

Tratamiento de aguas contaminadas con NO_3^- empleando un sistema continuo de adsorción/catálisis

María Belén Peroni^{1,2,*}, Andrea Martínez³, Marisa Navas¹, Bibiana Barbero³, Mónica Casella¹, María Jaworski^{1,2}

¹Centro de Investigación y Desarrollo en Procesos Catalíticos (CINDECA), UNLP (Facultad de Ciencias Exactas)-CONICET, 47 N° 257, 1900, La Plata, Argentina.

²Facultad de Ingeniería, UNLP, 50 y 116, 1900, La Plata, Argentina

³Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI), UNSL-CONICET, Almirante Brown 1455, D5700HGC San Luis, Argentina.

Correo electrónico del autor de correspondencia: belen.peroni@ing.unlp.edu.ar

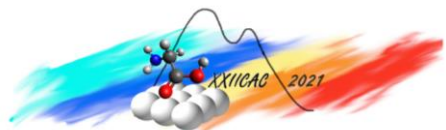
Palabras Claves: nitrato, montmorillonita, PdCu, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, monolitos de cordierita

Resumen

Las arcillas como la montmorillonita, Mt, no solo son abundantes y de bajo costo en el país, sino que su capacidad de aceptar diversos grupos funcionales modifica sus características, ampliando sus aplicaciones como potentes adsorbentes de NO_3^- . En este trabajo, se estudió la adsorción de NO_3^- utilizando la arcilla mencionada en columnas rellenas con arena de mar. También se estudió la eliminación catalítica del mismo oxoanión en un reactor catalítico integrado en un sistema continuo, evaluando la influencia del caudal en la conversión de NO_3^- a N_2 . En dicho reactor se empleó un catalizador estructurado de tipo monolito con soporte Al_2O_3 y fase activa PdCu. Se estudió también la adherencia del soporte por dos métodos distintos: el recubrimiento con Al_2O_3 se realizó por washcoating empleando 1) una suspensión finamente molida de Al_2O_3 preparada en el laboratorio y 2) utilizando una suspensión coloidal de bohemita de origen comercial (Nyacol). Se obtuvieron mejores resultados a partir del último procedimiento y en cuanto a la reacción catalítica, se obtuvieron conversiones aceptables y selectividades a N_2 mayores al 99%.

Abstract

Clays such as montmorillonite, Mt, are not only abundant and inexpensive in the country, but their ability to accept various functional groups modify their characteristics, expanding their applications as powerful NO_3^- adsorbents. In this work, the adsorption of NO_3^- was studied using the mentioned clay in columns filled with sea sand. The catalytic elimination of the same oxoanion was also studied in a catalytic reactor integrated in a continuous system, evaluating the influence of the flow rate on the conversion of NO_3^- to N_2 . In such reactor a structured catalyst of the monolith type with Al_2O_3 support and PdCu active phase was contained. The adhesion of the support was also studied by two different methods: the monolith coating with Al_2O_3 was carried out by washcoating using: 1) an alumina suspension prepared in the laboratory, and 2) a bohemite colloidal suspension of commercial origin (Nyacol). 1) wash coating with a finely ground suspension of Al_2O_3 and 2) using a colloidal Nyacol suspension of the same compound. Better results were obtained from the last procedure and regarding the catalytic reaction, were obtained acceptable conversions and selectivities to N_2 greater than 99%.



Introducción

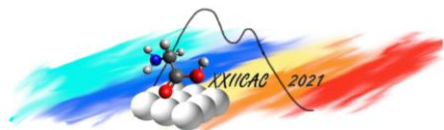
Uno de los problemas más preocupantes en cuanto a calidad de agua son los altos niveles de concentración de nitratos (NO_3^-) hallados en algunos depósitos de aguas subterráneas. Esta realidad afecta la calidad de vida y la salud de un importante número de personas y nuestra región no es ajena a este problema. El acuífero Puelche se extiende ininterrumpidamente en el subsuelo de la Provincia de Buenos Aires ocupando unos 89.000 km^2 , siendo la zona de la ciudad de La Plata uno de los lugares donde está más explotado, tanto para riego como para consumo humano [1]. La ingesta en exceso de iones NO_3^- puede ser dañina, debido a que el NO_3^- se reduce fácilmente a nitrito (NO_2^-) en la boca y los intestinos, causando serios problemas de salud, particularmente en los niños (síndrome de los bebés azules). Además, los NO_2^- son precursores de nitrosaminas carcinogénicas [2]. Por todos estos perjuicios, el límite máximo de nitrato permitido por el Código Alimentario Argentino es de 45 ppm [3]. Consecuentemente, existen una necesidad social, ecológica y económica para el desarrollo de nuevas tecnologías para el tratamiento de aguas contaminadas. El desarrollo está enfocado en tecnologías compactas, transportables y fácilmente manejables, donde los procesos de adsorción y catálisis juegan un rol central. Las arcillas no solo son abundantes y de bajo costo en el país, sino que su capacidad de aceptar diversos grupos funcionales (por ejemplo, mediante reacciones de intercambio catiónico, pilareado, etc.) modifican sus características, ampliando sus aplicaciones como potentes adsorbentes de oxoaniones [4]. La mejor técnica para eliminar el NO_3^- es aquella que lo convierta en N_2 , un producto inocuo. Uno de los procesos más prometedores es la reducción de NO_3^- a N_2 utilizando catalizadores heterogéneos mono y bimetalicos en presencia de H_2 como agente reductor [5,6]. Durante su etapa de desarrollo, estos catalizadores suelen evaluarse como polvos dispersos para minimizar los efectos difusionales. No obstante, para su uso industrial los catalizadores en polvo presentan algunos inconvenientes, por ejemplo, si se utilizan como lechos rellenos generan altas pérdidas de carga y si se usan en reactores tipo slurry existen dificultades en su recuperación. Por ello, la forma más conveniente de contrarrestar las limitaciones que causa el uso de formulaciones en polvo es usar catalizadores basados en pellets o monolitos para inmovilizar la fase activa [7,8].

El objetivo principal del presente trabajo es diseñar un sistema integrado de eliminación de NO_3^- que sea tecnológicamente viable. El desarrollo de reactores catalíticos requeriría grandes unidades de tratamiento para el procesamiento de elevados volúmenes de aguas. Así, se propone el diseño de un sistema integrado, donde los NO_3^- son adsorbidos y concentrados sobre arcillas nacionales en un primer reactor, y luego reducidos en un reactor catalítico conteniendo catalizadores del tipo estructurados, determinando la actividad y selectividad hacia el producto de interés (N_2).

Experimental

Síntesis y uso de montmorillonita modificada con HDTMA

Se planteó en un trabajo previo la utilización de una montmorillonita (Mt) tratada con el surfactante hexadeciltrimetilamonio (HDTMA), con un contenido del mismo respecto a la capacidad de intercambio catiónico (CIC) de 400% (Mt-H) [9]. El adsorbente fue empleado en columnas rellenas con una mezcla de arena de mar (Cicarelli, tamaño de partícula 0,106-0,850 mm) con 2% de adsorbente.



Inicialmente, la columna (Fig. 1) fue acondicionada mediante el pasaje de un flujo de H_2O desionizada, para luego gotear 50 mL de una solución 100 mg/L de NO_3^- . El NO_3^- retenido en la columna fue eluido con una solución 1M NaCl (50 mL) hasta la no detección de NO_3^- . El NO_3^- recuperado (100ppm NO_3^-) se eliminó catalíticamente empleando catalizadores estructurados PdCu cuya descripción se detalla a continuación.

Síntesis y caracterización de soportes monolíticos

Los soportes monolíticos empleados se obtuvieron a partir de un soporte comercial Corning, construido en cordierita ($2\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$), con una densidad de 400 celdas por pulgada cuadrada. Se cortaron piezas cilíndricas de 10 mm de diámetro por 300 mm de largo (Fig. 2) y se lavaron con agua destilada en un lavador ultrasónico para remover impurezas.

Para generar un recubrimiento de alúmina que actúe como soporte de la fase activa se empleó el método de washcoating, el cual consiste en sumergir las piezas de monolito en una suspensión durante 1-2 minutos, extraerlas, centrifugarlas (500 rpm, 2 minutos) para eliminar el exceso de suspensión retenido en los canales, secarlas en estufa y calcinarlas al aire, a 500°C durante 2 h. Se emplearon dos suspensiones diferentes: una $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial (Air Products, S_{BET} : $279\text{ cm}^2/\text{g}$, V_{poro} : $0.63\text{ cm}^3/\text{g}$) fue finamente molida empleando un molino de bolas (Fritsch, modelo Pulverisette) durante 5h y se preparó una suspensión de la misma (12% p/p, pH 9,5). En otro caso se empleó una suspensión coloidal de bohemia (Nyacol® AL20) y el procedimiento de washcoating se repitió 3 veces [10]. Los soportes monolíticos obtenidos se denominaron C- γAl (suspensión de Al_2O_3) y C-Ny (suspensión Nyacol).

Para evaluar la adherencia de la Al_2O_3 sobre los monolitos C-Ny y C- γAl , éstos fueron inmersos en agua destilada y sometidos a agitación ultrasónica por 30 min. Los monolitos se retiraron del agua, centrifugaron, secaron, calcinaron a 500°C y pesaron. La adherencia de la capa de alúmina se calculó por diferencia de peso.

Síntesis y caracterización de catalizadores estructurados PdCu

La fase activa PdCu fue incorporada a los monolitos recubiertos con Al_2O_3 , sumergiendo el monolito en una solución de H_2PdCl_4 y luego $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ dentro de un equipo de ultrasonido por 20 min (PdCu/C- γAl y PdCu/C-Ny). Luego, se secaron luego de cada impregnación en microondas por 2 min a 200W. El proceso se repitió 2 veces hasta obtener 1% p/p de Pd y 0.3 % p/p Cu sobre los soportes estructurados. Luego, el contenido de Pd y Cu sobre los soportes antes y después de la impregnación se determinó por absorción atómica (AAS) en un espectrofotómetro Varian Spectra AA 55. Por último, los catalizadores fueron reducidos en presencia de H_2 durante 2 h a una temperatura de 400°C antes de ser utilizados en reacción.

Reacción catalítica

Los catalizadores previamente reducidos en corriente de H_2 (2 h a 400°C) PdCu/C- γAl y PdCu/C-Ny se evaluaron en un reactor de lecho fijo con recirculación (Figura 3). Se empleó un reactor tubular de vidrio (diámetro interno: 1.1cm-longitud: 3.1cm) el cual contiene los catalizadores en su interior. Se colocaron en

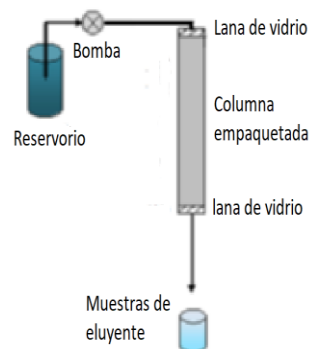


Fig 1. Diagrama del equipo de adsorción en columna usado.

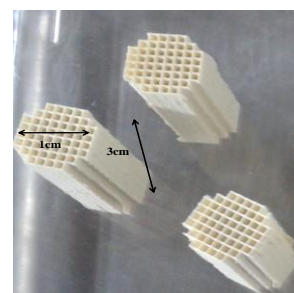


Fig 2. Esquema de los monolitos.

el sistema 50mL de solución acuosa previamente desgasificada conteniendo 100ppm de NO_3^- y se alimentó continuamente con H_2 .

La solución se recirculó con una bomba peristáltica a un caudal de 0.31 mL/min (Q1) o 0.09 mL/min (Q2) para estudiar la influencia del caudal en la reacción. La reacción se llevó a cabo por 6 h a temperatura ambiente y presión atmosférica. Se tomaron muestras periódicamente para determinar NO_3^- , NO_2^- y NH_4^+ (por cromatografía iónica, equipo Metrohm 790 Personal IC). Se calcularon los valores velocidad inicial de conversión de NO_3^- a los 15 min de reacción (V_0), de conversión de NO_3^- ($X_{\text{NO}_3^-}$ %) al igual que las selectividades hacia NO_2^- ($S_{\text{NO}_2^-}$ %), NH_4^+ ($S_{\text{NH}_4^+}$ %) y N_2 (S_{N_2} %), luego de 6h de reacción para los catalizadores estudiados según las ecuaciones descriptas en [11].

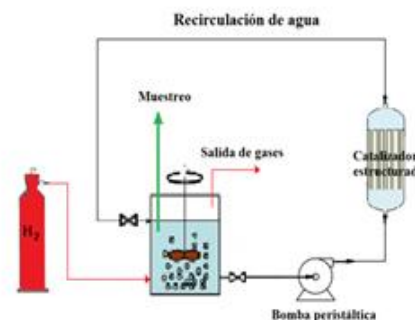


Fig 3. Sistema de reacción

Resultados y discusión

Caracterización de catalizadores

En la Tabla 1 se presentan los resultados del recubrimiento de los monolitos con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en los soportes C-Ny y C- γAl . Se observa que el porcentaje de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ retenida luego del test de adherencia es del 98% y 65%, respectivamente, lo que manifiesta que el porcentaje de Al_2O_3 es superior cuando la alúmina que se impregna proviene de una suspensión de bohemita coloidal en lugar de Al_2O_3 finamente molida. Además, al comparar la figura 4b) y 4c) se observa que el cubrimiento de la superficie sobre el soporte estructurado C-Ny con Al_2O_3 es homogéneo en comparación con C- γAl , en donde sobre este último soporte se distinguen áreas cubiertas con Al_2O_3 , las cuales se visualizan con una tonalidad más clara en comparación con el monolito sin cubrimiento. Los resultados indican que el soporte C-Ny retuvo 150 mg de Al_2O_3 , y el C- γAl solo retuvo unos 50 mg de Al_2O_3 .

| Catalizador | Incremento de peso (%) | Adherencia (%) |
|----------------------|------------------------|----------------|
| C-Ny | 10.91±0.15 | 98 |
| C- γAl | 4.01±0.01 | 65 |

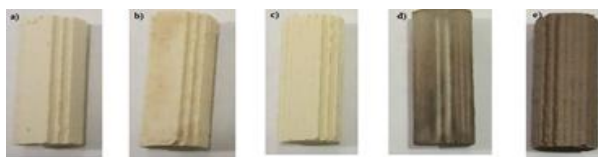
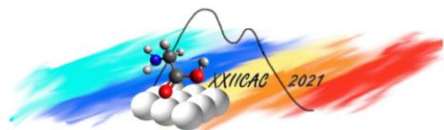


Fig 4. Fotografías de los monolitos recubiertos. a) monolito; b) C- γAl ; c) C-Ny; d) PdCu/C- γAl y e) PdCu/C-Ny

En lo referente a los catalizadores PdCu/C- γAl y PdCu/C-Ny (Figuras 4d y 4e) se observa, en micrografías obtenidas por SEM (no presentadas en este trabajo), una distribución uniforme de la fase activa PdCu sobre el catalizador preparado con alúmina coloidal, que se corresponde al cubrimiento uniforme del monolito de cordierita con este tipo de alúmina.

Reacción catalítica

Los resultados de la reacción de reducción de nitratos obtenidos con los catalizadores monolíticos se presentan en la Tabla 2 y en la Figura 5. La solución de NO_3^- fue preparada en el laboratorio utilizando agua



mili Q. Al analizar los resultados de la Fig 5. se ve que la eliminación de NO_3^- aumenta en función del tiempo. Además, se observa la presencia de los iones NO_2^- y NH_4^+ , intermediarios generados durante la reacción (Tabla 2). Se observa asimismo que la selectividad hacia N_2 es superior al 99% en todos los casos.

Tabla 2. Eliminación de NO_3^- ($X_{\text{NO}_3^-}$) y selectividades hacia NO_2^- , NH_4^+ y N_2 en un reactor de lecho fijo luego de 6 h de reacción para los catalizadores preparados a distintos caudales: Q1 y Q2.

| Catalizador | Caudal empleado | $V_{0\text{NO}_3^-}$ (ppm/min)* | $X\% \text{NO}_3^-$ | $S_{\text{NO}_2^-} \%$ | $S_{\text{NH}_4^+} \%$ | $S_{\text{N}_2} \%$ |
|---------------------|-----------------|------------------------------------|---------------------|------------------------|------------------------|---------------------|
| PdCu/C-Ny | Q1 | 0.167 | 29.4 | 0.1 | 0.03 | 99.87 |
| PdCu/C-Ny | Q2 | 0.033 | 9.2 | 0.15 | 0.04 | 99.81 |
| PdCu/C- γ Al | Q1 | 0.065 | 19.6 | 0.1 | 0.03 | 99.87 |
| PdCu/C- γ Al | Q2 | 0.004 | 3.9 | 0.13 | 0.05 | 99.82 |

* V_0 : velocidad inicial a los 15 min de conversión: consumo NO_3^- (ppm)/min

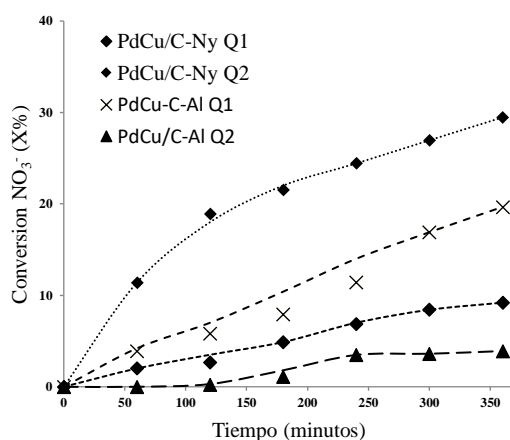


Fig 5: Conversión vs tiempo de reacción

Los resultados evidencian que la velocidad de reacción aumenta conforme el caudal ($Q1 > Q2$). Este comportamiento es esperado, ya que cuando se incrementa la velocidad de flujo dentro de los canales del monolito, se favorece la transferencia de masa del líquido hacia la superficie del catalizador. Además, se observó que la selectividad hacia los productos de interés se mantuvo luego de disminuir el flujo. A cada caudal ensayado, los catalizadores preparados sobre monolitos C-Ny resultaron más activos, probablemente debido a que retuvieron mayor cantidad de Al_2O_3 y a su distribución más homogénea. Por otra parte, no se detectó ningún aumento en los valores de pH durante la reacción estudiada.

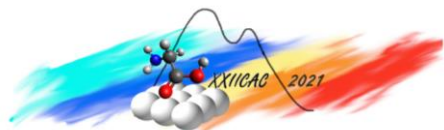
Es probable que los aniones OH^- difundan desde la superficie del catalizador a la solución circundante sin cambiar el pH al igual que fue observado por Yuranova et al., usando catalizadores estructurados [12]. Es conocido que los procesos de adsorción juegan un rol central en el desarrollo de tecnologías para eliminar oxoaniones de aguas, como NO_3^- y BrO_3^- . Teniendo esto en cuenta, en un trabajo previo [9] se rellenaron columnas con arena de mar y 2% de una arcilla montmorillonita modificada con el surfactante catiónico hexadeciltrimetilamonio (Mt-H). La columna se saturó con NO_3^- y luego, el NO_3^- retenido en la columna fue eluido con una solución 1M NaCl. Posteriormente, se determinó la concentración de NO_3^- en la solución resultante, y se diluyó de manera tal de tener 100 ppm de NO_3^- en 50 mL de solución. A continuación, el NO_3^- eluido se eliminó empleando el catalizador PdCu/C-Ny de la forma descrita en Metodología con caudal Q1. Los resultados obtenidos se detallan a continuación:

Tabla 3. Resultados de conversión de NO_3^- ($X_{\text{NO}_3^-}$) y selectividades hacia NO_2^- , NH_4^+ y N_2 en 6 h de reacción

| Catalizador | $V_{0\text{NO}_3^-}$ (ppm/min) | $X\% \text{NO}_3^-$ | $S_{\text{NO}_2^-} \%$ | $S_{\text{NH}_4^+} \%$ | $S_{\text{N}_2} \%$ |
|--------------|--------------------------------|---------------------|------------------------|------------------------|---------------------|
| PdCu/C-Ny Q1 | 0.033 | 14.4 | 0.3 | 0.1 | 99.6 |

* V_0 : velocidad inicial a los 15 min de conversión: consumo NO_3^- (ppm)/min

Los resultados evidencian una eliminación exitosa de NO_3^- empleando el sistema combinado adsorción/catálisis en el tiempo de reacción estudiado. Pese a que la conversión de NO_3^- es baja (dando concentraciones de los mismos mayores a las permitidas por el Código Alimenticio Argentino) y la



selectividad a N_2 es inferior al de la misma reacción usando NO_3^- en agua destilada, el resultado obtenido es satisfactorio para el desarrollo de una tecnología adsorción/catálisis para la eliminación de oxoaniones en aguas contaminadas.

Conclusiones

En este trabajo, se utilizó la arcilla montmorillonita modificada con el surfactante hexadeciltrimetilamonio en la adsorción de NO_3^- en una columna rellena. Posteriormente, se desorbió y la solución concentrada de NO_3^- se hizo pasar por un reactor catalítico conteniendo catalizadores estructurados de tipo monolitos cuyo soporte es Al_2O_3 y su fase activa es PdCu. También se estudió la incorporación del soporte a la estructura monolítica ensayando dos maneras distintas: utilizando una suspensión de Al_2O_3 y, con una suspensión coloidal de bohemita. Se obtuvieron mejores resultados en cuanto a la adherencia mediante el segundo método. Se evaluó la influencia del caudal de operación, observándose mayor conversión a un caudal más alto.

El procedimiento de preparación de catalizadores monolíticos tiene una gran influencia tanto en la estabilidad mecánica de los mismos como en el desempeño en ensayos de reacción. En este trabajo se demuestra que las distintas suspensiones usadas para el recubrimiento de los soportes monolíticos generaron distinta adherencia, homogeneidad y actividad catalítica en remoción de nitratos en agua. Particularmente, la suspensión coloidal de bohemita dio mejores resultados que la suspensión de alúmina. Asimismo, se comprobó la importante influencia de la velocidad de recirculación del líquido a través del catalizador monolítico. Al aumentar el caudal aumentó la conversión de nitratos.

Finalmente, los resultados de eliminación de nitratos en la solución proveniente de la elución de la columna de adsorción resultaron satisfactorios, indicando que la combinación adsorción/catálisis es una tecnología prometedora para el tratamiento de aguas contaminadas con oxoaniones.

Referencias

- [1] S. Armengol, M. Manzano, S. A. Bea, S. Martínez; *Sci. Total Environ.* 599–600 (2017), 1417–1432.
- [2] A. Fan, M. Health en *Exposure and Regulatory Implications of Nitrate and Nitrite in Drinking Water*. Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences Encyclopedia of Environmental Health, (2nd ed) Elsevier (2019) 417–435.
- [3] ANMAT Código Alimentario Argentino CAPITULO_XII.pdf
- [4] M. Jaworski, F. Flores, M. Fernández, M. Casella, R. M. Torres Sánchez; *Applied Sciences* 1 (2019) 11
- [5] X. Huo, D.J. Van Hoomissen, J. Liu, S. Vyas, T.J. Strathmanna; *Applied Catalysis B: Environmental* 211(2017) 188-198
- [6] M. Mirabi, E. Ghaderi, H.R. Sadabad; *Process Safety and Environmental Protection* 111(2017) 627-634
- [7] M-S. Jang, E. Cho, K. Koo, W. Yoon, C. Hyun Ko, *Applied Catalysis A: General* 530 (2017) 211.
- [8] N. Labhsetwar, P. Doggali, S. Rayalu, R. Yadad, T. Mistuhashi, H. Haneda, *Chinese Journal of Catalysis* 33 (2012) 161
- [9] M. Azaro; F. M. Flores; M. Casella; B. Peroni; C. Rodríguez; R. M. Torres Sánchez; M. Jaworski; *Water Supply* 21 (3) (2021) 1243–1252.
- [10] A. A. Martínez, B. P. Barbero; en *Anales del 20° Congreso Argentino de Catálisis*, Córdoba (2017)
- [11] M. Jaworski, I. Lick, G. Siri, M. Casella, *Appl. Catal. B: Environmental* 156–157 (2014) 53-61
- [12] T. Yuranova, L. Kiwi-Minsker, C. Franch, A.E. Palomares, S. Armenise, E. García-Bordej. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52 (2013) 13930–13937