneas contaminadas con nitratos o nitritos, como ser cloruros, bicarbonatos y sulfatos. Posteriormente se evaluará la performance del sistema utilizando agua contaminada directamente extraída de pozo. Los catalizadores que se evaluarán en primera instancia serán los que mostraron mejor performance como el de **Pd(2%)-In(0,5%)/WA30** para eliminación catalítica de nitratos y **Pd(2%)/WA30** en eliminación de nitritos, ambos utilizando el proceso desarrollado en esta tesis doctoral denominado **Intercambio – Regeneración**.

Este proceso ha sido recientemente patentado por este grupo de investigación, en base a resultados de laboratorio. En esta nueva etapa del estudio, se pondrá el énfasis en implementar la tecnología a escala piloto, lo que permitirá realizar ensayos aplicados y básicos, de manera de mejorar el diseño del proceso, y verificar aspectos relacionados con la estabilidad y regenerabilidad usando agua de pozo.

A continuación se muestran imágenes y se presentan resultados de dos experiencias realizadas en este equipo piloto.

1. PROCESO INTERCAMBIO – REGENERACIÓN EN EQUIPO PILOTO PARA ELIMINACIÓN DE NITRITOS.

Se realizaron experiencias en un reactor de lecho fijo a escala piloto, con el objetivo de verificar los resultados obtenidos en laboratorio, en un reactor de mayor escala. La cantidad de resina catalítica Pd(2%)/WA30 utilizada fue de 500 mL, el caudal de saturación de la resina fue de 270 mL/min (en estas condiciones la saturación se lleva a cabo en lecho fluidizado). El agua tratada se preparó utilizando agua de red a la que se le adicionaron deliberadamente iones nitritos, cloruros, sulfatos y bicarbonatos. Las concentraciones de los mismos fueron: $[\text{NO}_2^-] = 81,76 \text{ mg/L}$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 103 \text{ mg/L}$, $[\text{Cl}^-] = 37 \text{ mg/L}$, $[\text{CO}_3\text{H}^-] = 210 \text{ mg/L}$. La alimentación ingresó al reactor saturada en CO_2 . Para ello se utilizó el sistema mostrado en la Figura 1.



Figura 1: Saturador de CO_2 . El agua contaminada con nitratos o nitritos circula hacia abajo y el CO_2 es burbujeado por la parte inferior.

El saturador de CO_2 se encuentra conectado al tanque de alimentación de agua por medio de vasos comunicantes. La parte inferior, es el saturador propiamente dicho, ya que el flujo de agua a través del mismo es descendente mientras que el CO_2 gaseoso ingresa por la parte inferior del sistema. El tiempo de residencia mínimo del agua en el saturador es de 3 minutos para un caudal de agua de 500 mL/min. De esta manera se logra que el pH de salida del mismo sea aproximadamente 5,4, lo que asegura que el agua se encuentra saturada. El sistema de saturación fue diseñado utilizando las curvas mostradas en la Figura 2, obtenidas en laboratorio con agua de similares características a la utilizada en las experiencias. Los

ensayos se realizaron por triplicado.

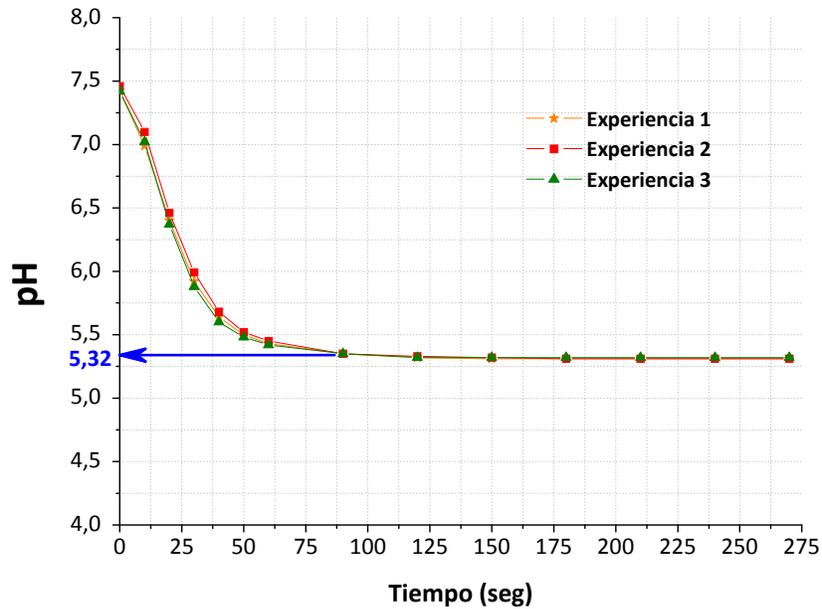


Figura 2: Curva pH vs. Tiempo para determinación del tiempo de residencia del saturador de CO₂

En las Figuras 3 a 5 se muestran imágenes del reactor, separador gas-líquido, y el equipo completo. El tanque intermedio de almacenamiento de agua, tiene una capacidad de 500 litros. El funcionamiento del equipo aplicado a una situación real consiste en bombear el **agua extraída de pozo** al tanque intermedio de almacenamiento. Dicho tanque, está conectado al saturador de CO₂ que asegura que el agua ingrese al sistema de purificación propiamente dicho a pH 5,4. Todo este sistema fue construido en PVC.

El agua saturada en CO₂ es impulsada por medio de una bomba peristáltica, que asegura un caudal de agua constante de ingreso a la columna de tratamiento. El reactor fue construido de acrílico, posee un diámetro interno de 54 mm y una longitud de 110 mm. Las bridas de entrada y salida fueron construidas de acero inoxidable de manera de evitar roturas o pérdidas causadas por el peso de las mangueras. A la salida del reactor, se encuentra situado el separador gas-líquido (solo es necesario en el caso en que se purifica agua a través del proceso Intercambio – Reacción – Regeneración) que está construido de

acero inoxidable. El agua es colectada en baldes de 20 Litros, donde se toman las muestras para determinar las concentraciones de iones deseadas.



Figura 3: Equipo móvil de purificación de agua contaminada con nitratos o nitritos NT-1.

El tanque intermedio de almacenamiento cuenta con una válvula esférica a la salida, que permite quitar el saturador de CO_2 aún, en el caso en que el tanque se encuentre lleno. El tanque y el saturador, se encuentran conectados entre sí a través de una conexión de rosca doble que permite quitar el saturador en forma rápida y sencilla, permitiendo de este modo, operar el equipo sin acondicionar el agua con CO_2 .

En la Figura 4 se muestra el equipo en operación (Intercambio). El lecho catalítico se encuentra fluidizado, dado las altas velocidades de ingreso al reactor. En la parte inferior se observa el difusor de hidrógeno, utilizado en la etapa de regeneración, o en el proceso Intercambio – Reacción – Regeneración. En esta Figura, también se observa el cuadro de

válvulas que permite regular los caudales de los gases que ingresan tanto al saturador como al reactor.



Figura 4: Reactor de acrílico y separador gas-líquido construido en acero inoxidable.

Finalmente en la Figura 5 se muestra el separador gas – líquido. A través del mismo se encuentra conectado el sistema de venteo de H_2 .



Figura 5: Separador gas-líquido.

Durante la experiencia se purificaron 40 litros de agua contaminada con nitritos que fueron colectados en dos recipientes de 20 litros y cada uno presentó la composición iónica mostrada en la Tabla 1.

Ion	Concentración (mg/L) – 1 ^{eros} 20 L	Concentración (mg/L) – 2 ^{dos} 20 L
Nitritos	0,09	10,8
Sulfatos	0	2,2
Bicarbonatos	175	190
Cloruros	204	70

Tabla 1: Concentración de iones sulfatos, nitritos, cloruros y bicarbonatos en el agua purificada durante la etapa de Intercambio.

Los resultados obtenidos en la etapa de Intercambio muestran que los primeros 20 Litros de agua tratada se encuentran dentro de los valores especificados por las normas nacionales e internacionales de calidad de agua. Por otra parte, los segundos 20 Litros

muestran un contenido de nitritos superior a lo que exigen las normas de calidad. Se concluye que en estas condiciones, se pueden tratar 40 volúmenes de agua, que a priori es un valor relativamente bajo. Esto se debe a que la resina catalítica fue previamente tratada con una solución de 20 g/L de NaCl comercial, con el objetivo de saturarla en cloruros. Se pudo detectar luego, que dicha solución contenía sulfatos, bicarbonatos y yoduros. De esta manera, al inicio de la etapa de intercambio, la resina catalítica ya contenía una cantidad de sitios de intercambio ocupados, por lo que la capacidad de retención de nitritos disminuyó considerablemente respecto a los valores obtenidos en laboratorio.

Una vez finalizada la etapa de intercambio se procede a la regeneración del lecho catalítico. Para ello se hace circular H_2 a un caudal de 35 mL/min durante 20 horas.

Finalizada esta etapa, se procede a la elución del lecho catalítico con una solución de 20 g/L de cloruro de sodio. En esta etapa se determinaron las concentraciones de nitrito, sulfato, amonio y bicarbonato en la solución de elución a la salida del reactor, con el fin de determinar el volumen óptimo de solución a utilizar en esta etapa. Las curvas de elución se muestran en la Figura 6.

Se observa que la concentración de nitritos durante la elución es indetectable, por lo que se deduce de este modo que el 100 % de los nitritos presentes en el lecho catalítico son eliminados durante el transcurso de la regeneración con H_2 . Este resultado permite concluir que el proceso desarrollado y evaluado en laboratorio presenta un comportamiento similar en una escala mayor, lo que desde el punto de vista de su aplicabilidad es excelente.

En la Figura 6 se observa además, que al inicio de la elución, la concentración de salida de bicarbonatos es de 2250 mg/L aproximadamente. Esta concentración disminuye continuamente hasta estabilizarse en un valor de 50 mg/L. Esto se debe a que la concentración de bicarbonatos presentes en la solución de NaCl es igual a este valor. Por otra parte, la concentración de amonio, que se encuentra en un valor inicial de 325 mg/L, disminuye rápidamente a valores cercanos a cero, cuando el volumen de NaCl circulado es aproximadamente 2,5 L.

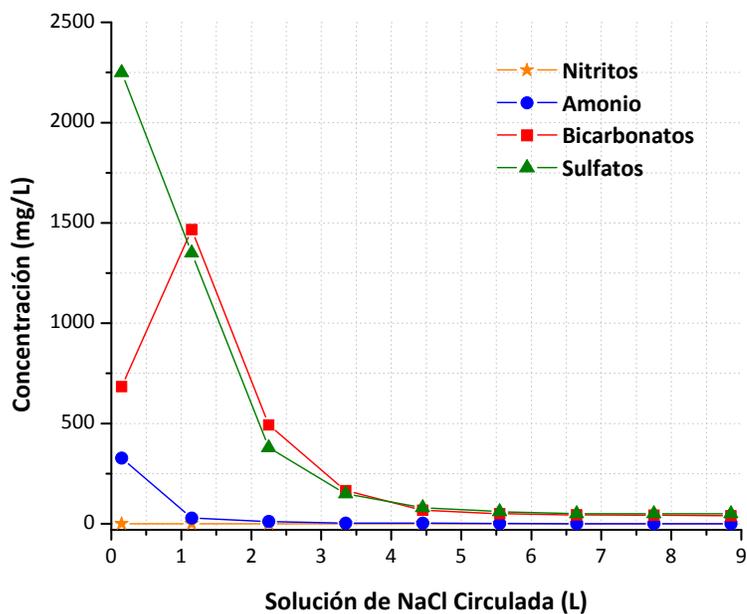


Figura 6: Curva de elución de nitritos, amonio, bicarbonatos y sulfatos, utilizando solución de 20 g/L de NaCl.

Los iones sulfato presentan un comportamiento algo diferente durante la elución, ya que se observa un máximo, próximo al inicio de la elución y luego una disminución continua de la concentración hasta estabilizarse en un valor cercano a 40 mg/L que es la concentración presente en la solución de elución.

Finalmente, se puede concluir que cuando fueron circulados aproximadamente 4,5 L de solución de NaCl 20 g/L, las concentraciones de los iones sulfato y bicarbonato se encuentran en equilibrio con la solución de alimentación mientras que nitritos y amonio fueron eliminados por completo. De esta manera, luego de circulado este volumen de solución de elución, la resina catalítica se encuentra disponible para un nuevo ciclo de Intercambio – Regeneración.

La concentración de iones del total de solución de elución se muestra en la Tabla 2.

Ión	Concentración (mg/L)
Amonio	8,11
Nitritos	0
Cloruros	20000
Sulfatos	544
Bicarbonatos	90

Tabla 2: Concentración de iones en la solución de elución. Volumen eluído: 9 Lts.

De lo observado en la Tabla 2 se puede concluir que el impacto ambiental del efluente generado por este proceso resulta prácticamente nulo dado que las concentraciones de los iones nocivos (amonio y nitritos) son muy bajas. Sin embargo, el volumen de efluente generado es aún significativo, ya que representa casi la cuarta parte del agua tratada, y por lo tanto es un parámetro a optimizar en el futuro.

2. PROCESO INTERCAMBIO – REGENERACIÓN EN EQUIPO PILOTO PARA ELIMINACIÓN DE NITRATOS.

Se realizó una experiencia de eliminación de nitratos a escala piloto utilizando el proceso desarrollado en esta tesis doctoral denominado Intercambio – Regeneración. La cantidad de resina catalítica Pd(2%)-In(0,5%)/WA30 utilizada fue de 320 mL, el caudal de saturación de la resina fue de 260 mL/min. En estas condiciones la saturación se lleva a cabo en lecho fluidizado. El agua tratada se preparó utilizando agua de red a la que se le adicionaron iones nitratos, cloruros, sulfatos y bicarbonatos. Las concentraciones de los mismos fueron: $[\text{NO}_3^-] = 98,9 \text{ mg/L}$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 114 \text{ mg/L}$, $[\text{Cl}^-] = 131,5 \text{ mg/L}$, $[\text{CO}_3\text{H}^-] = 200 \text{ mgCaCO}_3/\text{L}$. La alimentación ingresó al reactor saturada en CO_2 con un pH de 5,4.

Durante la etapa de Intercambio, se tomaron muestras cada 10 Litros de agua tratada y se determinaron las concentraciones de todos los iones presentes. En la Figura 7 se muestra la evolución de los diferentes iones durante el transcurso de la etapa de Intercambio. El pH del agua tratada a la salida del reactor fue de 5,75.

Se observa que la concentración de nitratos aumenta lentamente, sin mostrar en ningún momento concentraciones superiores a 50 mg/L, que es el valor permitido en agua potable. También se determinó que la concentración de sulfatos durante el transcurso de la etapa de intercambio fue indetectable, mostrando que la resina presenta mayor selectividad a este anión que al resto de los iones presentes, incluso a los nitratos. Respecto a los iones cloruro, se ve claramente un aumento gradual durante la etapa de intercambio. Esto se debe a que cloruros adsorbidos sobre los sitios de la resina, son intercambiados por iones sulfato, bicarbonato o nitratos. Finalmente, el comportamiento más llamativo es el de los iones bicarbonato. La alimentación presenta una concentración de 200 mg/L mientras que al inicio de la etapa de intercambio la concentración de salida es de 450 mg/L. Este incremento en la concentración de bicarbonatos se debe a que el agua se encuentra saturada en CO_2 , lo que provoca una generación de iones bicarbonato. Es importante remarcar que no se detectó amonio y nitritos durante la etapa de intercambio, lo que confirma que no se produce reducción de nitratos durante esta etapa.

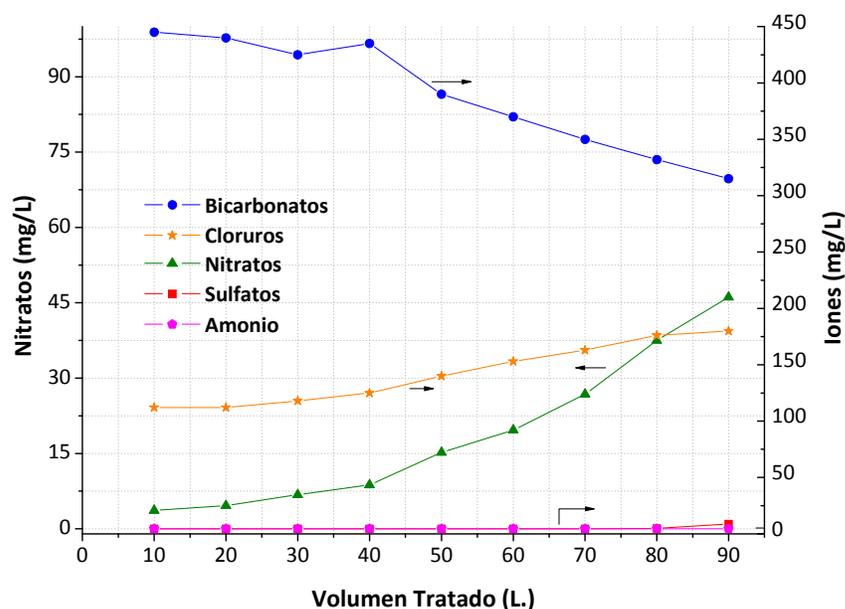


Figura 7: Evolución de iones durante la etapa de Intercambio en el proceso IR utilizando 320 mL de resina catalítica Pd(2%)-In(0,5%)/WA30.

En la Tabla 3 se muestra la concentración de nitratos, sulfatos, bicarbonatos, cloruros, amonio y nitritos en los 90 litros de agua tratada y los valores máximos permitidos por las

normas nacionales de calidad de agua potable para consumo humano.

Se observa que todos los valores se encuentran dentro de lo especificado por la norma. Además, la concentración de nitratos es baja (16,02 mg/L), por lo que, se puede tratar un volumen de agua algo mayor a 90 Litros. De este modo se concluye que utilizando este tipo de resinas, se pueden tratar más de **280 volúmenes**, es decir, que por cada metro cúbico de resina catalítica se podrán procesar más de 280 m³ de agua contaminada, de composición similar a la utilizada en la experiencia.

Ion	Concentración del Agua Tratada (mg/L)	Concentración Permitida en agua Potable (mg/L)
Nitrato	16,02	45
Sulfato	0,02	200
Cloruro	139,3	250
Amonio	0	0,5
Nitrito	0	0,1
Bicarbonato	396,7	400

Tabla 3: Concentración de iones en el *pool* de 90 Litros de agua tratada por Intercambio Iónico.

Una vez finalizada la etapa de intercambio se procede a la regeneración del lecho catalítico. Para ello se hace circular H₂ a un caudal de 35 mL/min. durante 48 horas. Finalizada esta etapa, se procede a la elución del lecho con una solución de 20 g/L de cloruro de sodio. Las curvas de elución se muestran en la Figura 8.

En la Figura 8 se observa que la concentración de nitratos a la salida del reactor es indetectable, lo que permite concluir que el 100 % de los iones nitratos presentes en el lecho catalítico al inicio de la regeneración con H₂ son transformados en N₂ y amonio. Por lo tanto, se puede afirmar que el comportamiento del proceso denominado IR, para potabilización de aguas contaminadas con nitratos, utilizando un catalizador Pd(2%)-In(0,5%)/WA30 es

aplicable a escalas mayores dado que no hay diferencias significativas con los resultados obtenidos en laboratorio. Esto resulta excepcional desde el punto de vista tecnológico, dado que este proceso presenta una performance ampliamente superior a los resultados publicados en la bibliografía, y quedó demostrado que puede ser utilizado para purificación de grandes volúmenes obteniéndose agua de excelente calidad, que cumple con las normas nacionales e internacionales.

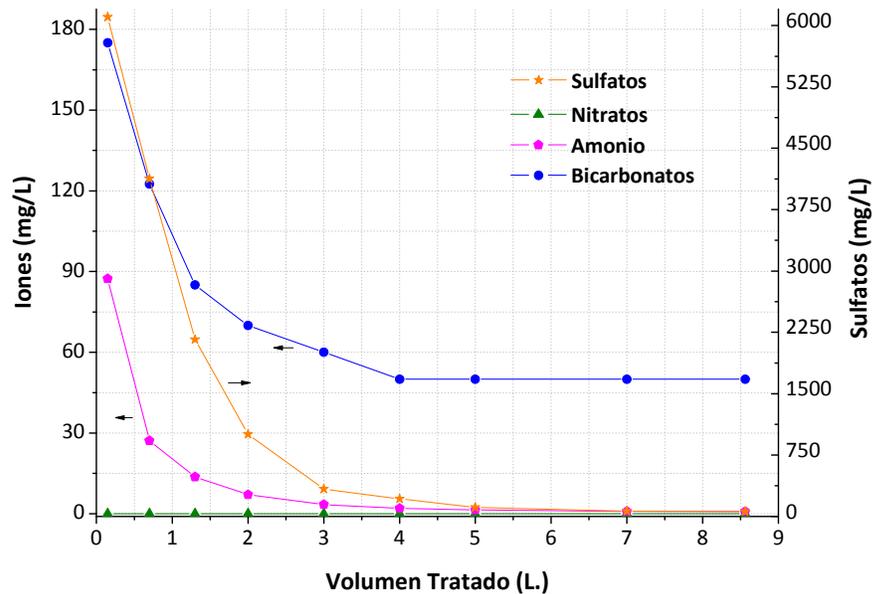


Figura 8: Curva de elución de nitratos, amonio, bicarbonatos y sulfatos, utilizando solución de 20 g/L de NaCl.

Respecto a la elución de amonio, subproducto generado por sobre-reducción de nitratos durante la regeneración, se observa que la concentración inicial ronda los 90 mg/L, pero rápidamente desciende a valores muy bajos. Algo similar ocurre con bicarbonatos, que inicialmente mostraron una baja concentración, cercana a 180 mg/L, que rápidamente cae a un valor de equilibrio de 50 mg/L que es la concentración de estos iones que se encuentra presente en la solución de NaCl. Sin embargo, es destacable la baja cantidad de iones bicarbonatos adsorbidos en la resina catalítica. Estos resultados están de acuerdo con lo observado en las curvas de quiebre, detalladas en el Capítulo V, donde se muestra que los iones que tienen menor afinidad de intercambio son los cloruros y bicarbonatos. Finalmente, se observa que la cantidad de sulfatos presentes en la resina es muy elevada, dado que

prácticamente el 100 % de los sulfatos que ingresaron durante la etapa de intercambio, quedaron retenidos en la misma.

La composición global de la solución de elución (9 Litros) se muestra en la Tabla 4. Estos resultados resultan relevantes dado que son, en principio, el único efluente que presenta el proceso.

Ión	Concentración (mg/L)
Amonio	16,54
Nitratos	0
Cloruros	20000
Sulfatos	1198
Bicarbonatos	71

Tabla 4: Concentración de iones en la solución de elución. Volumen eluído: 9 Lts.

En la Tabla 4 se observa que tanto la concentración de nitratos como de amonio, son relativamente bajas, lo que implica que el efluente generado en el proceso no posee un alto impacto ambiental. Sin embargo, la disposición de estos efluentes así como la disminución del volumen de los mismos será motivo de estudios futuros. Una de las soluciones que se evaluará será la elución por etapas, donde inicialmente se eluye con altas concentraciones de NaCl a bajo caudal, de manera de obtener pequeños volúmenes de agua, con altas concentraciones de iones, y posteriormente una serie de etapas utilizando NaCl diluido, de manera tal que el efluente generado sea de fácil disposición.

Sin embargo, la solución de elución no es el único efluente generado. Durante el transcurso de la regeneración, el reactor se encuentra conteniendo agua. Al generarse amonio por sobre-reducción, este queda disuelto en esta agua presente en la columna. Se determinó en esta experiencia, que el volumen de agua presente en el sistema durante la regeneración es de aproximadamente 2 Litros y la concentración de amonio presente en el mismo es de 1349 mg/L, por lo que es necesario un estudio más detallado de la disposición

de este efluente. Finalmente, se determinó el pH de esta solución y se observó que el mismo es de 6,13. Esto implica que en dicha solución la concentración de OH^- es muy baja, lo que permite concluir que los oxidrilos generados durante la reducción de los nitratos, no se encuentran en la solución acuosa, sino que se encuentran intercambiados en la resina. Esto confirma en forma contundente el mecanismo de regeneración propuesto en el Capítulo V, donde se postula que al reducirse los nitratos, los mismos generan OH^- y estos son los encargados de intercambiarse con los NO_3^- adsorbidos en los sitios de la resina. Finalmente, los iones nitrato en solución difunden hacia los sitios catalíticos donde son reducidos a nitrógeno o amonio.

Para verificar este comportamiento se determinó la evolución del pH durante el transcurso de la elución. Los resultados se muestran en la Figura 9.

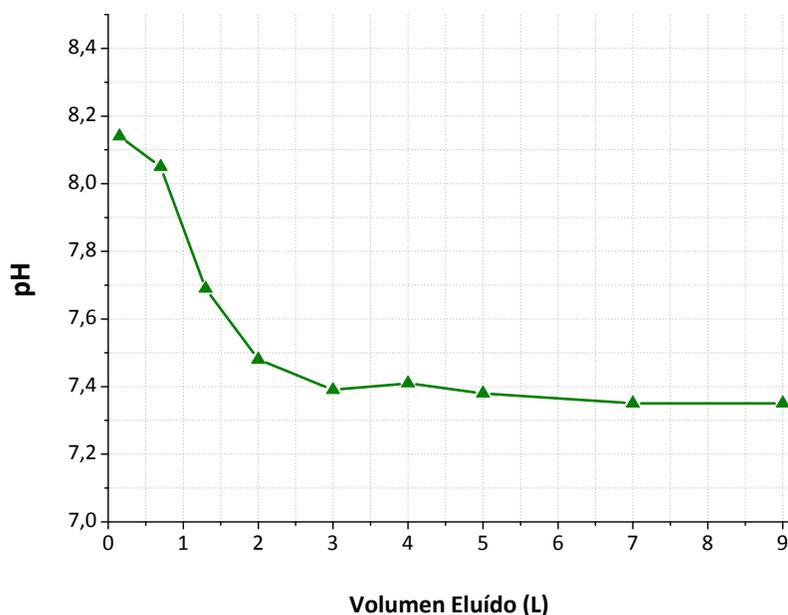


Figura 9: Evolución del pH de la solución de NaCl durante el transcurso de la etapa de elución.

Se observa que el pH al inicio de la elución es superior a 8, y luego disminuye lentamente hasta estabilizarse en un valor cercano a 7,35. Es importante mencionar que el pH de la solución de NaCl alimentada es de 6,54. De este modo se concluye que la resina presenta un alto contenido de grupos OH^- intercambiados, que confirman lo antes

mencionado, respecto al mecanismo de regeneración.

Conclusiones

Se comprobó que el proceso IR para eliminación de nitritos utilizando una resina catalítica Pd(2%)/WA30 en un reactor escala piloto se comporta del mismo modo que en un reactor a escala laboratorio. Utilizando esta metodología se obtiene agua potable de alta calidad, libre de nitritos y amonio. Los efluentes generados en este proceso son de bajo impacto ambiental, dado su baja concentración de amonio y nitritos.

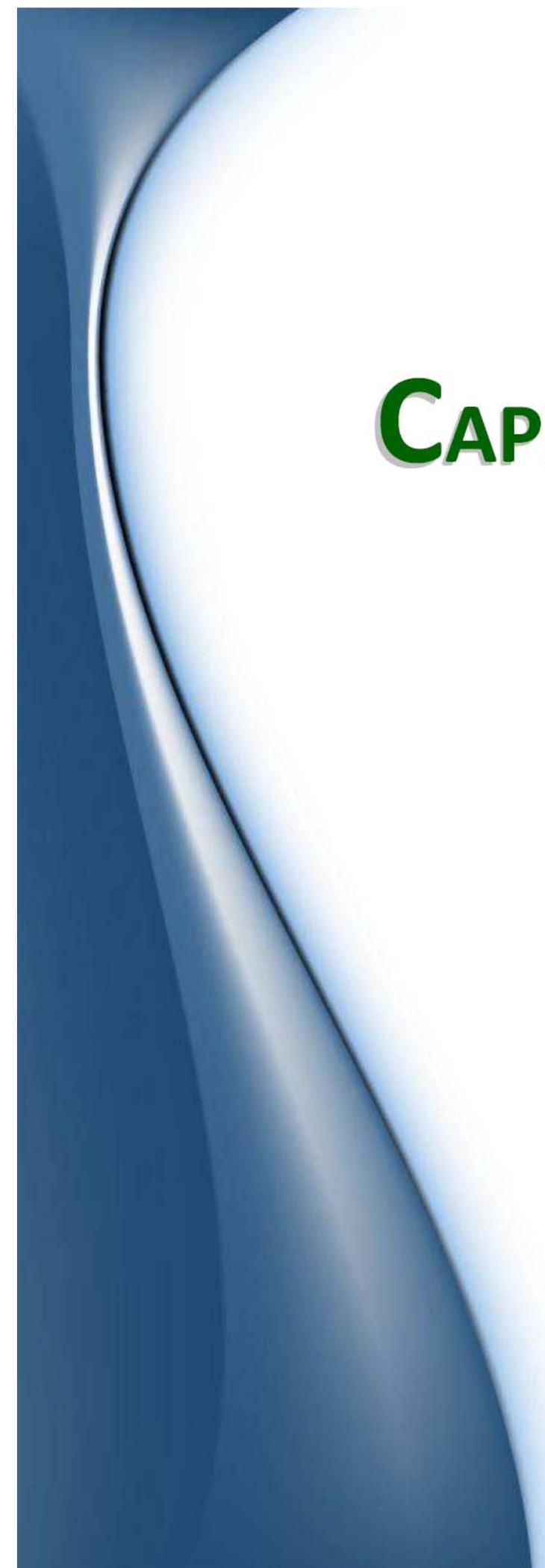
Se determinó que en 20 horas de regeneración se pueden eliminar el 100 % de los nitritos presentes en 500 mL de resina catalítica.

Se determinó que el proceso IR para eliminación de nitratos utilizando una resina catalítica Pd(2%)-In(0,5%)/WA30 en reactor escala piloto tiene un comportamiento idéntico al observado en escala laboratorio. Utilizando solo 320 mL de resina catalítica se lograron potabilizar 90 L de agua contaminada con casi 100 mg/L de nitratos, que cumple con las normas nacionales e internacionales de calidad.

Los efluentes generados en este proceso representan un 10 % del agua tratada y presentan una concentración nula de nitratos y muy baja de amonio. Se determinó que en 48 horas se pueden eliminar el 100 % de los nitratos presentes en 320 mL de resina catalítica.

Se encontró evidencia experimental que confirma el mecanismo de regeneración propuesto en esta tesis doctoral.

Se puede concluir en forma global que el proceso desarrollado en esta tesis, denominado Intercambio – Regeneración tanto para eliminación de nitratos como de nitritos, presenta una performance superior a cualquier proceso desarrollado y publicado en la bibliografía, hasta el momento. Además, presenta la ventaja fundamental de poder ser utilizado con éxito probado a escalas mayores, lo que desde el punto de vista tecnológico, representa un desarrollo con altas probabilidades de aplicación.



CAPITULO VII

Conclusiones Generales



Capítulo VII

Conclusiones Generales



Las conclusiones particulares de cada capítulo fueron presentadas detalladamente en cada uno de los mismos. En este capítulo se presentan las conclusiones generales del trabajo de tesis realizado.

Los catalizadores Pd(1,1%)/SiO₂ presentaron muy buena actividad, estabilidad y selectividad a N₂ en la eliminación de nitritos, cuando fueron evaluados en reactor catalítico de lecho fijo con burbujeo de H₂. Se determinó que la presencia de iones competidores como sulfatos, bicarbonatos y cloruros, no afecta en forma significativa la conversión, la estabilidad y la selectividad a nitrógeno cuando se lleva a cabo la reducción catalítica.

La performance de los catalizadores bimetálicos Pd(1%)-In(0,25%)/SiO₂ y Pd(1%)-In(0,25%)/Al₂O₃ utilizados en eliminación catalítica de nitratos, no fue satisfactoria ya que los primeros presentan baja actividad catalítica mientras que los segundos presentan una alta e indeseable selectividad a NH₄⁺. Entre ambos, el que mejor comportamiento mostró fue el soportado sobre sílice, dado que aún en presencia de iones competidores se obtuvo agua que cumple con las normas de calidad para las concentraciones recomendadas de nitrato, nitrito y amonio.

El proceso desarrollado, denominado **Intercambio – Regeneración**, mostró resultados excelentes tanto en el tratamiento de aguas contaminadas con nitratos como con nitritos, aún en presencia de iones competidores. Utilizando el catalizador **Pd(2%)/WA30**, se determinó que el **99,8 %** de los iones **nitrito** presentes en la resina catalítica fueron eliminados en **16 horas** de regeneración. Por otra parte, cuando el catalizador utilizado fue **Pd(2%)-In(0,5%)/WA30** se eliminó el **100 %** de los iones **nitrito** presentes en la resina catalítica en **48 horas** de regeneración.

El proceso denominado **Intercambio – Reacción – Regeneración** para la purificación de aguas contaminadas con nitritos, utilizando catalizador Pd(2%)/WA30, mostró muy buenos resultados, aún en presencia de iones competidores. Este proceso permite eliminar el **99,9 %** los iones **nitritos** presentes en el agua, sin generar elevadas concentraciones de amonio, siendo en todos los casos **menores a 0,5 mg/L**. Durante la etapa de regeneración, se logran eliminar el 100 % de los nitritos presentes en la resina catalítica en un lapso de 16 horas. Este mismo proceso, pero utilizando el catalizador Pd(2%)-Cu(0,5%)/WA30, fue adecuado para tratar agua contaminada con nitratos. Se logró eliminar el **100%** de estos iones, cumpliendo además con la especificación de amonio. En este caso el tiempo demandado para lograr la regeneración completa fue de 63 horas. Por otro lado, la utilización de Pd(2%)-In(0,5%) en este proceso no dio buenos resultados, dado que se obtuvieron concentraciones muy elevadas de NH_4^+

La caracterización de los catalizadores soportados sobre resina WA30 frescos y usados a través de técnicas de microscopía óptica, quimisorción de CO, SEM, EPMA, TEM y DRX permitió determinar que, en el catalizador fresco, sea mono o bimetálico, el paladio se deposita en forma de *egg shell* con una concentración relativamente uniforme. Se pudo determinar además, que durante la reacción el Pd se sinteriza, y migra hacia la superficie del soporte catalítico.

Para todos los catalizadores, tanto en eliminación de nitratos como de nitritos, el flujo de hidrógeno y el gradiente de pH a lo largo del lecho catalítico, son las variables que más

impactan en la conversión de nitritos y la selectividad a N_2 , independientemente de si están presentes o no iones competidores. En general, las mejores conversiones y selectividades a N_2 se obtuvieron cuando la solución de alimentación se acondiciona con CO_2 disuelto. De este modo se logra disminuir el pH y por otro lado el CO_2 proporciona propiedad *buffer*.

Se determinó que aumentar la escala del reactor en 100 veces no modifica la performance del proceso Intercambio – Regeneración durante la eliminación de nitratos o nitritos en presencia de iones competidores.

Finalmente, se destaca que el estudio básico realizado para comprender el funcionamiento de estos catalizadores, combinando datos de reacción, caracterización, cinética y adsorción, permitió ajustar y desarrollar procesos que pueden ser implementados a escala, para solucionar un problema social de importancia. De hecho, se ha construido una planta piloto que se encuentra en operación, como paso intermedio para el escalado de las tecnologías desarrolladas en esta tesis.