

ELIMINACIÓN CATALÍTICA DE OXOANIONES EN AGUA UTILIZANDO CARBÓN ACTIVADO PROVENIENTE DE LA BIOMASA

Peroni, María Belén^{*1,2}, Fermanelli, Carla³, Saux, Clara³, Casella, Mónica¹, Jaworski, María^{1,2}

¹Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge J. Ronco” Calle 47 N° 257, 1900 La Plata, Buenos Aires, Argentina

²Facultad de Ingeniería (UNLP), 47 N° 257. La Plata. Argentina

³Centro de Investigación y Tecnología Química (CITEQ) CONICET UTN Regional Córdoba. Maestro López esq Cruz Roja (5016) Córdoba
belen.peroni@ing.unlp.edu.ar

Palabras claves: NITRATOS, NITRITOS, BROMATOS, CARBÓN ACTIVADO, CATÁLISIS

RESUMEN

Se estudió la eliminación de NO_3^- , NO_2^- y BrO_3^- en aguas empleando catalizadores sintetizados a partir carbón activado comercial (C_{com}) y carbón activado obtenido de cáscara de maní ($\text{C}_{\text{maní}}$), haciéndose una comparación de sus propiedades estructurales. Ambos carbones se utilizaron como soportes de catalizadores sintetizados a base de PdCu para ser empleados en la eliminación de oxoaniones en aguas. Los materiales obtenidos se caracterizaron por BET, TPR y SEM. La propuesta presentada en este trabajo es una potencial alternativa para revalorizar desechos agrícolas y disminuir su volumen, al utilizar como precursor de carbón activado cáscara de maní, considerando su producción a gran escala y gran disponibilidad en Argentina.

Introducción

La incorporación de agua con NO_3^- al organismo, en cantidades superiores a 50 ppm (según la OMS [1]) es perjudicial para la salud pudiendo generarse a partir de éste tanto N-nitrosaminas, las cuales son mutagénicas, como NO_2^- , por reducción en el tracto gastrointestinal. Esto puede causar una deficiencia de oxígeno en la sangre de los lactantes llamado metahemoglobinemia [2]. En el caso de NO_2^- , el límite permitido por la OMS es de 3 ppm. Los métodos más empleados para la desinfección de aguas, como la ozonización, generan como subproducto BrO_3^- a partir de Br^- presente en agua [3], el cual es carcinogénico en niveles mayores a 0,01ppm [1]. Actualmente, los tratamientos que existen para la remoción de estos contaminantes concentran los iones, pero no los eliminan, [4] o involucran etapas de post-tratamiento que encarecen el proceso global. Por el contrario, en la reducción catalítica, los aniones son transformados en productos inocuos (NO_3^- y NO_2^- a N_2 , BrO_3^- a Br^-). El objetivo de este trabajo es contribuir a la mejora de un sistema catalítico de eliminación de oxoaniones, de manera de minimizar el costo de esta tecnología y al mismo tiempo, utilizar productos de desecho revalorizándolos.

Experimental

Caracterización de soportes y catalizadores: se utilizó el bio-carbón obtenido en la pirolisis de la cáscara de maní (provisto por “Lorenzati, Ruetsch y Cia.”, Ticino, Córdoba, Argentina) y carbón activado comercial marca Norit. La síntesis de $C_{\text{maní}}$ se realizó siguiendo el protocolo publicado por Fu et al. (2019) [5]. Se determinaron sus propiedades superficiales utilizando un analizador Micromeritics ASAP 2020 y sus microestructuras, mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) empleando un microscopio FE-SEM Sigma. Para los ensayos de reducción térmica programada (TPR) de los catalizadores PdCu/C_{com} y PdCu/C_{maní} se utilizó un equipo Quantachrome, modelo QuantasorbJr.

Adición de las fases activas: los catalizadores se prepararon por el método de impregnación a humedad incipiente empleando las sales PdCl₂ y Cu(NO₃)₂. Para obtener los óxidos de Pd y Cu, Tabla 1. Catalizadores sintetizados

Cat.	Sop.	F.A.(%p/p)
1PdCu/C _{com}	C _{com}	1 Pd, 03 Cu
1PdCu/C _{maní}	C _{maní}	1 Pd, 03 Cu
5PdCu/C _{com}	C _{com}	5 Pd, 03 Cu

éstos se calcinaron durante 2 h a 400°C (rampa de calentamiento de 10°C/min) en **una mufla en contacto con aire**. La nomenclatura, soporte y cantidad de fase activa de cada catalizador se detallan en la Tabla 1.

Reacción catalítica: se llevaron a cabo en un sistema batch donde el catalizador, **previamente se redujo en corriente de H₂ durante 2 h a 400°C (rampa de calentamiento de 10°C/min y flujo de 400 mL/min)**. Luego, se colocaron **100 mg de catalizador** en agua desionizada y desgasificada conteniendo 100 ppm de NO₃⁻ o NO₂⁻. En el caso de BrO₃⁻, la concentración inicial fue de 50 ppm, **utilizando 50 mg de catalizador. Estos valores fueron seleccionados a partir de información bibliográfica.** La reacción se produjo a presión atmosférica y temperatura ambiente durante 3 h con agitación (**200 rpm**) y con constante burbujeo de H₂ (**400 mL/min**) **como agente reductor, de manera tal que la solución estuviera saturada.** Periódicamente, se tomaron muestras para analizar la disminución en la concentración de los oxoaniones y la concentración final de NH₄⁺ **mediante cromatografía iónica. Cada ion se analizó en experimentos separados.**

Resultados y discusión

Caracterización de los carbones: se muestran los resultados del área BET (A_{BET} en m²/g), volumen de poros (V_{poro} en cm³/g) y diámetro de poros (D_{poro} en Å).

Tabla 2. Propiedades texturales

Sop	A _{BET}	V _{poro}	D _{poro}
C _{com}	984	0,39	2,47
C _{maní}	872	0,34	2,39

Se observa que ambos materiales presentan una elevada área BET y son mesoporosos. $C_{\text{maní}}$ presenta características superficiales similares al C_{com} y una estructura altamente porosa debido a su proceso de activación.

En la Fig. 1 se pueden ver las imágenes SEM de $C_{\text{maní}}$ (izquierda) y C_{com} (derecha). En $C_{\text{maní}}$ se

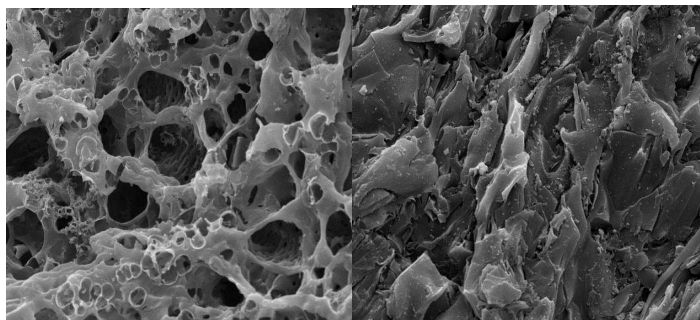


Figura 1. Imágenes SEM de $C_{\text{maní}}$ y C_{com}

aprecia una estructura tipo col, muy irregular, con presencia de poros anchos de tamaño variable, lo que podría deberse al tratamiento sufrido por el material de partida. En C_{com} , por el contrario, se observa una estructura fibrosa, con algunas zonas con grietas y poros más rudimentarios.

Caracterización de los catalizadores: para estudiar la reducibilidad de los catalizadores $1\text{PdCu}/C_{\text{com}}$ y $1\text{PdCu}/C_{\text{maní}}$, se analizaron los perfiles de TPR (Fig. 2). Para ello, se emplearon 50 mg de muestra que fue tratada en flujo de H_2/N_2 (1:10) con un caudal de $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ y una rampa de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Para $1\text{PdCu}/C_{\text{com}}$ se observa un pico a 62°C [6] correspondiente a la descomposición del β -hidruro de Pd mientras que el pico entre $100\text{-}170^\circ\text{C}$ se atribuye a

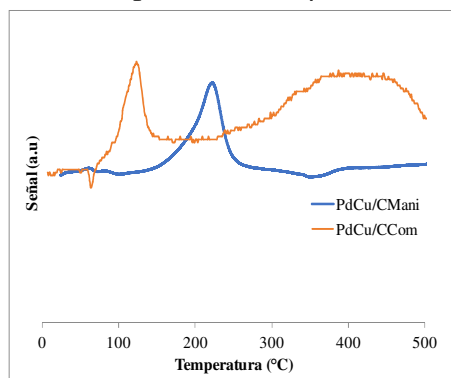


Figura 2. TPR de $\text{PdCu}/C_{\text{com}}$ y $\text{PdCu}/C_{\text{maní}}$

la reducción de Pd o especies PdCu [7]. En $1\text{PdCu}/C_{\text{maní}}$ está ausente el pico a 62°C , mientras que el de reducción de Pd y PdCu se encuentra a aproximadamente 222°C , lo que implica que la fase activa PdCu posee una interacción más fuerte con el soporte $C_{\text{maní}}$. Para ambos catalizadores está ausente el pico correspondiente a la reducción de Cu (entre $380\text{-}420^\circ\text{C}$) lo que significa que la presencia de Pd favorece el spillover del H_2 que hace que el Cu se reduzca a menor temperatura.

Resultados catalíticos: en la Fig. 3 se muestran los resultados correspondientes a la eliminación de NO_3^- (izquierda), NO_2^- (centro) y BrO_3^- (derecha) para los catalizadores analizados. Puede verse que todos ellos fueron activos. Comparando $1\text{PdCu}/C_{\text{com}}$ con $5\text{PdCu}/C_{\text{com}}$, puede verse que se obtuvieron mejores resultados para aquel que tenía mayor cantidad de fase activa, **notándose una mayor velocidad inicial (v_0) para estos últimos, en todos los casos**. Asimismo, comparando $1\text{PdCu}/C_{\text{com}}$ y $1\text{PdCu}/C_{\text{maní}}$, se ve que dan resultados similares, lo cual es muy prometedor para el $C_{\text{maní}}$. En cuanto a la actividad en la reacción para los distintos oxoaniones, se observa que la reducción de BrO_3^- fue la que tuvo mejor conversión, seguida por la eliminación de NO_2^- y NO_3^- . El BrO_3^- se reduce exclusivamente a Br^- , mientras que el NO_3^- y NO_2^- se reducen a NH_4^+

(producto indeseable) y N_2 . Se observó, además, que en la eliminación de NO_3^- se genera NO_2^- como producto intermedio, el cual desaparece al finalizar la reacción. En lo referente a la selectividad de la reacción de NO_3^- y NO_2^- , en todos los casos fueron superiores al 98% para N_2 . Los valores de conversión y selectividad fueron calculados según las ecuaciones descriptas en [8].

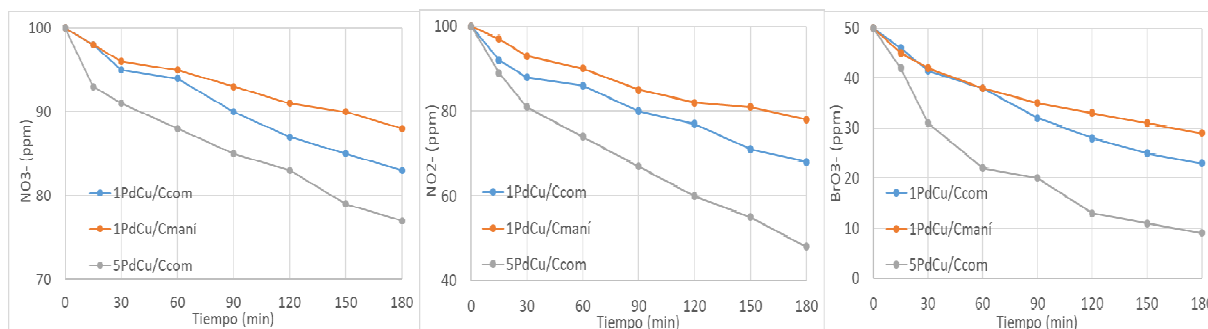


Figura 3. Resultados catalíticos de eliminación de NO_3^- , NO_2^- y BrO_3^-

Conclusiones

Se prepararon, caracterizaron y evaluaron catalizadores PdCu soportados en carbón comercial y carbón proveniente de residuo de cáscara de maní con el objeto de eliminar NO_3^- , NO_2^- y BrO_3^- en aguas en presencia de H_2 como agente reductor. Los catalizadores evaluados fueron activos en la eliminación de los oxoaniones, aunque su actividad fue baja en el tiempo de reacción estudiado, muy probablemente debido limitaciones difusionales de los reactivos. Además, se vio una marcada influencia en la actividad en función de la cantidad de fase activa utilizada.

Referencias

- [1] <https://www.who.int/es>
- [2] M. Rotiroti, E. Sacchi, M. Caschetto, C. Zanotti, L. Fumagalli, M. Biasibetti, T. Bonomi, B. Leoni; Journal of Hydrology, 623 (2023) 129868
- [3] Y. Li, L. Ren, T. Wang, Z. Wu, Z. Wang; Journal of Hazardous Materials; 446 (2023) 130688
- [4] R. Li, B. Feng, B. Xi, N. Chen, Y. Jiang, Y. Zhao, M. Li, Q. Dang, B. Zhao; Ecological Engineering (2017) 106, 523–531.
- [5] Y. Fu, Y. Shen, Z. Zhang, X. Ge, M. Chen; Science of the Total Environment (2019) 646, 1567–1577.
- [6] S.T.Thompson; (2015) Palladium-Rhenium Catalysts for Production of Chemicals and Fuels from Biomass (Tesis de doctorado). Graduate Faculty of North Carolina State University, Raleigh, North Carolina.
- [7] X. Du, H. Li, J. Yu, X. Xiao, Z. Shi, D. Mao, G. Lu; Catalysis Science & Technology (2015) 5, 3970–3979.
- [8] B. Peroni, M. Navas, H. P. Bideberripe, B. Barbero, M.L. Casella, M. A. Jaworski; Industrial and Engineering Chemistry Research <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c01784>