

POTABILIZACIÓN DE AGUAS CONTAMINADAS CON NITRATOS A PARTIR DE RESINAS CATALITICAS DE Pd-Sn

Barrios Érica Inés^{AB}, Vergara Lourdes^{AB}

^A*Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica –UNL-CONICET*

^B*Facultad de Ingeniería Química*

Área: Ingeniería

Sub-Área: Ambiental

Grupo: X

Palabras clave: nitratos, reducción catalítica, intercambio iónico

INTRODUCCIÓN

Los nitratos y nitritos son unos de los contaminantes mas encontrados en aguas subterráneas y superficiales, las cuales constituyen el principal recurso de agua potable del planeta. Esto ha motivado el estudio de diferentes procesos para la potabilización de aguas contaminadas debido a que nitratos y nitritos son nocivos para la salud humana, en concentraciones superiores a 45 mg/L y 0.1 mg/L respectivamente, causando enfermedades.

Actualmente, para la descontaminación de corrientes de agua, se utilizan diferentes procesos biológicos y fisicoquímicos, los cuales presentan algunas desventajas como ser muy costosos y requieren una ulterior purificación de los efluentes.

Sin embargo, existe la reducción catalítica. La misma se desarrolla como una técnica que no produce otros contaminantes y una vez realizada la inversión inicial en el catalizador, resulta económica y genera excelentes rendimientos temporales.

Es por esto, que en el presente trabajo se busca utilizar los conocimientos adquiridos a partir del estudio de catalizadores Pd-Sn soportados sobre una resina de intercambio aniónica. Estos fueron evaluados en un reactor batch y posteriormente en un reactor continuo. Además, se muestran resultados de un novedoso proceso de regeneración de la resina catalítica. De esta manera se lograría agua apta para consumo humano según norma que exige la Organización Mundial de la Salud.

METODOLOGÍA

Preparación del catalizador

Se prepararon catalizadores de Pd-Sn soportados sobre resina aniónica macroporosa WA30 (Mitsubishi). La deposición del Pd se realizó utilizando solución de PdCl₂, la cantidad a utilizar se calculó de manera de tener el porcentaje de Pd deseado en el catalizador. Al finalizar el depósito de Pd, la solución 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), lo que provoca la reducción del Pd⁺² a Pd⁰. Luego se filtra y se enjuaga con solución de ClNa hasta obtener pH neutro en el sobrenadante. Después, se realizó la incorporación del Sn. Para este fin, se burbujea H₂ durante 2 horas, previo al agregado de la solución de Sn.

El precursor de estaño utilizado fue $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La cantidad necesaria de esta solución se agrega bajo burbujeo de H_2 durante 2 horas. Posteriormente se elimina el sobrenadante y se reduce con solución 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-Sn soportado sobre una resina aniónica macroporosa saturada en iones cloruro. Se prepararon catalizadores con distintas cargas de Pd: 2, 1 y 0,4% (m/m), y relaciones Pd:Sn 1:1, 4:1, 10:1 y 40:1.

Evaluación catalítica en reactor batch

El reactor consiste en un balón de vidrio de fondo redondo con tres bocas y agitación magnética, a temperatura ambiente y a presión atmosférica. Por la boca central se toman las muestras, por una de las bocas laterales se introduce el electrodo para medir el pH y por la tercer boca se ubica el sistema de burbujeo de H_2 y CO_2 , este último, con el objetivo de mantener el pH constante a valores promedio de 5,8. Se inicia la reacción cuando se agrega un volumen de solución concentrada de KNO_3 , de modo que la concentración inicial de nitratos sea de 150 mg NO_3^- /L. La masa de catalizador utilizada fue de 0.3 g. Se tomaron muestras a intervalos de tiempo regulares y se determinó la concentración de nitratos, nitritos y amonio de cada una de ellas. Al finalizar la experiencia, se agregó una masa de 5 g de NaCl, y se dejó intercambiar iones con el objetivo de extraer los nitratos y nitritos intercambiados en la resina. Se determinó la concentración de nitratos y nitritos de esta solución, para observar la conversión real.

Evaluación catalítica en reactor continuo

El catalizador fue evaluado en un reactor continuo de lecho fijo con burbujeo de H_2 ingresando por la parte inferior del reactor. La reacción fue a temperatura ambiente, utilizando una solución saturada en CO_2 que presentó un pH de entrada al reactor de 5,8, y contenía una concentración de 105.4 mg NO_3^- /L. El agua denominada sintética contenía además de nitratos, cloruros, sulfatos y bicarbonatos en concentraciones de 125 mg/L, 100 mg/L y 160 mg/L respectivamente. El volumen de resina catalítica utilizado fue de 7 mL, el flujo de agua de 2,8 mL/min y el caudal de hidrógeno de 1,75 mL/min.

El proceso de regeneración se llevó a cabo haciendo circular H_2 durante 75 horas a través del lecho. Luego se hizo circular 1L de solución de NaCl 20 g/L a un caudal de 12 mL/min con el objetivo de eluir todos los iones presentes en la resina. Finalmente la concentración de nitratos y nitritos fue indetectable, mientras que la concentración de amonio fue de 0.83 mg/L indicando que el 100% de los iones nitratos y nitritos presentes al finalizar el proceso fueron reducidos durante esta etapa. De este modo, la resina catalítica queda en óptimas condiciones para un nuevo ciclo de reacción.

RESULTADOS

Experiencias Batch

La Figura 1 muestra la evolución de la concentración de nitratos en función del tiempo para la serie de catalizadores Pd(2%)-Sn(n%). Es la resultante de dos procesos que ocurren en simultáneo, la reducción catalítica y el intercambio iónico. A bajos tiempos se observa una disminución muy rápida de la concentración de nitratos, debida a la rápida velocidad con que los iones se intercambian en los sitios de la resina. Sin embargo, se observa la presencia de nitritos y amonio, lo que indica que un porcentaje de nitratos está siendo reducido. Para poder determinar la actividad de estos catalizadores y compararlos entre sí, se determinó la conversión de nitratos a los 120 minutos de reacción utilizando la siguiente expresión:

$$X(\%) = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} * 100 \quad (1)$$

Donde X es la conversión final debida a reacción química, C_0 la concentración inicial de nitratos, y C_f es la concentración final de los mismos. Es importante remarcar que la concentración final de nitratos mostrada en la figura 1 no es la que se utilizó para el cálculo de la conversión, ya que una determinada cantidad de nitratos se encuentran intercambiados en la resina y no fueron reducidos. Para solucionar esto, al final de la experiencia, se adicionó una masa conocida de NaCl, que desplazó los nitratos intercambiados en la resina, permitiendo determinar la concentración final real de los mismos. También se observa que el catalizador de mayor actividad fue el Pd(2%)-Sn(0.5%).

Cuando ocurre la reducción de nitratos sobre catalizadores bimetálicos, estos son convertidos a nitritos a través de una reacción redox sobre el metal promotor, en este caso el Sn. El hidrógeno activo (adsorción disociativa en el metal noble) reduce el promotor metálico, completando de este modo el ciclo redox.

En la Figura 1 también se muestra la evolución de nitritos y amonio del catalizador de mayor actividad de esta serie (Pd(2%)-Sn(0.5%)). La concentración final mostrada en la gráfica fue de 0.099 mg/L, mientras que la determinada luego del agregado de ClNa al final de la reacción fue de 0.17 mg/L. Esto demuestra que los nitratos siguen un mecanismo de reacción en el que luego de ser reducidos a nitritos en los sitios Pd-Sn se desorben, y una parte de ellos se intercambia en los sitios de la resina. La otra parte migra hacia los sitios de Pd para ser transformado en N_2 o NH_4^+ . La Figura 1 muestra además que la concentración de nitritos en solución se incrementa durante los primeros minutos de la reacción, y luego decrece debido a que los mismos son reducidos rápidamente mientras decrece la concentración de nitratos. Los resultados confirman que los nitritos son intermediarios en la reacción, y que finalmente son reducidos a NH_4^+ o N_2 .

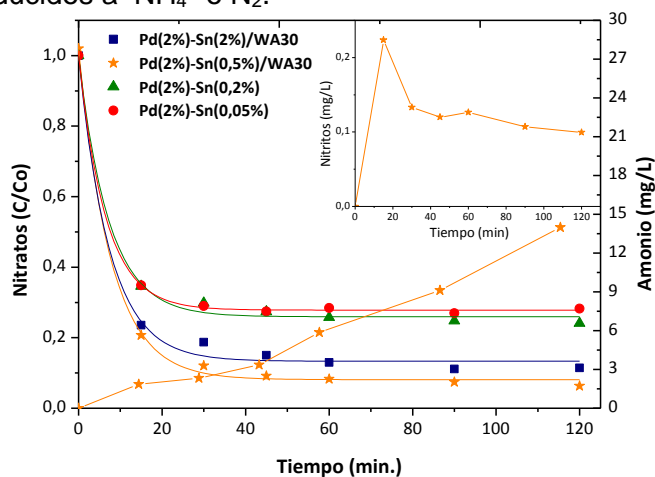


Figura 1. Evolución de la concentración de nitratos en función del tiempo para catalizadores Pd (2%)-Sn(n %)

Experiencias en reactor continuo

En la figura 2 se muestra la conversión de nitratos y la concentración de salida de nitritos y amonio en una experiencia realizada en un reactor continuo. Durante los primeros 1000 mL de agua tratada se observa que la conversión de nitratos es del 100 %. El proceso predominante en esta etapa es el intercambio iónico, aunque la presencia de amonio y nitritos indican que también se está produciendo la reducción de un porcentaje de nitratos. Luego se observa una abrupta caída en la conversión, debido a la saturación de la resina, por lo que en esta etapa del proceso, el intercambio iónico deja de ser la componente predominante, incrementándose el

porcentaje de nitratos reducidos. Esto se ve reflejado en la creciente concentración de amonio a la salida del reactor, que asciende de 0.5 mg/L a valores promedio de 2.9 mg/L. La concentración de nitritos se encuentra siempre por debajo de 0,08 mg/L, siendo un valor que cumple con los estándares de calidad de agua. El valor de 50% en el que se estabiliza el proceso, se encuentra por debajo del observado en el reactor batch. Esto se debe al bajo caudal de hidrógeno utilizado en la experiencia y por este motivo se observa un notable incremento en la selectividad a N₂. Es importante remarcar que en toda la experiencia no se observó desactivación del catalizador, incluso en presencia de iones competidores. Se determinó que la concentración de nitratos, nitritos y amonio en los 16 litros de agua tratada fueron de 46.24, 0.072 y 2.93 mg/L respectivamente. Tanto nitratos como nitritos cumplen con los estándares de calidad sugeridos por la OMS mientras que el amonio se encuentra por encima de los valores sugeridos (0.5 mg/L).

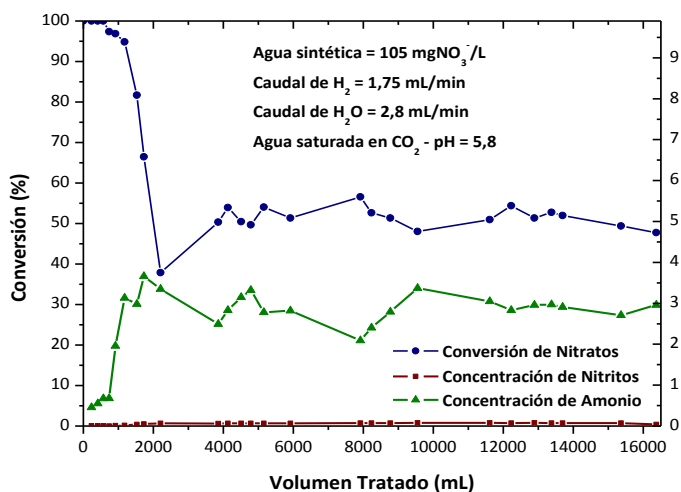


Figura 2. Concentración de salida de nitritos y amonio y conversión de nitratos. Reactor continuo. Catalizador: Pd (2%)-Sn(2%)/WA30.

CONCLUSIONES

La técnica de reducción catalítica permitió obtener catalizadores bimetálicos Pd-Sn soportados sobre una resina macroporosa de intercambio aniónico, donde el metal promotor (Sn) se deposita preferencialmente sobre la superficie del metal activo (Pd). En experiencias realizadas en reactor batch, los catalizadores con mayor carga de Sn mostraron buena actividad para la eliminación de nitratos en agua y muy buenas selectividades a N₂, siendo el de mejor performance la relación 4:1. Con cargas de Sn más bajas no se obtuvieron buenas actividades debido a que no hubo suficiente concentración de sitios bimetálicos, que es donde se produce la reducción de nitratos a nitritos.

Evaluando a los catalizadores en reactor continuo se obtuvo un buen comportamiento catalítico y mostraron una excelente estabilidad. Además fue posible regenerar la resina luego de su utilización, mediante un proceso de reducción e intercambio de los iones adsorbidos. Por lo tanto, el proceso catalítico desarrollado es muy promisorio desde el punto de vista de su aplicación a escala industrial, lo cual motiva la continuación del estudio en sistema continuo.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- A. Kapoor, T. Viraraghavan, J. of Environ. Eng. 1997, 123, 371.
- A. Pintar. Catal. Today 2003, 77, 451.
- G. Mendow, C. Grosso, C. Querini. AR079465 A1, 2012. Boletín de patentes N° 679, INPI, p. 49.