

# INFLUENCIA DEL SOPORTE EN LA ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD DE CATALIZADORES Pd Y PdCu EN LA ELIMINACIÓN CATALÍTICA DE NO<sub>3</sub><sup>-</sup> EN AGUAS

María A. Jaworski<sup>1</sup>, Rodrigo Herrán<sup>1</sup>, Guillermo J. Siri<sup>1,2</sup>, Mónica L. Casella<sup>1</sup>

1- CINDECA (CCT-La Plata, CONICET y Facultad de Ciencias Exactas, UNLP), 47 N° 257 (1900) La Plata. [majaworski@quimica.unlp.edu.ar](mailto:majaworski@quimica.unlp.edu.ar)

2- PIDCAT-Facultad de Ingeniería (UNLP), 47 N° 257 (1900) La Plata

## Introducción

El aumento de la contaminación de las fuentes de agua potable con NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, el cual es nocivo para la salud de las personas, propicia el desarrollo de nuevas tecnologías para el saneamiento de las mismas. En los últimos tiempos se ha prestado atención al empleo de catalizadores heterogéneos, principalmente Pd y PdCu para la eliminación de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> en aguas [1].

Según uno de los mecanismos más ampliamente aceptado, el NO<sub>3</sub><sup>-</sup> es primero convertido en NO<sub>2</sub><sup>-</sup> mientras que en una segunda etapa ocurren dos reacciones paralelas, una conduce a la formación de N<sub>2</sub> mientras que la otra lleva a la formación de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> [1]. Es por ello que se desean desarrollar catalizadores que no solo sean activos en la eliminación de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> sino que también sean selectivos a N<sub>2</sub>. Existen numerosas referencias bibliográficas que dan cuenta de la influencia del soporte en la selectividad de la reacción hacia N<sub>2</sub>. [2]. El objetivo de este trabajo fue determinar el papel del soporte (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> y CeO<sub>2</sub>) en la reacción de desnitrificación empleando catalizadores PdCu.

## EXPERIMENTAL

### *Preparación y caracterización de soportes y catalizadores:*

El soporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( **$\gamma$ -Al**) (*Air Products*) se molió a un tamaño entre 60 y 100 mesh y se calcinó por 2h a 500°C. Una porción de esta alúmina se calcinó por 2h a 600°C (**Al**).

La obtención del ZrO<sub>2</sub> (**Zr**) se llevó a cabo mediante el método *sol-gel*, hidrolizando la sal **ZrOCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O** (*Fluka*) en medio básico.

La CeO<sub>2</sub> (**Ce**) se obtuvo calcinado por 2h a 600°C la sal (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)<sub>6</sub>.

Los catalizadores a base de Pd (1%p/p) se prepararon impregnando los soportes a partir de una solución de H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>. Los sólidos obtenidos se calcinaron por 2h a 400°C. Estos catalizadores monometálicos se impregnaron posteriormente con una solución de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, de manera de obtener 0.3% p/p de Cu sobre los soportes.

### *Reacción catalítica*

La reacción de reducción de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> se llevó a cabo en un sistema semi-batch. En un ensayo tipo el catalizador previamente reducido se colocó en agua desionizada y desgasificada conteniendo 100ppm de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. La experiencia se llevó a cabo durante 180 minutos a presión atmosférica, a una temperatura de 25°C, con flujo de H<sub>2</sub> y sujeto a agitación magnética. Se tomaron muestras periódicamente para determinar NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (por cromatografía iónica), H<sup>+</sup> y NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (en forma potenciométrica).

## RESULTADOS, DISCUSION Y CONCLUSIONES

En las **Tablas I y II** se muestran los valores de conversión de  $\text{NO}_3^-$  ( $X_{\text{NO}_3\%}$ ), al igual que las selectividades hacia  $\text{NO}_2^-$  ( $S_{\text{NO}_2\%}$ ),  $\text{NH}_4^+$  ( $S_{\text{NH}_4\%}$ ) y  $\text{N}_2$  ( $S_{\text{N}_2\%}$ ), luego de 180 minutos de reacción ( $t$ ) para los catalizadores monometálicos (**Tabla I**) y bimetálicos (**Tabla II**). Estos valores se calcularon según:

$$X_{\text{NO}_3\%} = \frac{[\text{NO}_3^-]_{\text{inicial}} - [\text{NO}_3^-]_t}{[\text{NO}_3^-]_{\text{inicial}}} * 100\% \quad (1)$$

$$S_{\text{NO}_2\%} = \frac{[\text{NO}_2^-]_t}{[\text{NO}_3^-]_{\text{inicial}} - [\text{NO}_3^-]_t} * 100\% \quad (2)$$

$$S_{\text{NH}_4\%} = \frac{[\text{NH}_4^+]_t}{[\text{NO}_3^-]_{\text{inicial}} - [\text{NO}_3^-]_t} * 100\% \quad (3)$$

$$S_{\text{N}_2\%} = 100 - S_{\text{NO}_2\%} - S_{\text{NH}_4\%} \quad (4)$$

**Tabla I-Conversión de  $\text{NO}_3^-$  y selectividades hacia  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{N}_2$  para catalizadores de Pd**

Catalizador	$X_{\text{NO}_3\%}$	$S_{\text{NO}_2\%}$	$S_{\text{NH}_4\%}$	$S_{\text{N}_2\%}$
<i>Pd/<math>\gamma</math>-Al</i>	0	-	-	-
<i>Pd/Al</i>	0	-	-	-
<i>Pd/Zr</i>	28	0	0	100
<i>Pd/Ce</i>	80	0	4	96

A partir de los resultados de la **Tabla I** puede verse que los catalizadores soportados sobre los óxidos de alúmina son inactivos en la eliminación de  $\text{NO}_3^-$  mientras que los catalizadores soportados sobre los óxidos que poseen propiedades redox,  $\text{ZrO}_2$  [3] y  $\text{CeO}_2$  [4], fueron activos en su eliminación.

En la etapa de reducción del catalizador mediante flujo de  $\text{H}_2$ , el  $\text{Ce}^{+4}$  se reduce a  $\text{Ce}^{+3}$ , generando vacancias de oxígeno en la interfase metal-soporte. La reducción del ion  $\text{NO}_3^-$  podría ocurrir por interacción de los átomos de oxígeno del  $\text{NO}_3^-$  con los sitios con vacancia de oxígeno generados en el proceso de reducción [3].

En la **Tabla II** se ve que los catalizadores bimetálicos soportados sobre  $\gamma$ -Al y Ce lograron la conversión completa de  $\text{NO}_3^-$  mientras que los sistemas PdCu soportados sobre Zr y Al no convirtieron la totalidad del  $\text{NO}_3^-$  en el tiempo de reacción estudiado.

En lo que respecta a la selectividad (**Tabla II**) el catalizador soportado sobre Zr mostró una selectividad del 100% hacia  $\text{N}_2$  mientras que el catalizador soportado sobre Al fue el menos selectivo a  $\text{N}_2$ , observándose un continuo incremento en la generación del anión  $\text{NO}_2^-$  durante el transcurso de la reacción.

En la **Tabla II** se incluye la velocidad inicial de consumo de  $\text{NO}_3^-$ , la misma fue calculada según:

$$V_{inicial} = \frac{[NO_3^-]_{inicial} - [NO_3^-]_t}{t_{inicial} - t}$$

**Tabla II- Velocidad inicial de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> a los 10 minutos (t), conversión de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y selectividades hacia NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y N<sub>2</sub> para catalizadores PdCu**

Catalizador	V <sub>inicial</sub> (mg/L NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /min)	X <sub>NO3</sub> -%	S <sub>NO2</sub> -%	S <sub>NH4+</sub> %	S <sub>N2</sub> %
<i>PdCu/γ-Al</i>	2.2	100*	0	3	97
<i>PdCu/Al</i>	2.5	70	20	0.2	79.8
<i>PdCu/Zr</i>	3.0	80	0	0	100
<i>PdCu/Ce</i>	2.8	100**	0	3	97

\*conversión completa luego de 160 minutos de reacción

\*\*conversión completa luego de 30 minutos de reacción

Las diferentes actividades obtenidas empleando alúmina podría deberse a los diferentes tratamientos térmicos a los que fue sometido este soporte. Sobre el soporte Al se crearon partículas de Pd más grandes que sobre γ-Al lo que condujo a la formación de una mayor cantidad de ensambles bimetálicos PdCu con la consecuente disminución de la velocidad del reducción del NO<sub>2</sub><sup>-</sup>.

Para los catalizadores soportados sobre Zr y Ce se observa que el agregado de Cu mejora notablemente la actividad y la selectividad hacia N<sub>2</sub> continua siendo elevada.

En base a los resultados obtenidos, el catalizador PdCu/Zr es el que mostró mejor performance debido a la alta actividad y selectividad presentada.

## **REFERENCIAS**

1. R. Dittmeyer, V. Höllein, K. Daubb. J Mol Catal A: Chemical 173 (2001) 135
2. Y. Yoshinaga, T. Akita, I. Mikami, T. Okuhara. J Catal 207 (2002) 37
3. H.L. Tidahy, S. Siffert, F. Wyrwalski, J.-F. Lamonier, A. Aboukaïs Catal Today 119 (2007) 317
4. A. Devadas S. Vasudevanb, F. Epron, J Hazard Mater 185 (2011) 1412