

# Eliminación de nitratos mediante reducción catalítica

Calvo, L.<sup>1</sup>, Al Bahri, M<sup>1</sup>., Gilarranz, M.A.<sup>1\*</sup>, Epron, F<sup>2</sup>., Rodríguez J.J.<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Sección de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Madrid, [miguel.gilarranz@uam.es](mailto:miguel.gilarranz@uam.es)

<sup>2</sup> Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, Université de Poitiers

## Resumen

Este trabajo estudia la eliminación de nitrato en agua mediante reducción catalítica utilizando hidrógeno y catalizadores metálicos soportados sobre carbones activados. Se utilizaron carbones activados comerciales y carbones activados obtenidos mediante activación química con ácido fosfórico (GS) para la preparación de catalizadores bimetalicos (Pd-Cu, Pd-Sn y Pd-In). Se observó que el soporte tiene una gran influencia sobre el comportamiento de los catalizadores, afectando tanto a la actividad como a la selectividad. Los catalizadores de Pd-Cu preparados sobre el soporte GS mostraron la mayor actividad en la eliminación de nitratos y una nula generación de nitrito como subproducto, lo que se asoció con la acidez del medio de reacción que proporciona el soporte. La concentración del metal promotor mostró mayor influencia que la concentración de Pd. Los catalizadores con un menor contenido en Cu (0,5-1,5 %p) ofrecieron los mayores valores de selectividad a ión amonio. Los catalizadores con un 2,5% de Cu y un 5% de Pd permitieron conseguir agua tratada que cumple con la normativa europea en el contenido en nitrato, nitrito y amonio, partiendo de aguas con 100 mg/L de ión nitrato.

The catalytic removal of nitrate in water with hydrogen was investigated by using different activated carbon-supported metal catalysts. Commercial activated carbon and one prepared by chemical activation with phosphoric acid (GS) were evaluated for the preparation of bimetallic catalysts (Pd-Cu, Pd-Sn and Pd-In). The support plays an important role in the catalytic performances for nitrate removal, affecting both activity and selectivity. Pd-Cu catalyst supported on GS showed the highest nitrate removal activity and nitrite was not found as by-product. The acidity of the reaction medium and the catalyst support is associated with this behavior. The concentration of promoting metal affects more strongly the catalyst performance than that of Pd. Low Cu contents (0.5 and 1.5 wt.%) within the range tested (0.5-5 wt.%) led to the highest selectivity towards the undesired ammonium ion. The catalysts supported on GS with 2.5 % Cu and 5 % Pd allowed achieving the European Standards for drinking water when a 100 mg/L nitrate starting solution was treated, in terms of nitrate, nitrite and ammonium concentrations.

## 1. Introducción

La contaminación de suelos y aguas subterráneas por nitrato se ha convertido en un problema generalizado. La aparición de nitratos en estos medios se deriva del uso de fertilizantes agrícolas, de las filtraciones en fosas sépticas y la gestión inadecuada de residuos animales en ganadería intensiva (Pinto et al., 2007). El ión nitrato puede causar eutrofización perturbando los ecosistemas acuáticos. Además, su presencia en las aguas potables ha sido regulada por Unión Europea, estableciendo límites máximos para nitratos y nitritos de 50 y 0,5 mg/L, respectivamente. Por su parte, la EPA de EE.UU. ha propuesto 10 mg/L de nitrato como concentración máxima en el agua potable. Estos niveles se sobrepasan en amplias zonas de la Unión Europea y en otras regiones. Una vez ingerido, el ión nitrato se reduce en el cuerpo humano, siendo responsable de la metahemoglobinemia, siendo también, posiblemente, un precursor de la nitrosamina, de carácter cancerígeno (Wang et al., 2007). Ante esta situación cobra interés el desarrollo de métodos de tratamiento de agua para la conversión de nitratos a productos inocuos.

La reducción catalítica de nitratos con hidrógeno aparece como una solución prometedora para la eliminación de nitratos del agua, que puede conducir a su eliminación en forma de

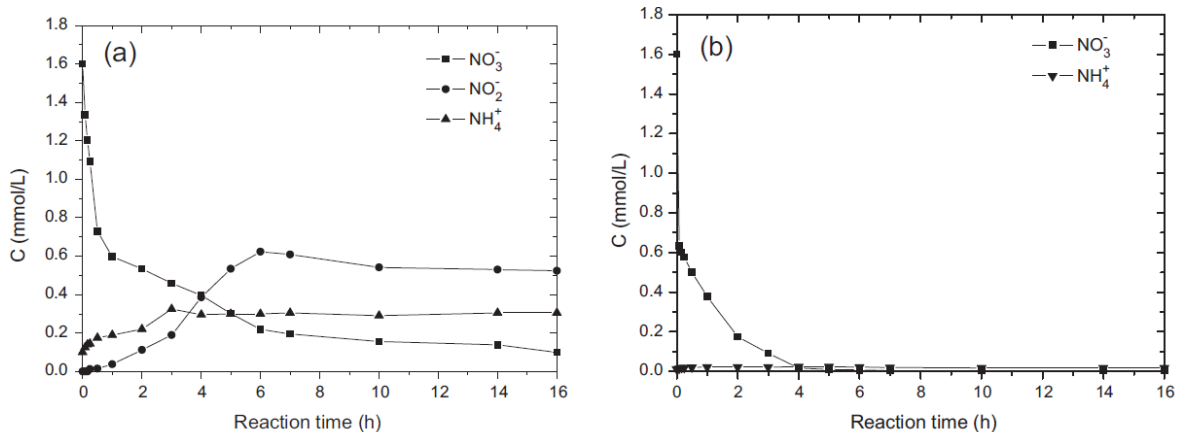
N<sub>2</sub>, si bien se generan aniones nitrito y amonio como subproductos. Los catalizadores más habituales están basados en fases metálicas de Pd, Pt, Rh o Ir, habitualmente con un segundo metal que mejore la actividad y selectividad, puesto que los catalizadores monometálicos basados en estos metales presentan baja actividad (Prüsse et al., 1997; Calvo et al., 2010). Uno de los metales promotores más utilizados en catalizadores bimetalicos es el Cu, aunque también se han evaluado Sn, Ni, Fe, Ag, Zn, In y Zn. Por lo que se refiere a los soportes, el número de materiales ensayados es alto, incluyendo alúmina, ceria, titania, niobia, hidrocalcitas y carbones activados (Al Bahri et al., 2013).

## 2. Materiales y métodos

Se utilizaron como soportes un carbón activado comercial (CAC, Merk) y un carbón activado preparado en nuestro laboratorio por activación química de semillas de uva con ácido fosfórico (GS). Las semillas de uva fueron impregnadas con ácido fosfórico 7,7 M a 85 °C durante 2 h (relación másica 1:3). La muestra impregnada se secó a 120 °C y se calcinó a 500°C en un horno de cuarzo de tubo vertical con atmósfera de hidrógeno. La muestra calcinada se lavó con agua. Los tamaños de partícula del CAC y el SG fueron 1,5 y 3 mm, respectivamente. Los catalizadores bimetalicos se prepararon por impregnación húmeda incipiente, con un exceso del 30% de la disolución precursora. Se ensayaron diferentes cargas nominales de Pd combinado con Cu, Sn o In (0,5-5 %p). Las sales precursoras utilizadas fueron PdCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O, InCl<sub>3</sub> y SnCl<sub>4</sub>. Las muestras impregnadas fueron secadas a 60 °C, calcinadas en aire a 200°C y posteriormente reducidas a 500°C en atmósfera de hidrógeno. Las reacciones de reducción de nitrato se llevaron a cabo en un reactor semicontinuo tipo slurry a 30°C y con un caudal de hidrógeno de 250 NmL/min. El volumen de reacción fue de 100 mL, la masa de catalizador 0,5 g la concentración de ión nitrato fue 100 mg/L. El catalizador se introdujo en el reactor 10 minutos antes que la disolución de ión nitrato (nitrato sódico). En algunos experimentos se introdujo dióxido de carbono en el medio de reacción para tamponar el medio a un valor de pH en torno a 6. En el resto de experimentos el pH inicial del medio de reacción fue determinado principalmente por la acidez de los catalizadores (por ejemplo, 4,2 y 6,7 para el catalizador 5Pd-2.5Cu/GS y 5Pd-2.5Cu/CAC, respectivamente); en estos casos el pH aumentó a medida que la reducción de los nitratos tuvo lugar. La concentración de nitrato, nitrito y amonio se determinó mediante cromatografía iónica.

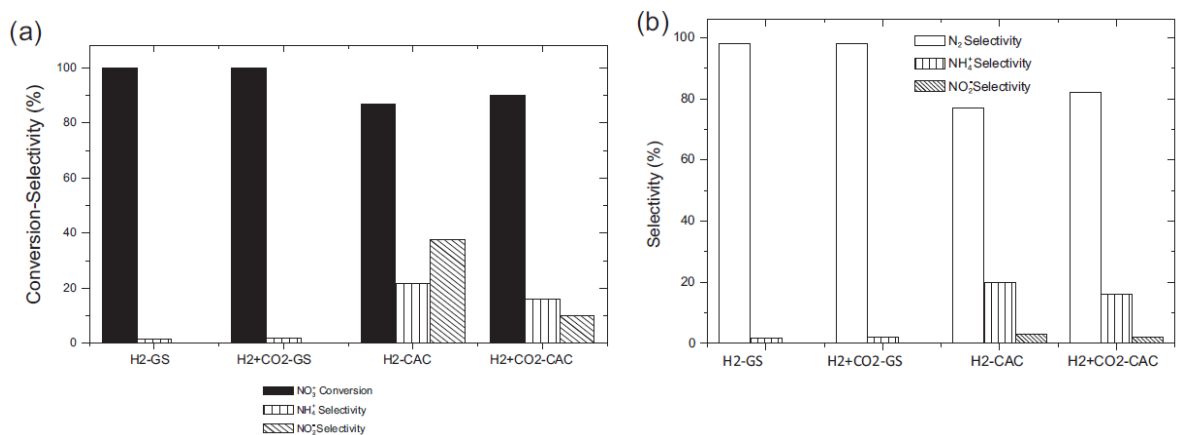
## 3. Resultados y discusión

Los resultados obtenidos en los ensayos discontinuos con catalizadores de igual fase metálica (5% Pd, 2,5% Cu) y diferente soporte se muestran en la Figura 1. Puede observarse como en el caso del soporte consistente en carbón activado preparado por activación con ácido fosfórico, la actividad es sensiblemente mayor, tanto por lo que se refiere a la velocidad inicial, como a la conversión alcanzada, llegándose la conversión prácticamente total del ión nitrato en 4 horas, frente a las más de 16 horas necesarias en el caso del carbón activado comercial. Las diferencias observadas en la actividad no se atribuyen en principio a diferencias en la estructura de la fase activa. La caracterización por TEM y quimisorción de monóxido de carbono mostró un tamaño de partícula medio de 10,2 nm y una dispersión del 11% para los catalizadores 5Pd-2.5Cu/GS, y 11,7 nm y 9% para el 5Pd-2.5Cu/CAC. Sí puede atribuirse un cierto papel a las propiedades texturales de los catalizadores, con una mayor superficie externa ( $S_{\text{BET}}$ : 400 m<sup>2</sup>/g,  $S_{\text{EXT}}$ : 32 m<sup>2</sup>/g) en el caso del catalizador 5Pd-2.5Cu/GS que en el caso del 5Pd-2.5Cu/CAC ( $S_{\text{BET}}$ : 497 m<sup>2</sup>/g,  $S_{\text{EXT}}$ : 8 m<sup>2</sup>/g), aunque las diferencias en este parámetro no son suficientemente grandes como para justificar por sí solas el distinto comportamiento.



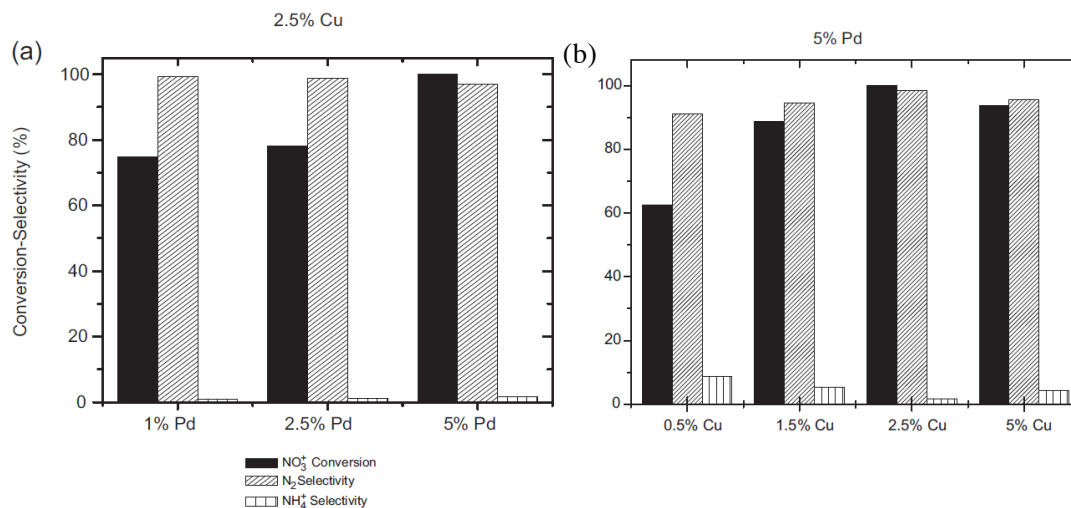
**Figura 1. Experimentos de reducción de nitrato con catalizadores de igual fase metálica (5% Pd, 2,5% Cu) y diferente soporte: a) CAC b) GS.**

Otra diferencia sensible en el comportamiento de los catalizadores es que en el caso del catalizador 5Pd-2.5Cu/GS no se detectó ión nitrito entre los productos de reacción, y que la selectividad a ión amonio fue mucho menor. Este hecho es destacable, pues una alta selectividad a nitrógeno es fundamental con vistas a la aplicabilidad de los catalizadores. Con vistas a profundizar en este comportamiento se llevaron a cabo experimentos de reducción de ión nitrito, observándose una mayor actividad por parte del catalizador 5Pd-2.5Cu/GS. Además, se llevaron a cabo experimentos en presencia de dióxido de carbono con el fin de tamponar el pH del medio de reacción, pudiéndose observar los resultados en la Figura 2. En el caso del catalizador 5Pd-2.5Cu/CAC, la introducción de dióxido de carbono en el medio de reacción conduce a una reducción acusada de la selectividad a ión nitrito, y en menor medida de la selectividad a amonio. No se observa sin embargo un influencia significativa en el caso del catalizador 5Pd-2.5Cu/GS. Puede establecerse que la reducción del pH del medio de reacción disminuye la generación de ión nitrito. Este fenómeno se produciría en el caso del catalizador 5Pd-2.5Cu/GS sin necesidad de adición de dióxido de carbono gracias a su alta acidez superficial en la proximidad de los centros activos, y la adición de dióxido de carbono no supondría una mejora adicional. La diferencia de acidez superficial entre los dos carbones activados fue puesta de manifiesto mediante la caracterización por TPD y los valores de  $\text{pH}_{\text{slurry}}$ , contribuyendo tanto grupos oxigenados superficiales como grupos de fósforo formados durante la activación.



**Figura 2. Conversión de nitrato y selectividad en ausencia y presencia de dióxido de carbono para a) 8 horas de reacción y b) conversión del 50%.**

Los resultados relativos a la influencia de la concentración de fase activa sobre la actividad y selectividad se muestran en la Figura 3 para el soporte GS. Se observa como el aumento de la concentración de Pd mejora sensiblemente la actividad, llegando a conversiones de nitrato cercanas al 100%, aunque también da lugar a un aumento ligero de la selectividad a amonio. En el caso del Cu, se consigue un máximo de actividad y un mínimo en la selectividad a amonio cuando la su concentración es del 2,5%.



**Figura 3. Conversión de nitrato y selectividad en de catalizadores preparados a partir de soporte GS (tiempo de reacción: 8 h).**

Los catalizadores preparados con el soporte GS y fase bimetalicas Pd-Sn y Pd-In ofrecieron altas actividades, particularmente en el caso del Pd-In, aunque inferiores a las de los catalizadores Pd-Cu. También mostraron una selectividad despreciable a ión nitrito, lo que muestra la influencia del soporte en este aspecto. Sin embargo, la selectividad a ión amonio fue importante: 12% para el Pd-Sn y 22% para el Pd-In. El catalizador óptimo (5Pd-2.5Cu/GS) permitiría tratar agua con una concentración de 100 mg/L de nitrato y alcanzar los requerimiento de la normativa europea para el nitrato, nitrito y amonio.

#### 4. Conclusiones.

El empleo de carbones activados ácidos permite preparar catalizadores Pd-Cu/C con alta actividad en la reducción de nitrato, nula generación de nitrito y una baja selectividad a amonio. La concentración óptima de fase metálica es 5% para el Pd y 2,5% para el Cu. El Cu proporciona mejores resultados para los soportes ensayados que el Sn y el In.

#### 5. Agradecimientos.

Los autores agradecen la financiación recibida del Ministerio de Economía y Competitividad (CTQ2012-32821)

#### 6. Bibliografía.

- Al Bahri, M., Calvo, L. Gilarranz, M.A., Rodriguez, J.J., Epron, F. (2013) *Appl. Catal. B: Environ.* 138–139, 141– 148.
- Calvo, L., Gilarranz, M.A., Casas, J.A., Mohedano, A.F. Rodriguez, J.J. (2010) *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 5603–5609.
- Pinto, M., Andrade, M., Barboza, F. (2007) *Catal. Today* 123, 171-176.
- Prüsse, U., Hörold, S., Vorlop, K.D. (1997) *Chem. Ing. Technol.* 69, 93–97.
- Wang, Y., Qu, J., Liu, H., Hu, C. (2007) *J. Mol. Catal. A: Chem.* 272, 31-37.