



Purificación de agua: Eliminación de nitratos,
nitritos y compuestos orgánicos utilizando
catalizadores en polvo y estructurados

Ing. FERNANDA MIRANDA ZOPPAS

SANTA FE, 2018



PURIFICACIÓN DE AGUA: ELIMINACIÓN DE NITRATOS, NITRITOS Y COMPUESTOS ORGÁNICOS UTILIZANDO CATALIZADORES EN POLVO Y ESTRUCTURADOS

Esta tesis en cotutela ha sido presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral, para la obtención del Grado Académico de Doctor en Tecnología Química y como requisitos de la Universidade Federal do Rio Grande do Sul, para la obtención del Grado Académico de Doctor en Ingeniería, Area de Concentración: Ciencia y Tecnología de Materiales.

Directores:

Eduardo Miró (UNL)

Andrea Moura Bernardes (UFRGS)

Co-directora: Fernanda Albana Marchesini (UNL)

Jurados:

Maria Alicia Volpe (UNS)

Annelise Kopp Alves (UFRGS)

Sergio De Miguel (UNL)



SANTA FE, 2018

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

**PURIFICAÇÃO DE ÁGUA: ELIMINAÇÃO DE NITRATOS, NITRITOS E
COMPOSTOS ORGÂNICOS UTILIZANDO CATALISADORES EM PÓ E
ESTRUTURADOS**

Tese de doutorado realizada em regime de cotutela no Programa de Doctorado en Tecnología Química da Universidad Nacional del Litoral, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Tecnología Química, e no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia, Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Orientadores:

Eduardo Miró (UNL)

Andrea Moura Bernardes (UFRGS)

Co-orientadora: Fernanda Albana Marchesini (UNL)

Banca:

Maria Alícia Volpe (UNS)

Annelise Kopp Alves (UFRGS)

Sergio De Miguel (UNL)

Porto Alegre, 2018.

Cuéntame qué haces,
procura no trabajar tantísimas horas,
diviértete más,
pues como se está poniendo el mundo
muy pronto nos va a ir de la vil tostada,
y no vale la pena irse de este mundo
sin haberle dado tantito gusto a la vida

Frida Kahlo

Agradecimientos

A mis directores: Albana, Andrea y Eduardo por su enseñanza y dedicación.

A mi familia y amigos por hacer este camino siempre más feliz.

A todos los compañeros de Físico-química: Bren, Sabri, Diana, Ane, Nico Ferreira, Pauli, Luisote, Pau, Luisito, Anto, Yoha, Angi, Nano, Nico Sacco, Laurita, Pocho, Agus Sanchez, Fer Mori, Beti, Ale, Sole, Leti, Juampi, Eze, Juan, Ana, Lau, Laury, Laura, Inés, Alicia, John, Claudio....espero no estar olvidando a nadie.

A mis compañeros en Lacor, en Porto Alegre, en especial a Salatiel, que me ayudó mucho en el mundo de los procesos avanzados de oxidación.

A Rami y Agus, de “Upside Down” por su amistad, y por siempre estar atentos para dudas y cuestionamientos, a veces existenciales.

A todos los amigos que aportaron muestras de agua potable de distintos lugares de Argentina: Laura Schaufler, Pedro Querini, Luciana Manelli, Paula Firman, Pau, Ane, Beti, Rami, Agus, Pauli y Ale.

A mis queridos “focas”, Carolina y Thiago, en primer lugar, por su amistad, en segundo, por su apoyo moral incondicional en todos mis momentos de tesista.

A Ariel, por ser mi faro, porque la noche es oscura y llena de terrores.

Muchas Gracias!!!

Índice

_Toc534223514

Antecedentes	11
Valor científico-tecnológico del trabajo realizado	11
Antecedentes	14
Valor científico-tecnológico do trabalho realizado.....	14
Resumen	16
Resumo	19
Abstract.....	22
Capítulo 1. Revisión bibliográfica	25
Introducción	25
1.1 Métodos de purificación	27
1.1.1 Tratamiento biológico	28
1.1.1.1 Lodos activos	28
1.1.1.2 Biodiscos.....	29
1.1.1.3 Tratamiento Bioelectroquímico.....	30
1.1.1.4 Bioreactores de membrana (MBR).....	30
1.1.1.5 Asimilación	31
1.1.1.6 Remoción anaeróbica.....	32
1.1.1.7 Ventajas y desventajas de los procesos biológicos	32
1.1.2 Electrorreducción	32
1.1.3 Adsorción.....	33
1.1.4 Electrodialisis	33
1.1.5 Ósmosis Inversa.....	34
1.1.6 Intercambio iónico.....	34
1.1.7 Catálisis heterogénea.....	35
1.1.7.1 Tipos de catalizadores reportados.....	36
1.1.7.2 Catalizadores monometálicos.....	37
1.1.7.3 Catalizadores bimetálicos.....	38
1.1.7.4 Soportes	38
1.1.7.5 Mecanismo de la reducción catalítica	40
1.1.7.6 Influencia del pH.....	41
1.1.7.7 Agentes reductores.....	41

1.1.7.7.1 Hidrógeno.....	42
1.1.7.7.2 Ácido Fórmico.....	43
1.1.7.7.3 Ion citrato.....	45
1.1.7.7.4 Hidracina.....	46
1.1.7.7.5 Oxalato.....	46
1.1.8 Procesos oxidativos avanzados.....	47
1.2 Uso de agua potable real en lugar de agua “sintética”.....	51
1.3 Objetivos de la tesis.....	52
Capítulo 2. Parte Experimental.....	54
2.1 Preparación de los catalizadores.....	54
2.1.1 Soportes empleados.....	54
2.1.1.1 Catalizadores soportados en alúmina.....	55
2.1.1.2 Catalizadores soportados en fibras de carbono activado.....	58
2.2 Caracterización de catalizadores.....	63
2.2.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	63
2.2.2 Difracción de rayos X (DRX).....	63
2.2.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	64
2.2.4 Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS).....	65
2.2.5 Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X (EDX o FRX).....	66
2.2.6 Reducción en Temperatura Programada (TPR).....	66
2.2.7 Quimisorción dinámica de H ₂	67
2.3 Evaluación catalítica.....	67
2.3.1 Soluciones utilizadas en las reacciones.....	68
2.3.2 Reactor.....	68
2.3.3 Determinación de los compuestos nitrogenados y de ácido fórmico.....	71
2.1.1.3 Electroforesis Capilar.....	73
2.3.3.1.1 Flujo electrosmótico.....	74
2.1.1.4 Carbono Orgánico Total (TOC).....	75
2.4 Degradación del ácido fórmico por procesos oxidativos avanzados.....	76
2.4.1 Soluciones.....	76
2.4.2 Equipo de reacción.....	76
2.4.3 Evaluación de degradación del ácido fórmico.....	77
2.1.1.5 Fotólisis directa.....	77
2.1.1.6 Fotocatálisis heterogénea.....	78
2.1.1.7 Oxidación electroquímica.....	78

2.1.1.8	Fotoelectrooxidación	78
2.1.1.9	Voltametrías cíclicas	78
2.4.4	Procedimientos analíticos	79
Capítulo 3. Catalizadores de Pd,In/Al ₂ O ₃		80
3.1	Consideraciones preliminares	80
3.1.1	Estudio de la capacidad de adsorción del soporte y del catalizador.....	81
3.1.2	Estudio de la actividad catalítica de los catalizadores monometálicos	81
3.1.3	Estudio de diferentes agentes reductores y selección del mas eficiente para la reducción catalítica de nitratos	82
3.2	Reducción de nitratos.....	83
3.2.1	Comparación de las eficiencias obtenidas con el catalizador reducido con hidracina vs el catalizador reducido con H _{2(g)} , empleando H _{2(g)} como agente reductor.	83
3.2.2	Selección del agente reductor.....	85
3.2.3	Comparación de las eficiencias obtenidas con el catalizador reducido con H _{2(g)} vs el catalizador reducido con hidracina, empleando AF como agente reductor a diferentes pH.	87
3.2.3.1	Descomposición del ácido fórmico	91
3.2.4	Estudio de diferentes parámetros en la eficiencia de la reacción.....	93
3.2.4.1	Efecto del pH	93
3.2.4.1.1	Corrección del pH durante la reacción.....	93
3.2.4.1.2	pH inicial.....	97
3.2.4.2	Efecto de la concentración inicial de Nitrato	103
3.2.4.3	Efecto de la concentración inicial de agente reductor	107
3.2.4.4	Efecto de la carga metálica	110
3.2.4.5	Efecto de la forma del catalizador: Pellet vs polvo.....	115
3.2.4.6	Desactivación.....	118
3.3	Reducción de nitritos.....	120
3.4	Caracterización.....	122
3.4.1	Microscopia electrónica de barrido (SEM)	123
3.4.2	Difracción de rayos X (DRX)	125
3.4.3	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	128
3.4.4	Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS)	130
3.4.5	Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X (EDX o FRX)	131
3.4.6	Reducción en Temperatura Programada (TPR).....	132
3.4.7	Oxidación en Temperatura Programada (TPO).....	132
3.4.8	Quimisorción dinámica de H ₂	133

3.5	Conclusiones parciales.....	135
Capítulo 4. Pd, In/ACF		136
4.1	Evaluación catalítica	137
4.1.1	Hidrógeno como agente reductor utilizando el catalizador de Pd:In/ACF (1,8:X)%p/p.....	137
4.1.1.1	Estabilidad a largos tiempos de reacción.....	144
4.1.2	Ácido fórmico como agente reductor utilizando catalizador de Pd:In/ACF (1,8:X)%p/p.....	147
4.1.2.1	Descomposición del ácido fórmico	148
4.1.2.2	Reducción de nitratos con catalizador Pd,In (1,8:x)%p/p.....	150
4.1.2.2.1	Efecto de la concentración inicial de agente reductor y del nitrato.....	151
4.1.2.2.2	Efecto del pH.....	154
4.1.2.2.3	Efecto de la relación Pd:In.....	154
4.1.2.2.4	Aspectos sobre la Selectividad.....	156
4.1.2.2.5	Otros efectos sobre el catalizador	157
4.1.2.3	Reducción de nitritos con catalizadores de Pd,In (1,8:x)%p/p.....	159
4.1.3	Fibras sintetizadas por impregnación húmeda	162
4.1.3.1	Descomposición del ácido fórmico	162
4.1.3.2	Reducción de nitratos.....	163
4.1.3.3	Reducción de nitritos.....	166
4.2	Caracterización de las fibras sintetizadas por deposición autocatalítica	168
4.2.1	Microscopia electrónica de barrido (SEM)	168
4.2.1.1	Fibras utilizadas en reacción con H ₂ como agente reductor	168
4.2.1.2	Fibras utilizadas con AF como reductor	173
4.2.2	Difracción de rayos X (DRX)	178
4.2.2.1	Catalizadores utilizados en reacción de hidrogenación de nitrato	178
4.2.2.2	Fibras utilizadas con ácido fórmico como reductor	178
4.2.3	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	180
4.2.3.1	Caracterización de las fibras usadas con hidrógeno como reductor	180
4.2.4	Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS).....	181
4.2.5	Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X (EDX o FRX)	182
4.2.6	Oxidación en Temperatura Programada (TPO).....	183
4.2.7	Reducción en Temperatura Programada (TPR).....	184
4.2.8	Quimisorción dinámica de H ₂	185
4.3	Caracterización de las fibras sintetizadas por impregnación húmeda	185
4.4	Conclusiones parciales.....	190

Capítulo 5. Degradación del ácido fórmico por Procesos oxidativos avanzados ..	192
5.1 Oxidación del ácido fórmico	192
5.1.1 Caracterización.....	193
5.1.2 Fotólisis directa.....	195
5.1.3 Fotocatálisis heterogénea.....	197
5.1.4 Oxidación electroquímica	200
5.1.5 Foelectrooxidación	202
5.2 Oxidación del ácido fórmico en presencia de nitrato	204
5.2.1 Caracterización.....	205
5.2.2 Fotólisis Directa	206
5.2.3 Fotocatálisis heterogénea.....	207
5.2.4 Oxidación electroquímica	210
5.2.5 Foelectrooxidación	213
5.3 Conclusiones parciales.....	218
Capítulo 6. Aplicación en aguas naturales	220
6.1 Objetivos	220
6.2 Toma de muestras.....	220
6.3 Resultados	222
6.3.1 Caracterización de las aguas naturales	222
6.3.2 Evaluación Catalítica.....	227
6.4 Conclusiones Parciales.....	235
Capítulo 7. Conclusiones y perspectivas futuras	236
7.1 Trabajos Futuros	239
7.1.1 Eliminación de contaminantes del agua utilizando catálisis asistida con electrólisis...240	
Publicaciones	242
Anexo 1	244
Aguas residuales alta carga nitrogenada	244
Anexo 2	245
Síntesis por Deposición autocatalítica	245
Métodos analíticos.....	245
Electroforesis Capilar	245
Método Colorimétrico de Griess [10, 200]	248
Ejemplo de curva de calibración para el espectrómetro UV-VIS utilizada para el análisis de Nitritos.	249
Método reducción con columna de Cd + Método colorimétrico de Griess.....	249

Ejemplo de curva de calibración para el espectrómetro UV-VIS utilizada para el análisis de Nitratos.....	250
Método de Berthelot modificado [10].....	250
Ejemplo de curva de calibración para el espectrómetro UV-VIS utilizada para el análisis de Amonio.....	252
Consideraciones generales.....	252
Anexo 3.....	254
Ensayos de adsorción.....	254
Actividad Catalítica de catalizadores monometálicos.....	255
Selección de agentes reductores.....	257
Efecto del suministro de N ₂ durante la reacción.....	258
Anexo 4.....	261
Hoja de seguridad del hidrato de hidracina.....	261
Ensayos de adsorción.....	263
Anexo 5.....	264
Diagramas de Pourbaix.....	264
Referencias.....	268

Antecedentes

En el desarrollo de este doctorado en cotutela se combinarán las experiencias del grupo brasileño (LACOR, PPGE3M, UFRGS, Porto Alegre) con el grupo argentino (INCAPE, CONICET, Santa Fe). En el primero de los grupos la estudiante ha desarrollado su trabajo de maestría, y la directora propuesta para esta beca, que a su vez coordina un proyecto entre UFRGS e INCAPE, posee importante experiencia en la eliminación de nitratos, nitritos y compuestos orgánicos contaminantes del agua [1-8]. Por otra parte, en el grupo de INCAPE se ha desarrollado una importante trayectoria en la eliminación catalítica de contaminantes utilizando catalizadores bimetalicos. Estas experiencias complementarias han permitido el desarrollo del proyecto internacional entre ambos grupos, que ha dado origen a la estadia de cuatro estudiantes de UFRGS en INCAPE.

Valor científico-tecnológico del trabajo realizado

Una motivación fundamental para el desarrollo de este trabajo en conjunto, es un conocido hecho: el notorio incremento en la actividad industrial de las últimas décadas ha originado numerosas fuentes de contaminación de los cursos de agua, motivando la investigación y desarrollo de procesos eficientes para la purificación de los mismos. A su vez, estos esfuerzos están fuertemente impulsados por la implementación de regulaciones ambientales cada vez más restrictivas. La variedad de contaminantes de diferente origen, que se encuentran en el agua contaminada por diferentes efluentes, hace necesario el desarrollo de procesos específicos, constituidos por combinaciones de diferentes etapas de tratamiento. Además, la manufactura de productos químicos, farmacéuticos, poliméricos, agroquímicos, colorantes, etc., da origen a una gran variedad de productos tóxicos no deseados, muchos de los cuales son compuestos orgánicos de escasa degradabilidad biológica y alta toxicidad. Otros ejemplos de contaminantes son los nitratos (NO_3^-) y nitritos (NO_2^-), siendo estos últimos aquellos que mayor relevancia tienen en nuestra región.

La investigación y desarrollo de tecnologías para purificar el agua contaminada con NO_3^- han aumentado de forma constante durante los últimos años [9]. En términos generales, la contaminación del agua con nitratos, se produce debido a la confluencia de diversos factores, entre ellos se pueden enumerar: la disminución de las aguas subterráneas por el alto consumo, el incremento del uso de fertilizantes y pesticidas, y la contaminación con desechos químicos de origen domiciliario e industrial [10]. Posibles tecnologías para el tratamiento de nitrato incluyen intercambio iónico [11-13], tratamiento biológico [14-27], ósmosis inversa [28], electrodiálisis [29], reducción electroquímica [11-13, 30, 31] y reducción catalítica [13, 32-38]. La reducción catalítica por agentes reductores ha sido considerada como uno de los métodos más prometedores para el tratamiento de agua contaminada con nitratos, empleando catalizadores sólidos bimetálicos.

En este sentido, en los últimos años se han estudiado distintas condiciones operacionales, combinaciones de metales en los catalizadores, con el objetivo principal de obtener el equilibrio óptimo entre conversión y selectividad hacia el nitrógeno.

En la literatura, ya está reportado el uso del ácido fórmico como agente reductor para la reducción de nitratos en medio acuoso, utilizando catalizadores bimetálicos como una alternativa al uso del hidrógeno por su mayor facilidad de operación [39-42] y por proporcionar el control de pH in situ. Se estudiaron distintas condiciones operacionales y los resultados obtenidos son comparables a los obtenidos con el hidrógeno. Ese hecho impulsa la continuidad de las investigaciones con ese reductor, y también de otros reductores que puedan reemplazar el hidrógeno en esa reacción.

Otra motivación es el hecho que no se encuentran trabajos que describan el comportamiento de estos agentes reductores cuando se utilizan soportes estructurados, en especial fibras de carbono como soporte para los catalizadores bimetálicos.

Además, la desactivación de los catalizadores no se ha estudiado en detalle, especialmente para los sistemas bimetálicos. Estos estudios son importantes si se prevén aplicaciones futuras a escala de planta piloto y sistemas de tratamiento de aguas, potables o residuales a escala industrial.

En esta tesis se combinan varios aspectos de investigación para el desarrollo de condiciones operacionales y empleo agentes reductores innovadores en la reducción catalítica de nitrato, aprovechando datos anteriores del grupo, en donde se desarrollaron distintos catalizadores, combinando metales nobles y no nobles, distintos soportes y condiciones de

reacción, logrando determinar las mejores condiciones operacionales para la reducción de nitratos, utilizando el hidrógeno como agente reductor.

Antecedentes

No desenvolvimento deste doutorado em co-tutela, as experiências do grupo brasileiro (LACOR, PPGE3M, UFRGS, Porto Alegre) serão combinadas com o grupo argentino (INCAPE, CONICET, Santa Fé). No primeiro dos grupos, a aluna desenvolveu seu mestrado, e a orientadora proposta para essa bolsa, que por sua vez coordena um projeto entre a UFRGS e o INCAPE, possui experiência significativa na eliminação de nitratos, nitritos e poluentes orgânicos da água [1-8]. Por outro lado, no grupo INCAPE, uma importante trajetória foi desenvolvida na eliminação catalítica de contaminantes usando catalisadores bimetálicos. Essas experiências complementares permitiram o desenvolvimento do projeto internacional entre os dois grupos, o que deu origem à permanência de quatro alunos da UFRGS no INCAPE.

Valor científico-tecnológico do trabalho realizado

Uma motivação fundamental para o desenvolvimento deste trabalho em conjunto é um fato conhecido: o forte aumento da atividade industrial nas últimas décadas tem levado a inúmeras fontes de poluição dos cursos de água, incentivando a pesquisa e desenvolvimento de processos eficientes para a purificação dos mesmos. Por sua vez, esses esforços são fortemente impulsionados pela implementação de regulamentações ambientais cada vez mais restritivas. A variedade de poluentes de diferentes origens, encontrados em águas contaminadas por diferentes efluentes, torna necessário o desenvolvimento de processos específicos, compostos por combinações de diferentes estágios de tratamento. Além disso, a fabricação de produtos químicos, farmacêuticos, poliméricos, agroquímicos, corantes, etc. dá origem a uma grande variedade de produtos tóxicos indesejados, muitos dos quais são compostos orgânicos de baixa biodegradabilidade e alta toxicidade. Outros exemplos de poluentes são nitratos (NO_3^-) e nitritos (NO_2^-), sendo estes últimos aqueles que têm maior relevância em nossa região.

A pesquisa e o desenvolvimento de tecnologias para purificar a água contaminada com NO_3^- aumentaram constantemente nos últimos anos [9]. Em termos gerais, a poluição da água com nitratos ocorre devido à confluência de vários fatores, dentre os quais podem ser listados: a diminuição das águas subterrâneas devido ao alto consumo, o aumento no uso de fertilizantes

e pesticidas, e a poluição com resíduos químicos de origem domiciliar e industrial [10]. Possíveis tecnologias para o tratamento de nitrato incluem troca iônica [11-13], tratamento biológico [14-27], osmose reversa [28], eletrodialise [29], redução eletroquímica [11-13, 30, 31] e redução catalítica [13, 32-38]. A redução catalítica por agentes redutores tem sido considerada como um dos métodos mais promissores para o tratamento de águas contaminadas com nitratos, utilizando catalisadores sólidos bimetálicos.

Neste sentido, nos últimos anos foram estudadas diferentes condições operacionais, combinações de metais nos catalisadores, com o objetivo principal de obter o balanço ótimo entre conversão e seletividade ao nitrogênio.

Na literatura, já foi relatado o uso de ácido fórmico como agente de redução para a redução de nitratos em meio aquoso, utilizando catalisadores bimetálicos como uma alternativa ao uso de hidrogênio para proporcionar facilidade de operação [39-42] e para proporcionar controle de pH in situ. Diferentes condições operacionais foram estudadas e os resultados obtidos são comparáveis aos obtidos com o hidrogênio. Esse fato impulsiona a continuidade das investigações com esse redutor, e também de outros redutores que podem substituir o hidrogênio nessa reação.

Outra motivação é o fato de não haver trabalhos que descrevam o comportamento desses agentes redutores quando são utilizados suportes estruturados, principalmente fibras de carbono como suporte para os catalisadores bimetálicos.

Além disso, a desativação dos catalisadores não foi estudada em detalhes, especialmente para sistemas bimetálicos. Esses estudos são importantes se as aplicações futuras forem previstas na escala de uma planta piloto e sistemas de tratamento de água, potável ou residual em escala industrial.

Esta tese combina diversos aspectos da pesquisa para o desenvolvimento de condições operacionais e uso de agentes redutores inovadores na redução catalítica de nitrato, aproveitando dados anteriores do grupo, onde diferentes catalisadores foram desenvolvidos, combinando metais nobres e não nobres, diferentes suportes e condições de reação, sendo capaz de determinar as melhores condições operacionais para a redução de nitratos, utilizando o hidrogênio como agente redutor.

Resumen

En el Capítulo 1 se introduce la presencia de los nitratos y nitritos en el medio ambiente y luego se describe de qué manera afecta a la salud de las personas. Además, se incluyen los métodos disponibles para su eliminación en aguas, citando sus ventajas y desventajas. Se presentan los objetivos de esta tesis.

En el Capítulo 2 se describe la parte experimental de la presente Tesis. Se tiene en cuenta la preparación de los soportes, la preparación, acondicionamiento y activación de los catalizadores monometálicos y bimetálicos. Posteriormente, el capítulo finaliza con la descripción de los equipos y las condiciones experimentales con las cuales se lleva a cabo la reacción de eliminación catalítica de NO_3^- y NO_2^- y la caracterización fisicoquímica de los catalizadores empleados. También se presentan los procesos avanzados de oxidación para la degradación del ácido fórmico y las respectivas condiciones de evaluación.

En el Capítulo 3 se presentan los resultados de evaluación catalítica, utilizando catalizadores bimetálicos soportados en alúmina en la reducción catalítica de nitratos y nitritos, utilizando el Pd e In como fases activas. Se muestran los resultados referentes al uso de agentes reductores alternativos, entre esos el principal en estudio, el ácido fórmico, como reemplazo al H_2 gaseoso, que es el comúnmente empleado en los estudios encontrados en literatura. También se presentan los resultados de la actividad catalítica en función del cambio del método de reducción en la etapa de síntesis, y como eso afecta la actividad catalítica y selectividad hacia gas nitrógeno. Se exhibe la caracterización de estos catalizadores, frescos y usados y se relacionan sus características con la actividad catalítica obtenida. Se verificó una mayor dispersión en el catalizador reducido en fase acuosa. Además, este presenta una superficie más rica en índio que el mismo catalizador reducido en fase gas.

En el mismo capítulo, se hace una comparación entre el uso de alúmina en polvo versus alúmina en pellets, con el objetivo de verificar la pérdida de actividad catalítica cuando éste es influenciado por el control difusivo en lugar del control químico. Se obtuvo una pérdida de actividad catalítica. Por otro lado, hubo una mejora en la selectividad a para el producto deseado de la reacción, el N_2 .

En el capítulo 4 se estudia la implementación de fibras de carbono, como un soporte estructurado con distintas características y su comparación con el desempeño observado para la alúmina. Para este último fin, se sintetizan fibras de Pd con diferentes cantidades de metal

promotor, por la técnica de deposición autocatalítica. Estas se prueban con el hidrógeno como agente reductor y seguidamente con el ácido fórmico. Cuando se utilizó el hidrógeno como reductor, se observó la total conversión de nitratos en el tiempo de evaluación para las fibras de proporción Pd:In igual a 4:1 y 2:1. Los resultados obtenidos fueron relacionados con las propiedades del soporte. Sin embargo, al utilizar el ácido fórmico, se observó el mismo comportamiento antes obtenido con los pellets, es decir, una pérdida de actividad catalítica y como ventaja, una significativa mejora de la selectividad hacia gases de nitrógeno.

También se presenta la síntesis de fibras monometálicas y bimetálicas con la misma fase activa (Pd y Pd, In) por la técnica de impregnación húmeda. Estos catalizadores también fueron evaluados, utilizando el ácido fórmico como agente reductor. Los catalizadores presentaron muy buena actividad catalítica para la reducción de nitritos. Sin embargo, la reducción de nitratos fue incompleta en 120 minutos. Por otra parte, la selectividad a gas nitrógeno fue cercana a los 100%, superior a la selectividad encontrada anteriormente en los estudios que emplearon hidrógeno como agente reductor.

En el capítulo 5, se estudia la degradación del ácido fórmico por distintos procesos avanzados de oxidación. En ese capítulo se exhibe la eficiencia de la degradación por cuatro procesos: la fotólisis directa, la fotocatalisis heterogénea, la oxidación electroquímica y la fotoelectrooxidación. Esta etapa es requerida en el escalado del uso del ácido fórmico como agente reductor, ya que es necesario, una vez realizada la reacción de reducción para eliminar los nitratos, eliminar el remanente de fórmico en el caso de que no sea totalmente consumido durante la reducción del nitrato. Se verificó que el proceso electroquímico es el que domina la oxidación del ácido fórmico en comparación con el proceso fotoquímico y fotocatalítico. Además, el mecanismo por el cual ocurre la oxidación es mediado, es decir, debido a la generación de radicales OH en el medio

También se presenta el mismo estudio de degradación del ácido fórmico cuando el nitrato está presente en el medio. Con respecto a la degradación del ácido fórmico, se observó un ligero incremento de la eficiencia de cada proceso visto por separado. Sin embargo, el nitrato en si no se remueve de forma eficiente durante el tratamiento por los procesos avanzados de oxidación del ácido fórmico, y en los casos en que se redujo, generó predominantemente el amonio.

En el capítulo 6, se presenta la aplicación del catalizador que presentó el mejor compromiso entre actividad catalítica y selectividad, de los estudiados en el capítulo 3, a la

desnitrificación de aguas naturales, con el objetivo de evaluar la posibilidad de la pérdida de actividad catalítica en condiciones reales de operación, estudiando la interferencia producida por iones como cloruros, sulfatos, sodio, calcio entre otros, en el desempeño catalítico y selectividad. Se evalúa la performance de los catalizadores utilizando agua “real” extraída de distintos lugares de Argentina. La concentración de iones en las aguas naturales interfiere en la actividad del catalizador para la eliminación de nitratos. Se observó un efecto negativo de la presencia de iones en las aguas naturales, pero no se encontró un grupo específico, entre los compuestos que se caracterizaron, en el cual se pueda relacionar con los resultados de actividad catalítica encontrados.

Finalmente, en el capítulo 7 se presentan las conclusiones generales de la tesis, así como también, perspectivas futuras.

Resumo

O Capítulo 1 introduz a presença de nitratos e nitritos no ambiente e descreve como isso afeta a saúde das pessoas. Além disso, são apresentados os métodos disponíveis para sua eliminação nas águas, citando suas vantagens e desvantagens. Se apresentam os objetivos desta tese.

No Capítulo 2 é descrita a parte experimental desta tese. Na descrição, são levados em consideração a preparação dos suportes, a preparação, condicionamento e ativação dos catalisadores monometálicos e bimetálicos. Posteriormente, o capítulo termina com o detalhamento dos equipamentos e as condições experimentais com as quais se realizam as reações de eliminação catalítica de NO_3^- e NO_2^- . Também se apresentam as condições e técnicas de caracterização físico-química utilizadas para os catalisadores frescos e usados. Também são apresentados os processos de oxidação avançada para a degradação do ácido fórmico e as respectivas condições de avaliação.

O Capítulo 3 apresenta os resultados da avaliação catalítica, utilizando catalisadores bimetálicos suportados em alumina na redução catalítica de nitratos e nitritos, utilizando o Pd e In como fases ativas. Os resultados referentes ao uso de agentes redutores alternativos são mostrados, entre os quais o principal em estudo, o ácido fórmico, como substituto do H_2 gasoso, que é o tradicionalmente utilizado nos estudos encontrados na literatura. Os resultados da atividade catalítica também são apresentados em função do diferente método de redução no estágio usado na síntese, e como essa mudança afetou a atividade catalítica e seletividade para o gás nitrogênio. Foi exibida a caracterização destes catalisadores, frescos e usados, e suas características foram relacionadas à atividade catalítica obtida. Foi verificada uma maior dispersão no catalisador reduzido em fase aquosa. Além disso, os catalisadores sintetizados dessa forma têm uma superfície mais rica em índio do que o mesmo catalisador reduzido em fase gasosa.

No mesmo capítulo, é feita uma comparação entre o uso de alumina em pó versus alumina em pellets, com o objetivo de verificar a perda de atividade catalítica quando este é influenciado pelo controle difusivo ao invés do controle químico. Obteve-se uma perda de atividade catalítica. Por outro lado, houve uma melhora na seletividade a para o produto desejado da reação, N_2 .

No capítulo 4, estuda-se a implementação de fibras de carbono, como um suporte estruturado com características diferentes e sua comparação com o desempenho observado para a alumina. Para este último propósito, as fibras Pd com diferentes quantidades de metal promotor são sintetizadas pela técnica de deposição autocatalítica. Estes catalisadores são testados com hidrogênio como agente redutor e depois com ácido fórmico. Quando hidrogênio foi utilizado como redutor, obteve-se a conversão total de nitratos no tempo de avaliação para as fibras com proporção Pd:In igual a 4: 1 e 2: 1. Os resultados obtidos foram relacionados com as propriedades do suporte. No entanto, quando se utilizou o ácido fórmico na redução de nitratos, observou-se o mesmo tipo de comportamento obtido anteriormente com os pellets, ou seja, uma perda de atividade catalítica e, como vantagem, foi observada uma melhoria significativa na seletividade a nitrogênio gasoso.

Em seguida, apresentou-se a síntese de fibras monometálicas e bimetálicas com a mesma fase ativa (Pd e Pd, In) pela técnica de impregnação úmida. Estes catalisadores também foram avaliados, utilizando ácido fórmico como agente redutor. Os catalisadores mostraram uma atividade catalítica muito boa para a redução de nitritos. No entanto, a redução de nitrato foi incompleta em 120 minutos. Por outro lado, a seletividade aos gases nitrogenados foi próxima a 100%, superior à seletividade encontrada anteriormente nos estudos que utilizaram hidrogênio como agente redutor.

No capítulo 5, é estudada a degradação do ácido fórmico por diferentes processos avançados de oxidação. Neste capítulo, a eficiência da degradação é demonstrada por quatro processos: fotólise direta, fotocatalise heterogênea, oxidação eletroquímica e fotoeletrooxidação. Este passo é necessário no dimensionamento do uso do ácido fórmico como agente redutor, pois é necessário, uma vez realizada a reação de redução para eliminar os nitratos, eliminar o fórmico remanescente se este não for totalmente consumido durante a redução de nitrato. Verificou-se que o processo eletroquímico é o que domina a oxidação do ácido fórmico em comparação com o processo fotoquímico e fotocatalítico. Além disso, o mecanismo pelo qual a oxidação ocorre é mediado, isto é, devido à geração de radicais HO• no meio.

O mesmo estudo de degradação do ácido fórmico também é apresentado quando o nitrato está presente no meio. Houve um ligeiro aumento na eficiência de cada processo visto separadamente. No entanto, o próprio nitrato não se remove eficientemente durante o tratamento pelos processos avançados de oxidação do ácido fórmico e, nos casos em que foi reduzido, gerou predominantemente amônio.

No Capítulo 6, apresenta-se a aplicação do catalisador que apresentou o melhor compromisso entre atividade catalítica e seletividade, daquelas estudadas no Capítulo 3, à desnitrificação de águas naturais, a fim de avaliar a possibilidade de perda de atividade catalítica em condições reais de operação, estudando a interferência produzida por íons como cloretos, sulfatos, sódio, cálcio, entre outros, no desempenho catalítico e seletividade. O desempenho dos catalisadores é avaliado usando água "real" extraída de diferentes lugares da Argentina. A concentração de íons em águas naturais interfere na atividade do catalisador para a eliminação de nitratos. Observou-se um efeito negativo da presença de íons em águas naturais, mas não foi encontrado nenhum grupo específico, dentre os compostos que foram caracterizados, que poderia estar relacionado aos resultados de atividade catalítica encontrados.

Finalmente, o Capítulo 7 apresenta as conclusões gerais da tese, bem como as perspectivas futuras.

Abstract

Chapter 1 introduces the presence of nitrates and nitrites into the environment and describes how this affects people's health. In addition, the methods available for their disposal in waters are presented, citing their advantages and disadvantages. The objectives of this thesis are presented.

In Chapter 2 the experimental part of this thesis is described. In the description, the preparation of the supports, the preparation, conditioning and activation of the monometallic and bimetallic catalysts are taken into account. Subsequently, the chapter ends with the details of the equipment and the experimental conditions with which the catalytic elimination reactions of NO_3^- and NO_2^- are carried out. Also the physico-chemical characterization conditions and techniques used for fresh and used catalysts are presented. Besides, the advanced oxidation processes for the degradation of formic acid and the respective conditions of evaluation are shown.

Chapter 3 presents the results of the catalytic evaluation, using bimetallic catalysts supported on alumina in the catalytic reduction of nitrates and nitrites, using Pd and In as active phases. The results referring to the use of alternative reducing agents are shown, among which the main one being studied, formic acid, as a substitute for gaseous H_2 , which is traditionally used in studies found in the literature. The results of the catalytic activity are also presented as a function of the different reduction method in the stage used in the synthesis, and how this change affected the catalytic activity and selectivity for the nitrogen gas. The characterization of these catalysts, fresh and used, was exhibited and their characteristics were related to the catalytic activity obtained. Further dispersion in the reduced catalyst in the aqueous phase was verified. In addition, the catalysts synthesized in this way have a richer indium surface than the same reduced gas phase catalyst.

In the same chapter, a comparison is made between the use of powdered alumina versus alumina in pellets, in order to verify the loss of catalytic activity when it is influenced by the diffusive control instead of the chemical control. A loss of catalytic activity was obtained. On the other hand, there was an improvement in the selectivity for the desired product of the reaction, N_2 .

In Chapter 4, the implementation of carbon fibers as a structured support with different characteristics and their comparison with the observed performance for alumina is studied. For the latter purpose, Pd fibers with different amounts of promoter metal are synthesized by the autocatalytic deposition technique. These catalysts are tested with hydrogen as the reducing agent and then with formic acid. When hydrogen was used as a reductant, the total conversion of nitrates at the time of evaluation to the fibers with Pd: In ratio equal to 4: 1 and 2: 1 was obtained. The results obtained were related to the properties of the support. However, when formic acid was used in reducing nitrates, the same type of behavior previously obtained with the pellets was observed, that is, a loss of catalytic activity and, as an advantage, a significant improvement in nitrogen selectivity was observed gaseous.

Then, the synthesis of monometallic and bimetallic fibers with the same active phase (Pd and Pd, In) was presented by the wet impregnation technique. These catalysts were also evaluated using formic acid as the reducing agent. The catalysts showed a very good catalytic activity for the reduction of nitrites. However, the nitrate reduction was incomplete in 120 minutes. On the other hand, the selectivity to the nitrogen gases was close to 100%, superior to the selectivity previously found in the studies that used hydrogen as a reducing agent.

In chapter 5, the degradation of formic acid by different oxidation processes is studied. In this chapter, the efficiency of degradation is demonstrated by four processes: direct photolysis, heterogeneous photocatalysis, electrochemical oxidation and photoelectrooxidation. This step is necessary in the design of the use of formic acid as a reducing agent, since it is necessary, once the reduction reaction is carried out to eliminate the nitrates, to eliminate the remaining formic if it is not totally consumed during the reduction of nitrate. It has been found that the electrochemical process is what dominates the oxidation of formic acid in comparison with the photochemical and photocatalytic process. In addition, the mechanism by which oxidation occurs is mediated, ie due to the generation of HO • radicals in the médium.

The same degradation study of formic acid is also presented when the nitrate is present in the medium. There was a slight increase in the efficiency of each process seen separately. However, the nitrate itself is not efficiently removed during treatment by the advanced oxidation processes of formic acid and, where it has been reduced, it has generated predominantly ammonium.

In Chapter 6, the application of the catalyst that presented the best compromise between catalytic activity and selectivity, of those studied in Chapter 3, to the denitrification of natural waters is presented, in order to evaluate the possibility of loss of catalytic activity under real

operating conditions, studying the interference produced by ions such as chlorides, sulfates, sodium, calcium, among others, in the catalytic performance and selectivity. The performance of the catalysts is evaluated using "real" water extracted from different parts of Argentina. The concentration of ions in natural waters interferes with the activity of the catalyst for the elimination of nitrates. A negative effect of the presence of ions in natural waters was observed, but no specific group was found among the compounds that were characterized, which could be related to the results of catalytic activity found.

Finally, Chapter 7 presents the general conclusions of the thesis as well as future perspectives.

Capítulo 1. Revisión bibliográfica

Introducción

De toda el agua presente sobre la superficie terrestre, tan sólo un 2,5% está disponible para consumo humano en forma directa, con solo con un proceso de desinfección. El resto, se encuentra en océanos, mares, casquetes polares, glaciares o profundamente bajo tierra. De ese 5% de agua dulce, aproximadamente el 68% es agua subterránea; una fuente importante de agua potable para muchas personas a nivel mundial. Aproximadamente, un 50% de la población del mundo depende del agua subterránea para la obtención de agua potable [10].

La contaminación del agua se podría definir como un cambio en su calidad, que hace que no sea adecuada para un determinado uso o que causa un efecto perjudicial sobre los organismos vivos [43]. Particularmente, la contaminación del agua con nitratos, uno de los temas de estudio en esa tesis, se produce debido a la sumatoria de diversos factores, como por ejemplo: la disminución de las aguas subterráneas por el alto consumo, el incremento del uso de fertilizantes y pesticidas, y la contaminación con desechos químicos de origen domiciliario e industrial [10]. En general, los fertilizantes artificiales son aplicados como nitrato de amonio, sulfato de amonio, nitrato de calcio y amonio o urea, en función de las necesidades del cultivo. La mayor parte del amonio se convierte en nitrato en la zona superficial del suelo [44]. Cuando se acumula un nivel de NO_3^- mayor que el que las plantas pueden asimilar, el agua de riego y de lluvia hacen que los mismos percolen a través del suelo y alcancen las napas de agua subterránea y también los acuíferos [45]. Este proceso se conoce como lixiviación y la rapidez con que se produce depende del tipo de suelo [46]. Otra forma de acumularse el nitrato en las aguas superficiales y subterráneas, puede darse de forma natural. Las pequeñas cantidades de nitrógeno que contienen las rocas ígneas pueden proporcionar nitrato a las aguas naturales a través del proceso de meteorización. Todos los compuestos del nitrato son altamente solubles en agua y cualquiera de ellos que se forme en este proceso, se disolverá fácilmente.

Los ciclos del nitrógeno que operan en acuíferos en áreas áridas y semiáridas tienen diferencias importantes en comparación con los ciclos que operan en otros climas: se inhibe la desnitrificación, se promueve la acumulación de nitrato y otras sales y la contribución de N a partir de la deposición atmosférica y las tasas de volatilización son más altas. Las primeras tres diferencias, aumentan la probabilidad de degradación de la calidad del agua. La mejor estrategia

para evitar la contaminación por nitratos es evitar que el N ingrese al acuífero en primer lugar. Se ha identificado que el exceso del uso de fertilizantes es la fuente más importante de N para los acuíferos, pero también pueden contribuir otras fuentes como las aguas residuales domésticas tratadas o no tratadas y la movilización del N del suelo derivado de la deposición atmosférica.

El nitrato es uno de los contaminantes más ubicuos encontrados en las fuentes de agua potable, y debido a que su presencia en las aguas es cada vez más abundante, en la literatura hay estudios de numerosas técnicas para eliminar ese compuesto de aguas superficiales y subterráneas. A continuación, se describirán las principales propiedades físico-químicas de los nitratos.

Del grupo de contaminantes inorgánicos, el nitrato es uno de los más estudiados. (NO_3^-) es un anión con un peso molecular de 62 g/mol. El ion nitrato es la forma termodinámica más estable del nitrógeno combinado en los sistemas acuosos y terrestres oxigenados, de forma que hay una tendencia de todos los materiales nitrogenados a ser convertidos a nitratos en estos medios [47]. Por ser un ion altamente soluble y con un límite de toxicidad definido, representa un riesgo para la salud humana y tiene gran impacto en el ciclo natural del nitrógeno [11]. Los nitratos por sí solos son relativamente poco perjudiciales para los adultos, debido a que son fácilmente absorbidos y eliminados por su organismo. La toxicidad de los nitratos proviene de su conversión en nitritos, y de la posible formación endógena de nitrocompuestos, considerándose muchos de ellos cancerígenos o disparadores de la producción de diversos tipos de cáncer. El nitrito es significativamente más reactivo que el nitrato en la sub-superficie, ya que para su formación requiere un medio menos oxidante. Hay una gama limitada de condiciones redox en las que es estable [44]. Se forman naturalmente a partir de los nitratos, ya sea por oxidación bacteriana incompleta del nitrógeno en los sistemas acuáticos y terrestres o por reducción bacteriana [48]. En aguas naturales el nitrito rara vez está presente en concentraciones comparables a las del nitrato, excepto temporalmente en condiciones reductoras. Reacciona fácilmente con sustancias orgánicas disueltas, para formar compuestos de nitrógeno orgánico disuelto. Los nitritos son solubles en agua y, por lo general, más estables que el ácido del que provienen.

En la Tabla 1.1 se muestran los límites para nitratos, nitritos y amonio en agua potable, establecidos por diferentes organismos mundiales y en particular de Argentina y Brasil.

Tabla 1. 1. Límites establecidos para nitratos, nitritos y amonio en agua potable.

Organismos Nacional o internacional	Nitratos	Nitritos	Amonio
Comunidad Europea	50 mg/L	0,1 mg/L	0,5 mg/L
Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos [49]	10 N-mg/L	1,0 N-mg/L	No aplica
Código alimentario Argentino [50]	45 mg/L	0,1 mg/L	0,2 mg/L
Organización mundial de la Salud [51]	50 mg/L	3 mg/L	0,5 mg/L
Brasil. Ministério da Saúde, Portaria Nº 2.914/2011 [52].	10 N-mg/L	1,0 N-mg/L	1,5 N-mg/L ^a

^a como amonia (NH₃). N corresponde a la parte de nitrógeno en cada ion.

En la literatura no se ha encontrado información sobre la concentración de estos aniones cuando se trata de agua para descarte en cuerpos hídricos, como ríos y mares, ya que depende del caudal. En Brasil, los límites son 20 mg/L para nitrógeno amoniacal (la suma de amonia y amonio [53]) en aguas para descarga.

Según la Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Nación Argentina [54] , las concentraciones de NO₃⁻ en aguas dulces no contaminadas se sitúan en el rango de 0.1 mg/L a 1 mg/L de NO₃⁻, mientras que las de NO₂⁻ se sitúan en el rango de 25 µg/L a 50 µg/L, expresándolo como nitrógeno (N-NO₂⁻). Según el informe de dicha Subsecretaría, concentraciones mayores de NO₃⁻ a 1 mg/L indican un aporte de este ion por actividades antropogénicas. En conclusión, podemos afirmar que los principales contribuyentes a la contaminación de las aguas por nitratos y nitritos son las fuentes antropogénicas.

1.1 Métodos de purificación

En ese inciso se describen las principales tecnologías empleadas para la eliminación de nitratos presentes en agua. Cuando se trata de purificar el agua con alta cantidad de nitratos, en general los autores citan los parámetros de agua potable como objetivos de calidad a alcanzar. Cada una de estas tecnologías presenta ciertas ventajas y desventajas y la posibilidad de utilizarlas dependerá de una gran cantidad de factores como, por ejemplo, costos, calidad y uso que se le dará al agua a obtener, calidad inicial del agua a tratar, efluentes generados durante el proceso de purificación, y requerimientos de post-tratamiento. A continuación, se detallarán cada una de estas tecnologías.

1.1.1 Tratamiento biológico

Para el tratamiento biológico se requiere una comprensión completa de los procesos, ya sea de las transferencias de energía implicadas, así como también de las estequiometrias utilizadas para describirlos. Para la eliminación de nitrato, la reacción entre el carbono orgánico y el nitrato ocurre de acuerdo con la siguiente Ecuación:



En esta reacción, veinte electrones se transfieren desde el compuesto de carbono para reducir NO_3^- a N_2 . Las reacciones redox a menudo se dividen convenientemente en dos semi reacciones (ecuaciones 1.2 y 1.3),



Para reducir el nitrato a gas nitrógeno, un donador de electrones tiene que ser proporcionado abiótica o biológicamente. Los nitritos y el amoníaco constituyen dos especies de nitrógeno muy importantes, que se producen por lo general durante las reacciones de reducción de nitrato, ya sea como un producto intermedio o como un producto final no deseado.

Entre los procesos de tratamiento biológico más empleados actualmente se puede enumerar los que se detallan a continuación.

1.1.1.1 Lodos activos

El proceso de lodos activados se emplea para remover nitrógeno mediante el desarrollo de dos etapas biológicas sucesivas: nitrificación y desnitrificación [55]. Tradicionalmente la

remoción de nitrógeno por vía microbiana está basada en nitrificación autotrófica y desnitrificación heterotrófica [18].

En la primera etapa, la *nitrificación*, el nitrógeno orgánico¹ y el amoniacal (NH_4^+) se oxidan a nitrito (NO_2^-) y nitrato (NO_3^-) a través de las bacterias nitrificantes, en presencia de oxígeno. En una segunda etapa, la *desnitrificación*, el nitrato se reduce a N_2 a través de las bacterias heterotróficas desnitrificantes, en ausencia de oxígeno libre (condiciones anóxicas) y en presencia de una fuente de carbono [55, 56].

Para que ocurra la desnitrificación biológica es necesaria la disponibilidad de materia orgánica biodegradable, que actúa como fuente de carbono para generar material celular y como fuente de energía para proporcionar electrones. La fuente de carbono puede añadirse al efluente a ser tratado (fuente externa), como por ejemplo -metanol, o la misma agua residual en bruto (tal como se la recibe en la planta, con altas DBO y DBQ), añadida en la fase desnitrificante del proceso de remoción de nitrógeno [57]. Las fuentes de carbono y electrones generalmente utilizadas en el proceso de desnitrificación son glucosa, [58], metanol [59], etanol [60] y acetato [61-65].

1.1.1.2 Biodiscos

Consiste en el tratamiento del agua utilizando un reactor con la biomasa inmovilizada en un disco rotatorio. Los principales factores que afectan la eficiencia de remoción de nitrógeno, son: oxígeno disuelto, tamaño, estructura de las partículas de lodo, forma de aeración, temperatura, relación carbono/nitrógeno, pH, entre otros [66, 67].

En la literatura están reportadas diferentes estrategias de operación con reactores de biodiscos, priorizando la remoción de nitrógeno², alcanzando en promedio, entre 80% y 95% de remoción, partiendo de nitrógeno amoniacal [66]. Sin embargo, lo que sigue siendo una limitación técnica, es la adaptación de los grupos de bacterias no deseadas a las condiciones que

¹ Nitrógeno orgánico es el nitrógeno de proteínas y ácidos nucleicos, en diversos estados de degradación como, aminos, urea, etc.

² Se refiere a la suma de todas las especies de N que se pueden encontrar en el agua.

inicialmente pueden ser limitantes, pero que a largo plazo resulta en una caída en la eficiencia del proceso global.

1.1.1.3 Tratamiento Bioelectroquímico

Es el de tratamiento de aguas residuales a través de un sistema bioelectroquímico. Los sistemas bioelectroquímicos (BES) se definen como sistemas electroquímicos en los que microorganismos electroquímicamente activos catalizan una reacción en el cátodo o en el ánodo [68]. Es un tipo de tratamiento que actúa en la remoción de compuestos orgánicos y de nitrógeno.

Los microorganismos electroquímicamente activos son capaces de transferir electrones extracelularmente [69, 70] y pueden utilizar este mecanismo para transferirlos a un electrodo (ánodo), mientras que están oxidando (y así removiendo) los materiales orgánicos en aguas residuales. Los microorganismos funcionan como un catalizador para la oxidación electroquímica de la materia orgánica [70, 71] y el electrodo es, por lo tanto, un bioanodo microbiano. El tratamiento bioelectroquímico de las aguas residuales puede ser realizado eléctricamente por un acoplamiento del bioanodo microbiano a un contra-electrodo (cátodo) que realiza una reacción de reducción. Como resultado de esta conexión eléctrica entre el ánodo y el cátodo, las reacciones en el electrodo pueden ocurrir y los electrones pueden fluir del ánodo hacia el cátodo (es decir, la corriente eléctrica puede fluir) [68]. Estos sistemas, tales como células microbianas de combustible (MFC) y células microbianas de electrólisis (MEC), se consideran actualmente como una tecnología prometedora para la producción de energía a partir de materia orgánica presente en aguas residuales [68]. Las densidades de corriente que pueden generarse con BES de laboratorio ya alcanzan niveles aproximados de los requisitos para aplicaciones prácticas. Sin embargo, la aplicación a gran escala de tratamientos bioelectroquímicos de efluentes no es simple, por razones microbiológicas, ya que numerosas cuestiones técnicas y económicas necesitan ser resueltas.

1.1.1.4 Bioreactores de membrana (MBR)

Los MBR constituyen una alternativa prometedora al proceso de lodo activado convencional pues la completa separación sólido/líquido por la membrana permite la operación

en mucha mayor concentración de lodo. Otra ventaja del uso de membrana es la alta calidad del efluente obtenido a partir de filtración por membranas [72]. El efluente producido por el MBR puede ser reutilizado directamente, sin ningún tratamiento adicional.

En la práctica, las diferentes condiciones ambientales durante la operación a largo plazo del sistema biológico de tratamiento de efluentes, deben permitir la selección de diferentes poblaciones microbianas de nitrificación, en forma independiente de la biomasa inicial [57, 73].

1.1.1.5 Asimilación

Este mecanismo se efectúa bajo dos formas, asimilación por microorganismos, particularmente bacterias, y o por cultivo vegetal superficial (NH_4^+ y NO_3^-). La asimilación microbiana está principalmente asociada a la utilización del carbono durante el crecimiento de los microorganismos. La fracción mayor del nitrógeno asimilado microbiológicamente retornará a la fase líquida debido a la amonificación por la muerte de las células. La mayor parte de este nitrógeno puede también convertirse en humus [74].

La asimilación por el cultivo vegetal superficial varía estacionalmente y sólo ocurre la efectiva remoción del nitrógeno si la cosecha es hecha permanente y rutinariamente. Las estimaciones de eliminación de nitrógeno en los sistemas de flujo a la superficie en plena operación sitúan la retirada media entre 200 y 400 kg / ha por año. Los sistemas en plena operación presentan resultados en la remoción a través de la asimilación por la cobertura vegetal de 6 a 25% del nitrógeno que contenía el sistema [75].

El uso de plantas acuáticas en el tratamiento de aguas residuales, se justifica por su intensa absorción de nutrientes y por su rápido crecimiento, además de ofrecer facilidades de su retirada de las lagunas y por las amplias posibilidades de aprovechamiento de la biomasa recogida. En este sistema, el desempeño en la remoción de nitrógeno en las formas amoniacal y nitrato puede ser considerado muy satisfactorio, obteniendo remociones medias del 70% para nitrato y 78% de nitrógeno amoniacal [76].

1.1.1.6 Remoción anaeróbica

La remoción anaeróbica de nitrógeno ocurre a través del uso de microorganismos anaeróbicos oxidantes de amoníaco (Anammox)³, para efectuar la remoción autotrófica de nitrógeno amoniacal en aguas residuales, generadas en industrias, por medio de un reactor biológico de lecho fijo y flujo ascendente [77].

En el Anammox la oxidación del amoníaco ocurre concomitantemente a la reducción del nitrito, utilizando carbono inorgánico (CO₂) para el crecimiento microbiano [77, 78].

1.1.1.7 Ventajas y desventajas de los procesos biológicos

Los procesos biológicos son económicos [79, 80] y están bien estudiados, sin embargo, como desventajas, estos procesos requieren, un control continuo para permitir el crecimiento de microorganismos y generan lodos [81]. Además, los riesgos potenciales de contaminación microbiológica del agua tratada y sus correspondientes subproductos metabólicos resultan la principal desventaja que presenta esta tecnología. Esto provoca un incremento de la demanda de desinfectantes, o la necesidad de un post-tratamiento, como por ejemplo, la filtración [48]. También, las bajas velocidades de producción de agua tratada, y las restricciones de las bajas temperaturas pueden ser también tomadas como desventajas importantes de la desnitrificación biológica [43].

1.1.2 Electrorreducción

El tratamiento electroquímico consiste en utilizar células electrolíticas con al menos dos electrodos. Los electrodos permiten la circulación de corriente a través de un circuito eléctrico, siendo que la superficie del electrodo proporciona un cambio de electrones de las especies electrolíticas en solución. Estas especies son aquellas que se envuelven en reacciones redox por transferencia de cargas en la superficie del electrodo. El ánodo consiste en el electrodo en que

³ Del inglés, anaerobic ammonium oxidation, anammox es una sigla que hace referencia a un proceso biológico de remoción de nitrógeno utilizando bacterias anaerobias (que no utilizan oxígeno).

ocurren las reacciones de oxidación, mientras que en el cátodo se tienen las reacciones de reducción [82].

Los métodos electroquímicos ofrecen ventajas tales como: la falta de requisitos para los productos químicos antes o después del tratamiento (acondicionamiento de las aguas residuales), no hay producción de lodos, área pequeña ocupada por la planta y costos de inversión relativamente bajos. Cuando la concentración de nitrato es alta, el amonio puede constituir el producto final deseado de la reducción, ya que puede ser recuperado y utilizado, por ejemplo, para la producción de un fertilizante [80, 83].

La reducción electroquímica del nitrato está recibiendo más atención debido a su costo razonable y la posibilidad de generar nitrógeno como producto final. Además se pueden usar varios electrodos para convertir el nitrato a otros compuestos de nitrógeno [11-13, 30, 31, 81].

1.1.3 Adsorción

En el método de adsorción, el nitrato se une a la superficie a través de fisisorción o quimisorción. En ese sentido, los nanomateriales que tienen excelentes propiedades de adsorción poseen dos propiedades principales: su área superficial innata y la funcionalización externa. El área superficial, la actividad de adsorción, la ubicación de los átomos en la superficie, la falta de resistencia a la difusión interna y la alta energía de unión superficial también son algunos de los factores que determinan la capacidad de adsorción del nanomaterial [84].

Las técnicas de adsorción convencionales requieren una selección adecuada del adsorbente de modo que sea robusto y pueda funcionar en condiciones ambientales variables. La estimación de la eficacia de adsorción, la reutilización y la eliminación de los adsorbentes con nitrato también son algunos de los principales problemas [84].

1.1.4 Electrodialisis

Otra forma de tratar el agua contaminada que contiene iones de nitrato es a través de los Procesos de Separación de Membranas (MSP), por ejemplo, electrodiálisis (ED). Este proceso implica una separación por membranas de iones selectivamente, en el que se produce el transporte de iones, de una solución a otra [81]. Del tratamiento resulta una solución concentrada y una diluida (tratada). La solución concentrada, requiere un tratamiento adicional si esta no se reutiliza como fertilizante, por ejemplo. Menkouchi Sahli et al. [85] estudiaron la

eliminación del nitrato de agua subterránea salobre por ED, refiriéndose a la solución concentrada de nitrato obtenida, como la principal desventaja de este tipo de tratamiento.

1.1.5 Ósmosis Inversa

Otro tipo de tecnología utilizada comúnmente para la remoción de nitratos de agua destinada a consumo es la ósmosis inversa (OI), que es un proceso de separación por el cual el agua alimentada al sistema (contaminada con nitratos) pasa a través de una membrana semipermeable donde la fuerza impulsora es una diferencia de presión inducida entre ambos lados de dicha membrana. En este proceso, la solución concentrada contiene sustancias que no pasan a través de la membrana semipermeable [48].

El concentrado salino es el producto de procesos de desalinización que contienen alta salinidad, y, en muchos casos, productos químicos disueltos. Con la creciente demanda de agua, se están produciendo cantidades crecientes de salmueras en las plantas de desalinización que, al ser descartadas, producen severos impactos en el medioambiente. Por lo tanto, es necesario gestionar eficazmente este concentrado de desalinización, para garantizar una eliminación y reutilización más eficientes [86].

Una forma de tratar estas salmueras resultantes de los tratamientos por OI, es a través de la precipitación química empleando varios agentes precipitantes [87].

Como desventajas, la ósmosis inversa también es sensible a contaminantes distintos del nitrato. Requiere una cantidad específica de presión y también es propenso a la bioincrustación [84].

1.1.6 Intercambio iónico

El intercambio iónico es un proceso químico reversible en el cual los iones que se encuentran en un medio sólido permanente e insoluble (resina de intercambio) son intercambiados con otros iones que se encuentran en una solución acuosa. La dirección del intercambio dependerá de la selectividad de atracción de la resina de intercambio y de la concentración de los iones en la solución. Existen dos tipos de resinas de intercambio: catiónicas y aniónicas [48].

Las resinas de intercambio están comúnmente constituidas por una estructura polimérica reticulada que contiene grupos funcionales intercambiables. Las resinas catiónicas ácidas fuertes y débiles son dos tipos muy comunes de resinas que pueden intercambiar cationes. Por otro lado, las resinas aniónicas básicas fuertes y débiles son las utilizadas para remover aniones de soluciones acuosas, como por ejemplo los iones nitrato, nitrito, sulfato, bicarbonato y cloruro [48]. Sin embargo, la disposición de esta solución de regeneración constituye una gran desventaja que presenta el proceso de intercambio iónico. Además, las técnicas de intercambio iónico requieren un tratamiento posterior y son sensibles a diversos contaminantes presentes en el agua [84].

1.1.7 Catálisis heterogénea

En las últimas décadas, la reducción catalítica ha sido estudiada para remover el ion nitrato, reduciéndolo a gas nitrógeno mediante el uso de hidrógeno u otros agentes reductores. [43]. La reducción catalítica es una de las alternativas más prometedoras para la eliminación de nitratos, sin presentar los inconvenientes de los métodos convencionales, ya que en este caso el contaminante “*se elimina*”, convirtiéndose en $N_{2(g)}$.

Jensen et al. [89] proporcionaron una descripción general de las estrategias de tratamiento y las opciones de tratamiento actuales y convencionales, para la eliminación de nitratos y nitritos, incluidos los costos operacionales y problemas mas comunes a los que hay que enfrentarse cuando se ponen en marcha las tecnologías disponibles comercialmente. Esta descripción, permite justificar la investigación de estrategias novedosas que, de algún modo, pueden mejorar las técnicas convencionales. Puede utilizarse una infinidad de materiales.

Tyagi et al.[84] presentaron los nanomateriales, comúnmente utilizados en la remoción de nitratos (Figura 1.1): nanopartículas, nanotubos, nanoshells, nanoclusters, nanofibras y nanocompósitos. Estos materiales se utilizan principalmente en procesos de adsorción y reducción.

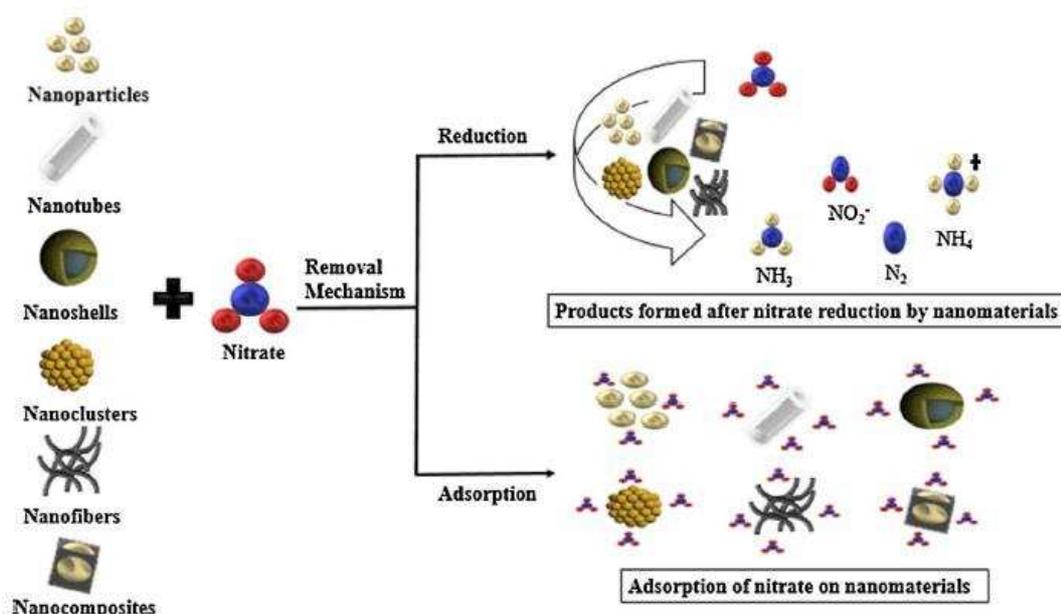


Figura 1. 1. Nanomateriales utilizados para la remoción de nitratos [84] en adsorción y en catálisis.

En los próximos puntos serán descritos con mayor detalle, los catalizadores comúnmente utilizados, condiciones de operación, mecanismos de reacción, agentes reductores empleados, entre otros factores, considerados importantes en el momento de evaluar la eficiencia y selectividad de la reacción de reducción catalítica de nitratos.

1.1.7.1 Tipos de catalizadores reportados

Entre los catalizadores más estudiados están los que están compuestos de un metal noble (Pd, Ir, Rh o Pt) [90], y un metal promotor (Cu, Sn, In, Ag, Ni, etc.). Varias combinaciones de metal noble-promotor han sido evaluadas, con el objetivo de encontrar un equilibrio óptimo entre la eliminación de nitratos y selectividad hacia el nitrógeno. El rendimiento catalítico depende de la interacción entre los dos metales. En general, Pd tiene mejor desempeño que Pt en conversión y selectividad hacia el nitrógeno, mientras que el Sn tiene óptimos resultados en términos de selectividad [91].

De acuerdo con Fan et. al (2011) [33], el mecanismo de reducción catalítica mediante catalizadores bimetálicos está asociado con la formación de sitios activos bimetálicos en la superficie.

1.1.7.2 Catalizadores monometálicos

Los catalizadores monometálicos se han estudiado en mucho menor medida que los sistemas bimetálicos. Esta clase se puede subdividir en dos tipos: los compuestos por Pd o Pt y soportados sobre un soporte reducible y aquellos que son de hierro de valencia cero (ZVI) [91].

La tasa de reacción, la actividad y la selectividad hacia los productos finales en la reducción catalítica de nitrato se ven significativamente afectadas por el soporte, la composición del catalizador y la estructura. Por un lado, se ha informado que los catalizadores monometálicos de Pd o Pt son inactivos para la reducción de nitratos cuando se soportan sobre materiales no reducibles tales como Al_2O_3 , carbón activado, Nb_2O_5 , SiO_2 , piedra pómez, resina o zeolitas [92]. La razón de la inactividad es la falta de un metal promotor, que desempeñe un papel activo en el mecanismo redox responsable de la reducción de nitrato.

Por otra parte, los catalizadores monometálicos basados en Fe han demostrado ser activos también para la reducción catalítica de nitratos. Los estados de oxidación Fe(III) y Fe(II) son fácilmente intercambiables. Fe(III) presente en la superficie del catalizador se reduce a Fe(II) cuando está en contacto con H_2 . El hierro en su estado de oxidación Fe(II) actúa como un agente reductor y puede convertir el nitrato en nitrógeno mientras recupera su estado de oxidación inicial, Fe(III).

El uso de catalizador de Fe monometálico soportado en carbón activado fue investigado por Shukla et al. utilizando reactores batch y continuos. La selectividad global hacia el nitrógeno fue casi del 100%, con conversiones de aproximadamente el 50% en ambos sistemas. La capacidad de Fe para reducir los nitratos en presencia de hidrógeno también se ha examinado utilizando catalizadores monometálicos soportados en materiales basados en Fe [93].

Entre los sistemas basados en hierro, aquellos que contienen Fe^0 (Zero Valent Iron, ZVI) son los que han sido más estudiados hasta el momento [94-100]. El mecanismo general de ZVI en la desnitrificación del agua, se basa en la capacidad del Fe^0 para reducir los nitratos cambiando de estado de oxidación. El bajo costo y la reducida toxicidad, hacen que ZVI sea adecuado para su inyección directa en los acuíferos para la remediación in situ del nitrato. Además, el uso de hierro cero-valente a nanoescala (nZVI) ha demostrado varios beneficios en

comparación con el ZVI a microescala. Como por ejemplo: la alta capacidad de reducción, el área superficial específica grande y la baja dosificación requerida [92].

Sin embargo, estos sistemas no son suficientemente selectivos para la formación de nitrógeno debido a la fuerte tendencia a la hidrogenación de estos soportes que promueve la generación de amonio. Se ha informado que los catalizadores monometálicos basados en Fe y los sistemas de ZVI alcanzan casi el 100% de selectividad de N₂ pero pobres tasas de conversión de nitratos. Estos inconvenientes se han abordado mediante la implementación de catalizadores bimetalicos, tema del próximo ítem.

1.1.7.3 Catalizadores bimetalicos

Muchos autores han estudiado los mecanismos de reacción para mejorar la actividad y la selectividad de la reacción hacia el gas nitrógeno mientras se evita la producción de amonio [38, 90, 101-111].

Se ha demostrado que el uso de diferentes pares metálicos y soportes juegan un papel fundamental en el rendimiento final. Por esta razón, se han examinado múltiples combinaciones de metales nobles (Pd, Pt, Rh) y metal promotor (Cu, Sn, In, Ag, Au, Ni) depositados en diferentes soportes con el objetivo de lograr el mejor compromiso entre la eliminación de nitratos y producción de gas nitrógeno [32, 34, 53, 90, 112]. Pd y Pt han sido informados como los metales más activos y selectivos hacia el nitrógeno en comparación con otros metales preciosos, como Ir, Rh, Ru [92].

1.1.7.4 Soportes

Con respecto a los soportes, γ -alúmina es el más comúnmente utilizado [35, 36, 38, 103, 113-115], pero también se encuentra en la literatura metales soportados en TiO₂ [32, 114], SiO₂ [38, 103, 113], CeO₂ [110], ZrO₂, zeolitas, resinas [13], hidrotalcitas [116, 117], carbon activo [102, 112], nanotubos de carbono, fibras de carbono y polímeros.

Las fibras de carbón activado (ACF, del inglés, *Activated Carbon Fibers*). generalmente se disponen en forma de fieltros, que poseen una macroestructura abierta. Entre los tipos de catalizadores empleados, las fibras de carbón tienen algunas ventajas, como por ejemplo, las telas y fieltros de fibras de tamaño micrométrico permiten reducir las limitaciones de difusión y

la caída de presión en los reactores, así como la combinación de una macroestructura abierta con flexibilidad y estabilidad mecánica [118].

En los últimos años se han investigado las fibras de carbono activado como soporte en muchos procesos catalíticos como: producción de hidrógeno a partir de ciclohexanos con catalizadores de Pt y Pd [119]; eliminación de colorantes con 8-hidroxiquinolina férrica [120]; extracción de especies de hidrocarburos aromáticos policíclicos con catalizadores de Pd, Pt y Cu [121]; hidrogenación de citral con catalizadores de Pt [122], la reducción catalítica de óxidos de nitrógeno con nanopartículas de Pt [123]; para la oxidación de metanol con Pt [124]. Además, Yang et al. (2015) [125] investigaron las fibras de carbono en la degradación de contaminantes orgánicos. Las fibras fueron utilizadas con éxito para activar peroximonosulfato a fines de generar especies oxidantes para degradar de manera eficiente contaminantes orgánicos como el Acid Orange 7, que habitualmente se encuentran en fase acuosa a temperatura ambiente. Wang et al. [126] han establecido correlaciones entre capacidad de adsorción y la capacidad catalítica de las ACF como catalizadores heterogéneos Fenton. Reportan que una mayor capacidad de adsorción del soporte conduce a un mejor comportamiento catalítico. Liu et al. (2013) [127] obtuvieron 100% de remoción de tolueno con catalizador de Pd en las condiciones estudiadas, con una actividad catalítica estable a largo plazo. También se estudiaron las fibras de carbono basadas en heteropoliácidos, en la reacción de esterificación de ácido palmítico para la producción de biodiesel. Los catalizadores mostraron alta conversión y una alta actividad en las condiciones de operación estudiadas [128].

En la reducción catalítica de nitrato, los metales soportados en fibras de carbono presentan altas selectividades hacia el nitrógeno, más altas que con sílice, titanio, zirconio o alúmina. Esto está relacionado a la alta dispersión de los metales en la superficie [91, 105, 112]. Las fibras, por lo tanto presentan un alto potencial para emplearse como soporte para las fases catalíticas del presente estudio.

Las áreas superficiales de los soportes afectan el desempeño catalítico. Considerando soportes de misma naturaleza, se puede considerar el estudio de Franch [43], quien evaluó la actividad catalítica para la reducción de nitratos en distintos soportes de carbono, grafito, carbón activo Norit GAC 1240W (1200 m²/g) y carbón activo Norit ROX 0.8 (1100 m²/g). Los peores resultados se obtuvieron al utilizar el material microporoso como soporte, lo que se debe a que en este material los centros activos son menos accesibles, aumentando los problemas difusionales, por lo que disminuye la actividad.

Otros estudios afirman que las actividades catalíticas obtenidas en la reducción catalítica de nitratos están relacionadas, entre otros factores, con la interacción entre soporte y fase activa. State et al. [129] evaluaron estas interacciones, estudiando Rh y Rh-Cu como fase activas, soportadas en Al_2O_3 y TiO_2 . La fuerte interacción metal-soporte es un punto clave para determinar la actividad de hidrogenación. Las nanopartículas de Rh-Cu dispersas en el semiconductor de TiO_2 fueron extremadamente activas para la hidrogenación total de NO_3^- y NO_2^- , con alta selectividad hacia NH_4^+ . Cuando las mismas NP de Rh-Cu son soportadas en Al_2O_3 , la hidrogenación se dificulta considerablemente, siendo el principal producto de la reducción el NO_2^- .

Cabe destacar que en ese trabajo, los autores buscan una alta selectividad a NH_4 , justificando que ese compuesto en los últimos años se presenta como una nueva forma de almacenamiento de hidrógeno. En esa tesis, siempre buscaremos la alta selectividad hacia el gas N_2 , considerando futuras aplicaciones de la tecnología catalítica para el tratamiento de aguas contaminadas con nitratos, sean superficiales o subterráneas.

Soares et al. [90] evaluaron la actividad catalítica de distintos conjuntos de catalizadores monometálicos y bimetálicos soportados en carbon activado, para la reducción de nitratos y nitritos. Por medio de técnicas de caracterización, como la quimisorción de H_2 , se determinaron 4 grupos de metales, con relación a su fuerza de quimisorción: nula, débil, moderada y fuerte. Ellos encontraron que las mejores actividades catalíticas estaban asociadas a una fuerza de quimisorción moderada (Rh, Pd, Pt e Ir). La interacción fuerte (Ni, Ru, Fe) y débil (Cu) promovieron inactividad y mínima actividad, respectivamente.

1.1.7.5 Mecanismo de la reducción catalítica

El mecanismo de reacción de eliminación de nitrato a través de reducción química sobre catalizadores bimetálicos ha sido ampliamente estudiado por diferentes autores desde los años noventa [13, 37, 41, 106, 130, 131]. La reducción de nitrato se lleva a cabo en presencia de hidrógeno como agente reductor sobre la superficie de un catalizador que consiste tanto en un metal noble como en un metal de transición depositados sobre un soporte. El paladio y el platino se han utilizado principalmente como metales nobles para la reducción de nitratos debido a sus

favorables capacidades de adsorción de hidrógeno. Además, la mejor actividad y selectividad se han logrado con Cu, Sn o In empleados como el metal promotor, Fig. 1.2 [92].

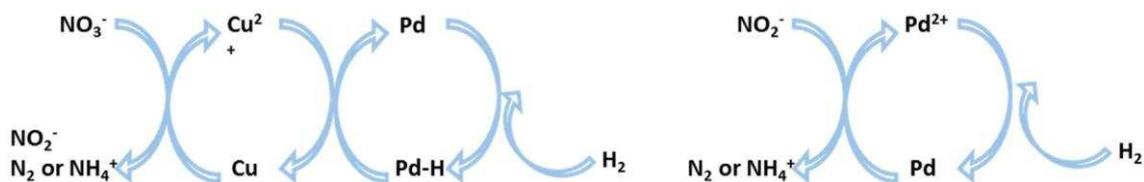


Figura 1. 2. Mecanismo de reacción de la reducción catalítica de nitrato [92].

1.1.7.6 Influencia del pH

A diferentes valores de pH, la superficie del metal se cubrirá con diferentes especies adsorbidas, que son especies de hidrógeno a bajos valores de pH e hidróxido o incluso especies de óxido a valores de pH altos. Dado que el nitrato necesita ser adsorbido antes de su reducción, la repulsión entre los iones negativos de nitrato y la superficie de metal cargada negativamente conducen a caída de actividad catalítica. Sin embargo, Martínez et al. [92] relataron que este efecto es marcadamente diferente para los tres metales promotores bajo consideración (Cu, Sn e In). De hecho, la actividad máxima se ha observado a aproximadamente pH 9 para el catalizador de Pd-Cu. Pero en general se afirma que, para valores de pH altos, la actividad catalítica cae en todos los catalizadores.

De acuerdo a Prüsse y Vorlop [41], el valor de pH también tiene algún efecto en los sitios de paladio. La superficie del catalizador se cubre cada vez más con especies oxigenadas fuertemente adsorbidas (iones de hidróxido) con el aumento en el valor del pH. Estas especies de hidróxido pueden actuar bloqueando el apareamiento de especies N que difunden en la superficie

1.1.7.7 Agentes reductores

Fanning [132] describe diferentes reductores para la reducción de nitrato en medio acuoso, en distintos procesos. Entre los principales, están el borohidruro, la hidrazina, y otros reductores orgánicos. Por otra parte, Zhu y Getting presentan materiales inorgánicos para la

reducción de nitratos. Entre los principales, están el hierro de valencia cero, ion ferroso, azufre e hidrógeno [133]. Cuando la reducción es catalítica el agente reductor más utilizado es el gas hidrógeno. En esta sección se presentan los agentes reductores que se estudian en este trabajo de tesis.

1.1.7.7.1 Hidrógeno

Es el agente reductor más utilizado y estudiado en la reducción catalítica de nitratos [13, 37, 38, 103, 104, 112, 113, 118, 134]. El gas hidrógeno ha sido ampliamente empleado en el campo del tratamiento ambiental, ya que es inofensivo, excepto por el potencial peligro de explosión, y no deja residuos luego de emplearse en el tratamiento. Con relación a su eficiencia, muchos estudios reportan conversiones totales al utilizar ese reductor. Presenta la limitación de su baja solubilidad en medio acuoso, y por lo tanto, es necesario burbujear grandes cantidades en el sistema para lograr una reducción eficiente de nitratos. Ese hecho complica operacionalmente el control de la dosificación exacta y eficaz del gas. La presencia del H₂ en exceso aumenta la selectividad hacia el amonio, que es el producto indeseado. Además, como el H₂ tiene una gran aplicación en la industria, su aplicación excesiva implica mayores costos operacionales para el tratamiento de contaminantes en agua y se hace interesante encontrar alternativas más económicas.

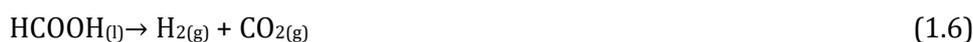
De acuerdo a Marchesini [10], el principal mecanismo para la reducción catalítica utilizando el H₂ como agente reductor, sería a través de la combinación de sitios activos en los catalizadores binarios donde el nitrato es reducido en el sitio activo binario y el nitrito generado es transformado en nitrógeno o en amonio en los sitios metal noble, dependiendo de las condiciones del medio de reacción (Ecuaciones 1.4 y 1.5). El amonio es un subproducto indeseado obtenido por la sobrerreducción, por lo cual una alta selectividad es necesaria.



Como se observa en las reacciones involucradas, por cada nitrato reducido se forma un OH⁻, que provoca el incremento del valor del pH aumentando la selectividad de la reacción hacia la producción de amonio en lugar de N₂. Debido a esto, es que se ha puesto mucho hincapié en el modo de controlar el pH de la reacción de modo de mejorar su selectividad de la misma.

1.1.7.7.2 Ácido Fórmico

El ácido fórmico es utilizado para una variedad de propósitos, por ejemplo, como aditivo de pinturas, en la industria del cuero, para desgrasar y remover el pelo de los cueros y para preservar los fardos de pasto para alimentar el ganado. El ácido fórmico (HCOOH) tiene un gran potencial para ser una fuente in situ de hidrógeno para celdas de combustible, ya que ofrece alta densidad de energía y puede ser manejado de forma segura en solución acuosa [135]. Además, este ácido puede descomponerse catalíticamente por deshidrogenación (ecuación 1.6) y deshidratación (ecuación 1.7) [43, 136]. Esta última es la reacción no deseada y debe evitarse para la posterior conversión de hidrógeno en energía eléctrica, ya que produce impurezas de CO, que envenena los catalizadores de las celdas de combustible.



En el caso de la reducción catalítica de nitratos, los metales nobles utilizados, como el Pd, promueven la descomposición del fórmico por el camino de la deshidrogenación, de acuerdo a la literatura [137] y de esa forma, su uso es muy prometedor. Las interacciones con el soporte y la naturaleza de la fase activa son factores que afectan la deshidrogenación del ácido fórmico. También, trabajar en la temperatura ambiente es un factor favorable termodinámicamente para la descomposición del fórmico via deshidrogenación, de acuerdo a Mielby et al y Jeon et al. [136, 138].

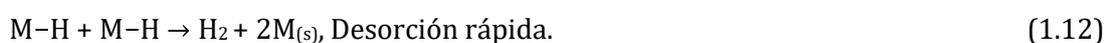
El pKa del ácido fórmico es de 3,75. Otra gran ventaja de utilizar el ácido fórmico en la reducción catalítica de nitrato, en comparación al hidrógeno, es que ejerce un efecto tampón in situ: los iones hidróxido formados durante la reducción del nitrato para mantener la electroneutralidad se neutralizan in situ en la superficie del catalizador por el CO₂ formado por la descomposición del ácido fórmico. Este efecto disminuye el gradiente de pH en las proximidades de las partículas de catalizador evitando la disminución de la actividad y la selectividad [41]. El gas H₂ sirve entonces como reductor (mostrado en ecuación 1.4), y el CO₂ como regulador de pH (en forma de H₂CO₃ y/o HCO₃⁻ en solución) (ecuación 1.8) [39].



En la ecuación 1.9 vemos la proporción estequiométrica adecuada para reducir el nitrato a gas nitrógeno y obtener la mineralización del ácido fórmico.



El ácido fórmico ya viene siendo estudiado en la reducción catalítica de nitratos hace dos décadas [139]. Garron y Epron [42] estudiaron catalizadores de Pd-Sn soportados en SiO₂. Ellos demostraron que el ácido fórmico requiere dos sitios Pd adyacentes permitiendo la adsorción disociativa y que esta reacción se realiza en tres pasos (ecuaciones 1.10 a 1.12):



Además, estos autores lograron la conversión total de nitrato, al utilizar la concentración molar de ácido fórmico, descrita en la ecuación 8. El estudio utilizó concentraciones de nitrato y ácido fórmico bajas, 0,04 mol/L de NO₃⁻ inicial, por lo tanto, en sistemas en que la concentración inicial de esos compuestos es alta, no se conoce si el mecanismo continúa operando con las mismas reacciones.

Ding et al [140] utilizaron un catalizador de Pd/Ag soportado en SiO₂ modificada con APTS (3 aminopropil trietoxisilano) para que la superficie presente grupos NH₂. Los autores verificaron que la mejor proporción catalizador bimetalico para la reducción catalítica del nitrato es distinta de la mejor proporción para la degradación del ácido fórmico in situ. Además, trabajar en un sistema cerrado favoreció la reducción de nitrato, ya que los compuestos gaseosos generados por la descomposición del ácido fórmico permanecían en el medio. En el sistema abierto los productos de descomposición pueden fácilmente escapar de la solución, lo cual facilita la descomposición de HCOOH adicional. En el sistema cerrado es más difícil que el H₂ y CO₂ escapen del medio, pues eso incrementaría la presión en la parte superior del reactor (in the head-space) y facilita la re-disolución de estos gases en el medio acuoso.

Con relación a la reducción del nitrato, en el sistema abierto: el escape de CO₂ disminuye su efecto como buffer, mientras que el escape de H₂ afecta en la reducción catalítica por su menor concentración y menor proporción de H₂ disponible para la reacción.

Sin embargo, todavía hay algunos factores que siguen sin comprenderse, ya que en general, los mecanismos reportados en la bibliografía, se propusieron para sistemas específicos, y todavía no se tiene información suficiente para predecir el mecanismo de descomposición del ácido fórmico cuando se cambian las duplas metálicas del catalizador o el soporte empleado, solo se pueden estimar algunas tendencias observadas.

Otro factor importante, es la concentración inicial de nitratos en la reacción. La mayoría de los estudios utiliza una concentración baja, y agrega el fórmico en concentración estequiométrica, o en ligero exceso, lo que implica en que también se tiene concentraciones bajas de ácido fórmico.

Dado que en esa tesis utilizan concentraciones iniciales relativamente altas de nitrato, así como altas concentraciones de ácido fórmico, se podrá evaluar las limitaciones de los sistemas catalíticos cuando la carga iónica del medio es alta, y además determinar una condición óptima para mejor actividad catalítica sin comprometer la selectividad hacia el gas nitrógeno.

1.1.7.7.3 Ion citrato

Es un agente reductor muy efectivo y versátil, ya que puede emplearse en su forma ácida o en su forma salina.

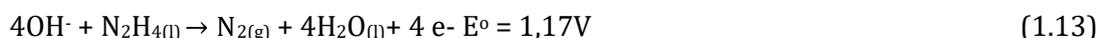
El ácido cítrico se usa para dar sabor, ajustar el pH, y como estabilizador en bebidas y alimentos, para la limpieza de metales y en procesos de deposición de metal como agente secuestrante para controlar las velocidades de deposición. Es también un electrolito utilizado comúnmente debido a sus propiedades complejantes que evitan la formación de precipitados insolubles sobre la superficie del electrodo y en la solución de electrolito. [141, 142].

El ácido cítrico es un ácido débil que puede ser desprotonado en tres pasos a citrato. Los valores de pKa a 20 ° C para estas reacciones son: 3,14, 4,77 y 6,39 [141].

El citrato de sodio se describe en literatura como un agente reductor para la síntesis de nanopartículas de Au y Ag por Melo Jr. et al [143]. En ese estudio, los autores relatan que la formación de la suspensión de oro coloidal envuelve la reducción de Au^{3+} para Au^0 por la acción del citrato de sodio como agente reductor, resultando en la formación de nanopartículas que poseen una red cúbica centrada en las caras, con el tamaño de partícula definido por la concentración de citrato de sodio presente en el medio [143].

1.1.7.7.4 Hidracina

La hidracina (N_2H_4) es un combustible tóxico que se obtiene por oxidación de amoníaco con cloro o hipoclorito sódico. Tiene carácter reductor y se emplea como combustible para cohetes y aviones. La hidracina también se emplea industrialmente como reactivo de grupo carbonilo (aldehídos y cetonas) y en numerosas síntesis. Es usada como un fuerte agente reductor en distintos procesos [144]. Una importante reacción que ocurre con la hidracina es (ec. 1.13):



Se puede emplear efectivamente en la reducción de diversos cationes metálicos al estado elemental [118].

Además, la hidracina se descompone en nitrógeno e hidrógeno (ecuaciones 1.14-1.16). La reacción es fuertemente exotérmica y produce grandes volúmenes de gas a partir de un pequeño volumen de líquido.



La ecuación 1.15 muestra que ese reductor podría ser utilizado para la reducción catalítica de nitratos en medio acuoso, una vez que genera el hidrógeno in situ, en presencia del Pd del catalizador bimetálico.

1.1.7.7.5 Oxalato

El ion oxalato, en su forma ácido oxálico está relatado como agente reductor en procesos fotocatalíticos de reducción de nitrato. Comparado al ácido fórmico, el oxalato posee un

mecanismo distinto de descomposición, de acuerdo a Tugaoen et al. [145]. Se sabe que la concentración de ácido oxálico influye en el rendimiento fotocatalítico ya que el anión oxalato puede competir con el nitrato por los sitios de adsorción. A baja concentración de solución de ácido oxálico, la cantidad adsorbida es limitada y como resultado, la reducción de nitrato es limitada. En altas concentraciones, el ácido oxálico se adsorbe con una alta cobertura superficial que limita la cobertura de nitratos y, por lo tanto, disminuye la conversión de estos últimos.

En literatura se describe la extracción reductiva del arsénico de los suelos utilizando diversos agentes reductores, entre ellos el oxalato, para la remediación, en presencia de óxidos de hierro, que son abundantes en el ambiente. El oxalato, resulta efectivo en la extracción de arsénico cuando se lo asocia con óxido de hierro amorfo, pero no resulta efectivo para extraer arsénico, cuando se encuentra unido a óxidos cristalinos [146].

Hasta el momento no se encontraron trabajos que empleen el oxalato como agente reductor en la reducción catalítica de nitrato, utilizando catalizadores bimetálicos, pero si esta descrita la posibilidad de su uso en fotocátalisis,. La relación estequiométrica para el oxalato como reductor (ecuación 1.17) es la misma requerida por el ácido fórmico.



Puede observarse que, al utilizar el oxalato, genera más CO_2 como producto de reacción que en el caso del ácido fórmico, por lo que se supone que debería tener una mejor capacidad tamponante en el medio acuoso.

1.1.8 Procesos oxidativos avanzados

En los próximos párrafos se presentan los procesos oxidativos avanzados para la eliminación de compuestos orgánicos del agua y lo que ha sido reportado en literatura para la eliminación de compuestos orgánicos de cadena corta, como por ejemplo la eliminación del ácido fórmico. Se considera de relevancia este punto para el desarrollo de esta tesis, puesto que se propone el uso de sustancias orgánicas como agentes reductores, cuyo exceso debe eliminarse del medio de reacción para que el agua pueda ser descartada sin que la misma tenga una contaminación de otro tipo.

Actualmente, los procesos de oxidación avanzados (POA) han estado ganando importancia en la degradación de los contaminantes orgánicos. Estos muestran muchas ventajas, como la versatilidad, la compatibilidad ambiental, alta eficiencia y la rentabilidad [147]. Esto explica el interés por el uso de estas tecnologías en el tratamiento de los contaminantes del agua. En los procesos de oxidación POA, varios ácidos carboxílicos (generalmente oxálico, fórmico, acético y málico) se forman como intermediarios y su lenta mineralización mediante radicales hidroxilo prolonga el tiempo de tratamiento aumentando los costos [148]. Los tipos POA son descritos a continuación.

La fotólisis directa (del inglés, *Direct photolysis*, DP) es el proceso de degradación de las moléculas orgánicas a través de la radiación luminosa. DP se puede utilizar en la degradación de: antibióticos farmacéuticos [149-151], nitrosaminas cancerígenas [152], ácido acético [153], microcistinas hepatotóxicas [154], óxido de grafeno [155], clorofenoles y compuestos alquilfenol etoxilados [156]. En el campo farmacéutico, se relaciona la destrucción de antibióticos como florfenicol y tiamfenicol. Liu et al [149] demostraron que la degradación aumenta cuando se utiliza fotólisis UV combinada con H₂O₂. Karci et al [156] han estudiado la degradación de 2,4-DCP (2,4-diclorofenol) y NP-10 (nonilfenol etoxilado con un promedio de 10 unidades de óxido de etileno) utilizando fotólisis UV-C y H₂O₂ / UV-C. Como resultado de la fotólisis UV-C de ambos contaminantes, se produjo la acumulación constante de aldehídos alifáticos y ácidos carboxílicos en el sistema. Estos intermediarios de oxidación podrían degradarse aún más empleando el proceso de tratamiento H₂O₂ / UV-C, aunque para NP-10 no se pudo lograr la degradación completa de estos productos de oxidación durante la aplicación de oxidación de H₂O₂ / UV-C en las condiciones de reacción.

En la literatura, las conversiones de ácido fórmico en medios acuosos por fotólisis no presentaron resultados satisfactorios. Se informa que el ácido fórmico aumenta la degradación de contaminantes orgánicos como el colorante naranja metílico [14]. Sin embargo, el ácido en sí mismo no se degrada fácilmente por el proceso de fotólisis. Se encontró que el TOC (Carbono orgánico total) del FA dosificado se redujo en aproximadamente un 20% solo al final del tiempo de degradación de 1,5 h.

La fotocatalisis heterogénea (del inglés, *Heterogeneous photocatalysis*, HP) consiste en la catálisis heterogénea de reacciones fotoquímicas en la superficie de un sólido, habitualmente un semiconductor, e implica dos reacciones simultáneas: la oxidación por huecos (holes) en la banda de valencia (BV) y la reducción por electrones fotogenerados en la banda de conducción (BC) del semiconductor. Estas reacciones desarrollan procesos de oxidación-reducción,

generando el radical HO• por el agua [157]. La cinética de la reacción de degradación de fotocátalisis heterogénea depende de varios parámetros como temperatura, pH, flujo radiante, la masa del catalizador, concentración inicial y tipo de contaminante, la longitud de onda de la luz UV, la presencia de sales inorgánicas o iones metálicos y la modificación de la superficie del fotocatalizador [158].

La fotocátalisis heterogénea se ha utilizado en la degradación de muchos contaminantes. La adición del catalizador en el proceso de fotoremediación ha conducido a una mayor degradación y mineralización de los compuestos. Pero no ha tenido éxito en algunos casos. Hamandi et al [159] han estudiado la degradación del ácido fórmico bajo radiación UV-A usando combinaciones de fases rutilo y anatasa de TiO₂. La mejor actividad fotocatalítica se obtuvo con el 88% de anatasa y el 12% de catalizador de Rutilo en las condiciones estudiadas. La actividad catalítica mejoró al agregar óxido de grafeno en su forma reducida a TiO₂.

La descomposición fotocatalítica en fase de vapor de ácido fórmico y formiato de metilo fue estudiada por Gazsi y colaboradores. El objetivo fue la producción de H₂ utilizando TiO₂ dopado con N y promovido con Au [160]. Se ha demostrado que el ácido fórmico no se descompone fácilmente con TiO₂ puro, pero la iluminación induce una reacción lenta a 300K. A esta temperatura, el TiO₂ presentó una conversión del 8% a los 210 minutos. Se midió una fotoactividad considerablemente más alta en catalizadores de Au/TiO₂. Esto se atribuye a la catálisis de la ruptura de un enlace C-H en las especies de formiato adsorbidas en la interfaz Au o Au/óxido. También afirman que la iluminación mejora el alcance de la transferencia de electrones de TiO₂ a Au en la interfaz de los dos sólidos, lo que lleva a una mayor descomposición. Sin embargo, el alto grado de recombinación entre los electrones fotogenerados y los *gaps* es a veces un factor limitante principal que controla la eficiencia fotocatalítica [161].

La oxidación electroquímica (del inglés, *electrochemical oxidation*, EO) se basa en aplicar una densidad de corriente o un potencial para reducir u oxidar los sustratos de interés. Es también conocida por electro-oxidación.

La oxidación directa implica la transferencia directa de electrones del contaminante con la superficie del ánodo (M). La oxidación indirecta o mediada puede implicar:

- especies reactivas de oxígeno (ERO) producidas como intermediarias de oxidación del agua en oxígeno, incluyendo el radical hidroxilo (HO •) adsorbido en la superficie del material de acuerdo con la ecuación 1.18;

- oxidación por oxidantes más débiles como el H_2O_2 producido a partir de la dimerización del $M(HO\bullet)$ según la ecuación 1.19 y el O_3 formado a partir de la descarga del agua en la superficie del ánodo (ecuación 1.20);

- otros agentes oxidantes más débiles producidos electroquímicamente a partir de iones existentes en la solución (electrolito soporte) [162].



La oxidación electroquímica del ácido fórmico y el etanol han sido reportadas con el uso de catalizadores de Pd-Sn con soporte de carbono, utilizando diferentes aditivos tales como Ni, Co y Ag. [163]. Con base en los efectos cooperativos sobre Sn y el tercer aditivo, estos metales presentan actividades electro-catalíticas superiores para la oxidación del ácido fórmico y del etanol. También se informa sobre el uso de catalizadores con nanopartículas de PtAuCu para la electro-oxidación de ácido fórmico, metanol y etanol [164]. Los resultados muestran que el proceso de activación electroquímica tiene una fuerte interrelación con la relación de composición entre Pt / Au y Cu. Entre los catalizadores, el $Pt_{10}Au_{10}Cu_{80}/C$ activado exhibe el mejor rendimiento catalítico para la electro-oxidación de ácido fórmico, metanol y etanol en medios ácidos.

Una alternativa interesante es la combinación de procesos, por ejemplo, PEO (fotoelectro-oxidación) es la combinación de dos procesos: electrólisis y fotocatalisis heterogénea. Es decir, es la aplicación de una densidad potencial o de corriente en combinación con una fuente de radiación ultravioleta, que irradia la superficie del ánodo. En este proceso, el fotón y el electrón son los únicos reactivos. En el proceso fotocatalítico, las especies de semiconductores se fotoexcitan promoviendo un electrón de la banda de valencia (VB) a la banda de conducción (CB). La región entre las dos bandas se llama band gap. Con la promoción del electrón hacia el CB y la generación de la brecha (h^+) en el VB, se crean sitios de oxidación y reducción que son capaces de catalizar reacciones químicas [165].

Entre los candidatos para ser fotocatalizadores, el TiO_2 ha sido el más ampliamente estudiado y utilizado en muchas aplicaciones debido a sus fuertes capacidades oxidantes para la

fotodegradación de contaminantes y la eliminación de diversos compuestos dañinos en aguas residuales y aire [158, 166-170]. Por lo tanto, el uso de radiación UV para destruir contaminantes orgánicos mediante el uso de TiO₂ a través de la oxidación y convertirlos en compuestos inocuos es una opción atractiva para la remediación del medio ambiente.

1.2 Uso de agua potable real en lugar de agua “sintética”

Otra variable a estudiar es el efecto de otras especies químicas presentes en el medio de reacción. La mayoría de los estudios realizados se han efectuado utilizando agua desionizada o destilada añadiendo una sal inorgánica como fuente de iones nitrato. Esto representa una aproximación simplificada pero no un medio real. En el agua potable, la presencia de otros iones es cierta. Por lo tanto, es importante estudiar la influencia de los iones comúnmente encontrados en aguas naturales en la actividad catalítica y en su selectividad.

Se encontró, en una serie de experimentos utilizando varias sales de nitrato como fuente de iones, que la constante de velocidad de reacción superficial aparente aumenta en el orden $K^+ < Na^+ < Ca^{2+} < Mg^{2+} < Al^{3+}$ y cambia proporcionalmente con el potencial de ionización de cada catión presente en la solución acuosa. Por otra parte, la velocidad de desaparición de nitrato, así como el rendimiento de la producción de nitrógeno disminuyen apreciablemente en presencia de carbonatos ácidos, lo que se atribuye a las estructuras idénticas de nitrato y de estos iones bicarbonato, que resulta en la adsorción competitiva de estas especies a los sitios activos [171].

Wang et al. [172] demostraron que los iones SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} y K^+ presentan un efecto despreciable en la actividad de catalizadores de Pd,Cu soportados en carbón activado. Sólo el anión Cl^- posee un efecto negativo en la actividad, no obstante, este efecto es reversible ya que se cree que el Cl^- y el NO_3^- compiten por la adsorción sobre el sitio activo del catalizador.

Palomares et al. [173] evaluaron el comportamiento de catalizadores de Pd,Cu y Pd,Sn en la eliminación de NO_3^- en aguas naturales. Los resultados mostraron que la actividad de los catalizadores depende del tipo de agua empleada. En un agua con una alta conductividad y dureza, los mejores resultados se obtuvieron cuando se utilizan catalizadores Pd,Sn con una relación atómica Pd:Sn igual a 2. También que la desactivación del catalizador en el agua con alta conductividad y dureza está relacionada probablemente con el enmascaramiento del catalizador debido a la precipitación de sales de calcio sobre la superficie del mismo y con el envenenamiento del Pd por compuestos que contienen azufre presentes en el agua [46].

La mayoría de los trabajos reportados utilizan soluciones sintéticas en sus procesos de reducción catalítica, sin la presencia de interferentes. En ese sentido, las altas conversiones obtenidas pueden ser ilusorias, cuando uno piensa en implementar a un sistema real de tratamiento terciario⁴ de agua, y por lo tanto es importante el estudio de los interferentes en el proceso de remoción catalítica, cuando el agua no es destilada o desionizada.

1.3 Objetivos de la tesis

Considerando que la reducción catalítica todavía presenta limitaciones a su aplicación práctica, limitándose en general a un proceso que emplea catalizadores en polvo; la falta de información sobre agentes reductores orgánicos para reemplazar el hidrógeno en la reacción catalítica; la necesidad de evaluar los catalizadores en aguas naturales; se plantean los objetivos de esta tesis.

Como objetivo general se plantea “La producción de catalizadores bimetálicos activos para la eliminación de nitratos en medio acuoso y selectivos para la formación de N₂, empleando catalizadores en polvo y estructurados y usando H₂ y otros compuestos orgánicos alternativos como agentes reductores

Como objetivos específicos:

- Reproducir las fases activas o catalíticas que obtuvieron los mejores resultados con hidrógeno como agente reductor, usando como soportes: alúmina y fibras de carbono.

⁴ El tratamiento terciario consiste en la remoción de contaminantes específicos en los cuales no son suficientemente removidos durante el tratamiento secundario. Ejemplos: remoción de cor, turbidez, compuestos de nitrógeno y fósforo, desinfección con cloruros. [57] F.M. Zoppas, Estudo da remoção de nitrogênio em efluentes por nitrificação e desnitrificação simultânea, Departamento de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012, pp. 101..

- Evaluar la reducción catalítica de nitratos en medio acuoso, con el empleo de distintos agentes reductores.
- Optimizar las condiciones operacionales para el agente reductor con el mejor desempeño catalítico.
- Correlacionar la actividad catalítica de los sólidos con sus propiedades fisicoquímicas determinadas por técnicas de caracterización aplicadas a catalizadores frescos y usados.
- Estudiar los factores que afectan la desactivación de los catalizadores.
- Evaluar la estabilidad de los catalizadores en las condiciones de mejor rendimiento a largos tiempos de operación.
- Evaluar la degradación del agente reductor de mejor desempeño catalítico por medio de procesos oxidativos avanzados.
- Aplicar el sistema catalítico en el tratamiento de aguas naturales provenientes de diferentes puntos de Argentina.

Capítulo 2. Parte Experimental

En ese capítulo se describen las etapas de síntesis de los catalizadores soportados en fibras de carbono y los catalizadores soportados en alúmina. Además se describen las técnicas de caracterización utilizadas y por último la evaluación catalítica para las reacciones de eliminación de nitratos con hidrógeno o ácido fórmico como agentes reductores. Además, se describen las condiciones en los cuales se realizaron los procesos avanzados de oxidación para la degradación del ácido fórmico.

2.1 Preparación de los catalizadores

2.1.1 Soportes empleados

Para los catalizadores en polvo (menor a 30 MESH), se empleó γ - Al_2O_3 (Ketjen CK300, 180 m^2/g , vol. Poro 0.5 cm^3/g) la cual es obtenida en la forma de pellet por el fabricante y molidos. (Figura 2.1).



Figura 2. 1. Soporte en formato polvo (a la izquierda) y en formato pellet (a la derecha).

Para los catalizadores estructurados, se empleó como soporte fieltro de carbón activado (FCA), suministrado por American Technical Trading, Inc. (ACN 210-15, espesor: 1,5 mm; área específica: 1500 m^2/g ; peso específico: 120 g/m^3) en porciones de $\sim 5 \text{ cm}^2$ (Figura 2.2).



Figura 2. 2. Fibras de Carbono cortadas en porciones de 5 cm².

2.1.1.1 Catalizadores soportados en alúmina

Previamente a la síntesis de los catalizadores en pellet y polvo, el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se pretrató calcinándolo a 500°C, durante 4 h.

Los catalizadores se prepararon por impregnación húmeda de los soportes [103]. Siguiendo la siguiente metodología: se coloca en un recipiente el soporte, agua desionizada (alrededor de 100 mL) y las soluciones de las sales precursoras, es decir, un volumen de cloruro de paladio (PdCl_2) disuelto en HCl 0,1M y un volumen de cloruro de indio (InCl_3) disuelto en primer lugar en HCl(c) y luego llevando a volumen con agua desionizada, (mostrado en Figura 2.3) para obtener el P/P% final del metal, Pd e In, deseado en el catalizador bimetálico. Finalmente, se calienta la suspensión (aproximadamente 80 °C) con agitación, hasta la evaporación total del líquido.



Figura 2. 3. Proceso de impregnación húmeda en pellets de alúmina con soluciones de PdCl₂ y InCl₃.

Luego se seca en aire durante 12h. Posteriormente, los catalizadores son calcinados en mufla durante 4 h a 500°C, con el objetivo de eliminar contraiones precursores y anclar las especies al soporte. Luego de la calcinación, se hizo una reducción fase gas, que consiste en reducir el catalizador en atmósfera de H₂ (Pureza 4,8 a 100 cm³/min) a 450°C por 1h (Figura 2.4).

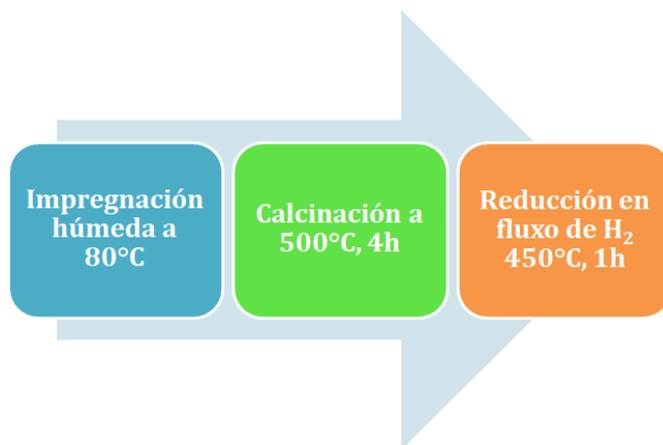


Figura 2. 4. Esquema de la síntesis catalítica con reducción en fase gas

Con el objetivo de utilizar condiciones de reducción menos agresivas para proteger la dispersión de los metales se procedió también a realizar la reducción fase acuosa con hidracina 0,2M en lugar de la reducción en atmósfera de H₂ (Figura 2.5).

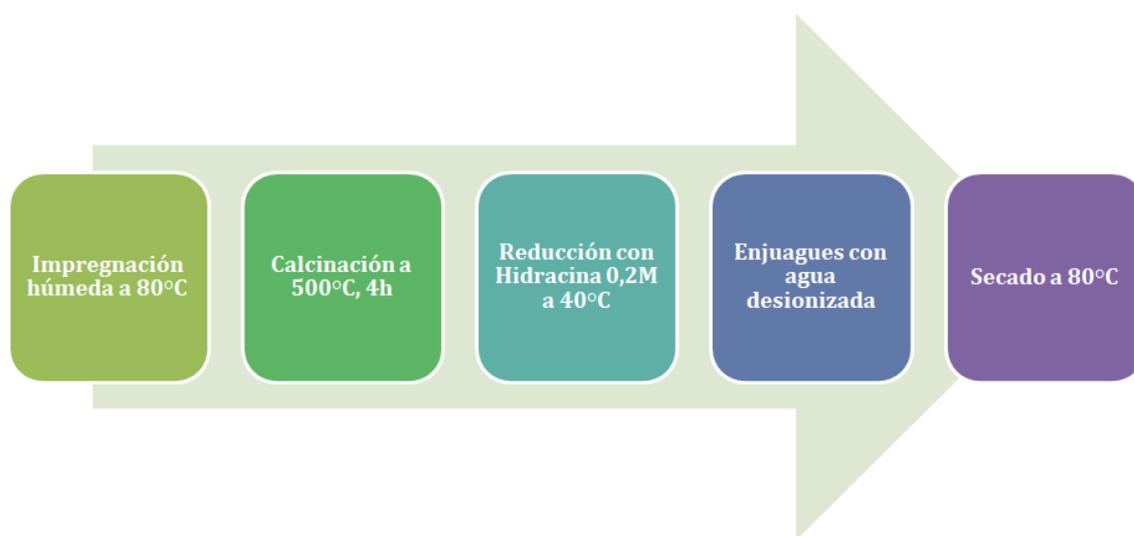


Figura 2. 5. Esquema de la reducción en fase acuosa

La reducción en fase acuosa consiste en poner en un recipiente, una masa del catalizador preparado, luego de ser calcinado, un volumen de agua desionizada y luego la hidracina de modo de obtener una concentración final en la solución de 0,2M, dejando reaccionar durante 1h a 40°C. Pasado este tiempo, se descarta el sobrenadante y se hacen exhaustivos enjuagues. Finalmente se seca en estufa a 80°C durante 12 h. Con ese método se reducción se obtuvieron catalizadores de Pd:In con porcentajes metálicos de: 1,0:0,25, 1,8:0,9 y 5:1,25 % P/P.

A continuación, se prepararon catalizadores manteniendo el formato de pellet, en el cual originalmente era proporcionado por el fabricante. Los catalizadores fueron sintetizados por impregnación húmeda, posterior calcificación a 500 °C y reducción en fase acuosa con hidracina, esta ultima etapa, descrita en la Figura 2.6.



Figura 2. 6. Esquema de la reducción en la etapa de síntesis de los catalizadores soportados en pellets de alúmina.

Se sintetizaron pellets monometálicos con cargas de Pd 1% y 2.5% P/P. Además, se hicieron catalizadores bimetálicos de Pd, In con las cargas: 1,0:0,25, 1,8:0,9 y 5:1,25 % P/P..

2.1.1.2 Catalizadores soportados en fibras de carbono activado

Se produjeron catalizadores monometálicos y bimetálicos, utilizando dos métodos: deposición autocatalítica e impregnación húmeda.

Deposición autocatalítica

La deposición autocatalítica, también conocida por electroless plating fue utilizada para producir catalizadores monometálicos (Pd) y bimetálicos (Pd, In). El esquema del procedimiento de deposición autocatalítica empleado en esa tesis está mostrado en la Figura 2.7

Inicialmente, se limpió este material con solución 4,8 M de HCl a 50°C durante 120 minutos, luego se procedió al enjuague con agua desionizada (AD) y se secó a 80°C toda la noche.

La siembra de núcleos (activación) se realizó mediante inmersiones sucesivas en soluciones de SnCl₂·2H₂O (0,57 mM) y PdCl₂ (0,56 mM) (Figura 2.8).

La deposición autocatalítica se empleó para el crecimiento de los núcleos metálicos en dos etapas (Figura 2.9). En la primera, los sólidos se sumergieron en el baño de Pd (complejo de Pd) durante 90 min a 50 °C, el agente reductor empleado fue hidracina (0,18 M). Las fibras se enjuagaron con agua desionizada. Después se pasó a la solución de In con una solución de nitrato de indio 1,26 mM (10 ml/cm² de fibra) empleando el mismo agente reductor. Se repitió el mismo procedimiento de enjuague con agua desionizada y se secaron las fibras en estufa a 80°C toda la noche.

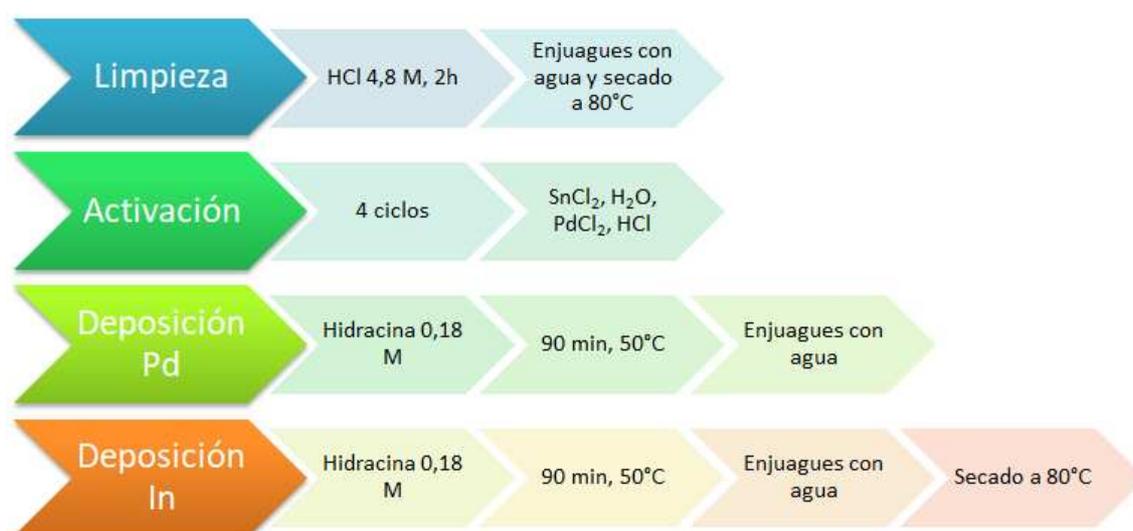


Figura 2. 7. Esquema del procedimiento de deposición autocatalítica.



Figura 2. 8. Etapa de activación en la síntesis catalítica.



Figura 2. 9. Síntesis por deposición autocatalítica

En la tabla 2.1 están presentadas las concentraciones de las soluciones utilizadas en las deposiciones.

Tabla 2. 1. Composición de las soluciones de síntesis de las muestras preparadas.

Muestra	Pd	(Pd:In) _A	(Pd:In) _B	(Pd:In) _C
Composición de las soluciones de deposición autocatalítica				
PdCl ₂ (g/L)	0,45	0,45	0,45	0,45
Na ₂ EDTA (g/L)	8,5	8,5	8,5	8,5
NH ₄ OH (28%P/V) (mL/L)	80	80	80	80
N ₂ H ₄ (0,02M) (mL/L)	5	5	5	5
Pd (P/P%) ^a	1,8	1,8	1,8	1,8
In(NO ₃) ₃ (g/L)	0	0,18	0,45	0,9
HCl (0,4 M) (mL/L)	0	4	10	20
N ₂ H ₄ (0,18 M) (mL/L)	0	1	1	2
Relacion Pd:In ^b	-	9,47	3,54	1,99

^a Datos obtenidos por análisis ICP .^b Datos obtenidos por análisis de EDX .

Fibras sintetizadas por impregnación húmeda

En esta parte se describe la síntesis de fibras monometálicas y bimetálicas utilizando el procedimiento de la impregnación húmeda. Las fibras se prepararon por impregnación húmeda de los soportes [103]. En la Figura 2.10 se muestra un esquema de las etapas de síntesis de los catalizadores soportados en ACF por impregnación húmeda utilizados en esta tesis. Para esa etapa, las fibras fueron cortadas en trozos de distintos tamaños.

Se sintetizaron, empleando la misma metodología descrita anteriormente para los catalizadores soportados en alúmina. Se agregó el soporte, agua y las sales precursoras en un recipiente. Se calentó la suspensión (alrededor de 80 °C) con agitación, hasta la evaporación total del líquido (Figura 2.11). A continuación, se calcinaron las fibras a 350 °C en flujo de aire durante 4h. También se probó cambiar la temperatura de calcinación a 500°C, durante el mismo período.

La reducción se hizo en medio acuoso con hidracina 0,2 mol/L a 40 °C por 1h. Se hicieron diez enjuagues con agua y se secó en estufa a 80 °C. En la Figura 2.10 se presenta un esquema de las etapas de síntesis.

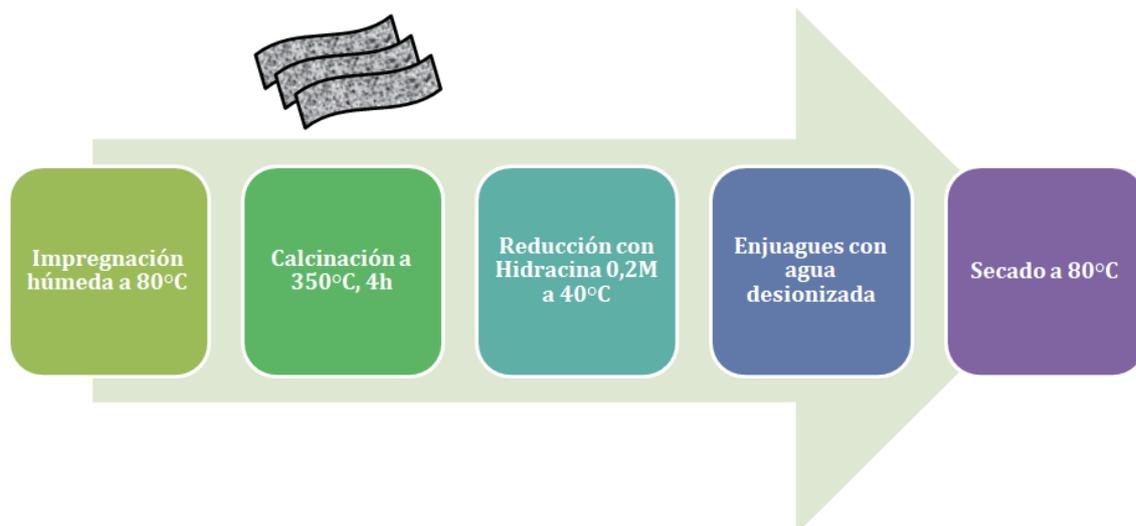


Figura 2. 10. Esquema de las etapas de síntesis de los catalizadores soportados en ACF por impregnación húmeda.



Figura 2. 11. Impregnación húmeda en fibras de carbono.

En estas condiciones, se lograron sintetizar catalizadores de Pd 1,2% y 3,1% P/P, y bimetalicos de Pd 0,5% In 0,20% P/P, estos porcentos fueron obtenidos por medidas de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP). El objetivo de ese último era lograr una carga metálica de Pd 1% In 0.25, para comparar con los resultados obtenidos con los pellets de alúmina Pd 1% In 0,25

en el Capítulo 3. Sin embargo, los resultados de ICP mostraron que la carga metálica de este catalizador resultó de Pd 0,5% In 0,2% P/P.

Luego de la síntesis, los catalizadores se caracterizaron por diferentes técnicas, que serán descriptas en la próxima sección.

2.2 Caracterización de catalizadores

2.2.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La Microscopía electrónica de barrido es una técnica capaz de producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra utilizando las interacciones electrón-materia. La longitud de onda efectiva de un haz de electrones fuertemente acelerados es muchos órdenes de magnitud menor que la de la luz visible e incluso que la de la luz ultravioleta (0.004 nm a 100 kV frente a los 800-200nm de la luz). Los tipos de detectores utilizados pueden ser detectores de electrones secundarios (SE), detector de electrones retrodispersados (BSE), detector de Rayos X (EDS), Detector de electrones retrodispersados refractados (BSED), etc. [174]

La ventaja que tienen los electrones sobre otras partículas es que los electrones son fácilmente acelerados mediante una diferencia de potencial y además es posible, al estar cargados, modificar su trayectoria en presencia de campos eléctricos o magnéticos. Con esta técnica es posible conocer la topografía de la superficie, la morfología en general y la composición de la muestra.

Las imágenes de SEM fueron obtenidas usando un microscopio electrónico de Barrido JEOL; modelo JSM-35C, equipado con un sistema analítico de energía dispersiva (EDS, EDAX™). Otro equipo utilizado fue un Phenon World – PRO X, que también posee un sistema analítico EDS.

2.2.2 Difracción de rayos X (DRX)

El método de difracción de rayos X se basa en la capacidad de difractar los rayos incidentes que tienen los cristales, dado que están constituidos por una red con una distribución regular de átomos, iones o moléculas separados una distancia menor o del mismo orden que la longitud de onda de los rayos X [175]. Se verifica la Ley de Bragg que establece que cuando se cumple la ecuación 2.1:

$$\text{sen } \theta = n \lambda / 2d \quad (2.1)$$

Donde θ = ángulo de incidencia, n = número entero que representa el orden de difracción, λ = longitud de onda de la fuente de rayos X, d = distancia interplanar,

Si la interferencia es constructiva y generará bandas detectables a distintos ángulos de incidencia. A partir de los difratogramas obtenidos fue posible identificar la estructura cristalina del material, por medio de la posición e intensidad relativa de los picos registrados [176].

En esa tesis se utiliza un equipo Shimadzu modelo XD-D1, a 30 kV y 40 mA, con una fuente de Cu/ $K\alpha$ con una velocidad de barrido de 1 a 2°/min y valores de 2θ de 10 a 90°.

2.2.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS) es una técnica muy adecuada para el estudio del estado de oxidación de metales en superficies en general y en superficies catalíticas en particular. Esta técnica se basa en la capacidad de los electrones de los átomos de una muestra, de proyectarse fuera de la misma al ser irradiados con fotones de una energía superior a la de su energía de enlace (BE) [177]. La energía cinética con que son proyectados es igual al exceso de energía del fotón incidente respecto a la BE. La energía cinética (E_c) que mide el detector será resultado de sustraer al cambio total que sufre el sistema durante el proceso fotoelectrónico ($h\nu$) la BE y una constante que es propia de cada equipo de análisis y (ϕ_{espec}) que se relaciona con el vacío residual, la eficacia de los lentes para colimar los electrones, etc [178-188].

$$E_c = h\nu - BE - \phi_{\text{espec}} \quad (2.2)$$

Los análisis de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) se realizaron en un sistema multi-técnica (SPECS) equipado con una fuente de rayos X Mg/Al doble y un analizador hemisférico PHOIBOS 150 que funcionaba en el modo de transmisión FAT (FAT, del inglés, *fixed analyser transmission*). Los espectros se obtuvieron con una energía de paso de 30 eV y la fuente de rayos Mg-KX a 200 W. Los análisis de XPS se realizaron sobre los catalizadores frescos y usados pretratados en la precámara en una mezcla H₂/Ar 5%V/V durante 1 h. Se registraron las señales espectrales de Pd3d, In3d, Sn3d, O1s y C1s. El espectro C (284,6 eV) se utilizó como estándar para determinar la posición de los picos en cada espectro.

2.2.4 Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS)

La técnica de espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS, del nombre en inglés Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry), es una variante de las técnicas de análisis por espectrometría de masas. Las ventajas principales de esta técnica radican en la alta precisión, bajos límites de detección y bajo coste económico, analizando la mayoría de los elementos e isótopos presentes en la tabla periódica de manera simultánea en no más de un par de minutos. Es por lo tanto una técnica ideal en el análisis de aguas, lixiviados de rocas y minerales, alimentos etc.[189-191].

Se puede definir un plasma como cualquier volumen de gas con parte de sus moléculas o átomos ionizados y coexistiendo a alta temperatura (8.000 °C) en una sopa de iones, electrones, átomos neutros ó átomos excitados. Tradicionalmente se suele decir que hay cuatro estados de la materia: líquido, sólido, gaseoso y plasma. Brevemente, la generación del plasma se consigue sometiendo un flujo de gas, que se conoce como gas plasmógeno (Ar usualmente), a la acción de un campo magnético oscilante, inducido por una corriente que oscila a alta frecuencia. En el proceso de generación del plasma, los iones de Ar y los electrones libres presentes son acelerados siguiendo trayectorias anulares, debido a la alternancia del campo magnético presente generado por el generador de radiofrecuencia [190, 192].

Los análisis de ICP se realizaron en equipo ICP-OPTIMA 2100.DV, Perkin Elmer.

2.2.5 Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X (EDX o FRX)

Es un método analítico que determina la composición química de todos los tipos de materiales. Los materiales pueden ser, sólidos, líquidos, polvos, filtrados u otra forma. La fluorescencia de Rayos X también puede ser utilizada para determinar la espesura y composición de films y cubrimientos en algunos casos [193]. Es un método rápido, preciso y no destructivo.

Cuando los materiales se exponen a rayos X de longitud de onda corta o a rayos gamma, puede tener lugar la ionización de los átomos que los componen. La ionización consiste en la eyección de uno o más electrones del átomo, y puede ocurrir si el átomo está expuesto a la radiación con una energía mayor que su potencial de ionización. Los rayos X y gamma pueden ser lo suficientemente enérgicos como para expulsar electrones fuertemente retenidos de los orbitales internos del átomo. La eliminación de un electrón de esta manera hace que la estructura electrónica del átomo sea inestable, y los electrones en los orbitales superiores "caen" en el orbital inferior para llenar el agujero que queda. Al caer, la energía se libera en forma de un fotón, cuya energía es igual a la diferencia de energía de los dos orbitales involucrados. Por lo tanto, el material emite radiación, que tiene energía característica de los átomos presentes. El término fluorescencia se aplica a fenómenos en los que la absorción de radiación de una energía específica da como resultado la reemisión de radiación de una energía diferente (generalmente más baja).

Los análisis de EDX se realizaron en equipo Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X, por dispersión en energía, Modelo EDX-720, marca Shimadzu.

2.2.6 Reducción en Temperatura Programada (TPR)

Este análisis consiste en colocar una muestra del material a estudiar en un reactor de lecho fijo, a través del cual fluye una mezcla de H₂ diluido en Ar, mientras se aplica una rampa lineal de calentamiento. Los gases que pasan a través del material son analizados en un detector de termoconductividad (TCD) y por comparación con una línea de gas reductor de referencia (que no pasa por el material reducible) se determina cuanto gas reductor es consumido, lo que permite obtener información acerca de la cantidad la especie reducible existente de la muestra [194, 195].

Este tipo de análisis permite determinar la temperatura a la cual las especies reducibles de la muestra han completado su reducción. Por otro lado, se puede determinar si existen

interacciones entre los metales presentes en el catalizador. Estas interacciones se reflejan en cambios en las temperaturas de reducción de los metales. La interacción puede darse entre los metales, o entre un metal y el soporte. Es posible determinar la existencia de especies segregadas, o en el caso de obtenerse perfiles muy anchos, se puede inferir que existen partículas de gran tamaño, o con diferentes interacciones con el soporte. La cuantificación del grado de reducción se determina en base al consumo de H₂ [195].

2.2.7 Quimisorción dinámica de H₂

El proceso de la quimisorción ocurre cuando se forma un enlace químico, definido para este caso como un intercambio de electrones. La adsorción del reactivo por la superficie del catalizador crea un enlace químico, alterando la densidad electrónica alrededor de la molécula reactiva y permitiendo reacciones que normalmente no se producirían en otras circunstancias [196].

Para realizar la quimisorción por pulsos, se usaron aproximadamente 100 mg de catalizador y los catalizadores que se evaluaron en la reacción se calentaron simplemente a 150 °C. El catalizador nuevo, por otro lado, se redujo como los que se habían evaluado en la reacción, a 10 °C/min a 450 °C y se mantuvieron en él durante 30 min; luego se enfrió en gas Ar y la quimisorción se llevó a cabo a 150 °C para evitar la formación de βPdH. La dispersión se calculó de acuerdo con [47] suponiendo que un átomo de hidrógeno se adsorbe por átomo de paladio:

$$\%D = \frac{2PH_2}{x_m} \frac{VH_2}{m_{cat}} \frac{MPd}{RT} \quad (2.3)$$

Donde PH₂ es la presión de hidrógeno (Pa); VH₂ es el volumen adsorbido (mL); R = 8,314 J/K mol; T = 423 K; m_{cat} es el peso del catalizador (g); M_{Pd} es el masa molar de paladio (106,4 g mol⁻¹); y x_m es la carga de paladio (% en peso).

2.3 Evaluación catalítica

Para la evaluación catalítica se emplearon soluciones para simular la concentración de nitratos o nitritos presente en aguas, una cantidad conocida de catalizador, el agente reductor y soluciones para controlar el pH. La temperatura siempre estuvo controlada a 25 °C durante todos los experimentos. El sistema empleado es abierto, es decir, se operó en presión ambiente.

2.3.1 Soluciones utilizadas en las reacciones

La incorporación de NO_3^- se realizó por medio del KNO_3 (P. A. Cicarelli, Argentina).

El NO_2^- fue incorporado a través de NaNO_2 (P. A. Cicarelli, Argentina). El HNO_2 es un ácido débil con un $K_a = 4,47 \cdot 10^{-4}$. De esta forma, podemos decir que a pH mayores a 3,33 predomina la forma del ion NO_2^- y a pH menores predomina la forma ácida, HNO_2 .

El ácido fórmico fue utilizado a partir de una solución 0,4 M, preparada utilizando el reactivo 85% (P. A. Biopack, Argentina).

El citrato de sodio (P. A. Anedra, Argentina) fue preparado en la concentración de 0,4 M.

El oxalato de sodio (P. A. Cicarelli, Argentina) fue preparado en la concentración de 0,2 M.

El formaldehído fue utilizado a partir de una solución 0,4 M, preparada utilizando el reactivo P. A. 37% (Biopack, Argentina)

La glucosa (P. A. Anedra, Argentina) fue preparada en la concentración 1 M.

Solución de HCl (P. A. Cicarelli, Argentina) 0,4 M, utilizada en el control de pH.

Solución de NaOH (P. A. Cicarelli, Argentina) 0,4 M utilizada en el control de pH.

La hidracina fue obtenida de un proveedor local en la forma de hidrato de hidracina 100% p/v (concentración 20 M).

2.3.2 Reactor

Para la evaluación catalítica, se cuenta con un reactor (Figura 2.12), compuesto por un balón de fondo redondo, de 250 mL, de 3 bocas, de vidrio. A través de estas bocas ingresa, la conexión para burbujear gases, según se requiera, un electrodo para medir el pH, y a través de la boca central se introducen soluciones con las cuales se controla el pH de la reacción y se toman las muestras. Además, el balón se coloca sobre un sistema de agitación magnética. Todo el sistema se encuentra a presión ambiente y temperatura controlada a 25 °C con baño maría. Con

una velocidad de agitación de 800 rpm, la cual garantiza que no se producen problemas por transferencia de materia y estamos trabajando bajo control químico.

El pH fue monitoreado por medio de un equipo marca Altronix TPX I y electrodo HI 1230 (Hanna Instruments).

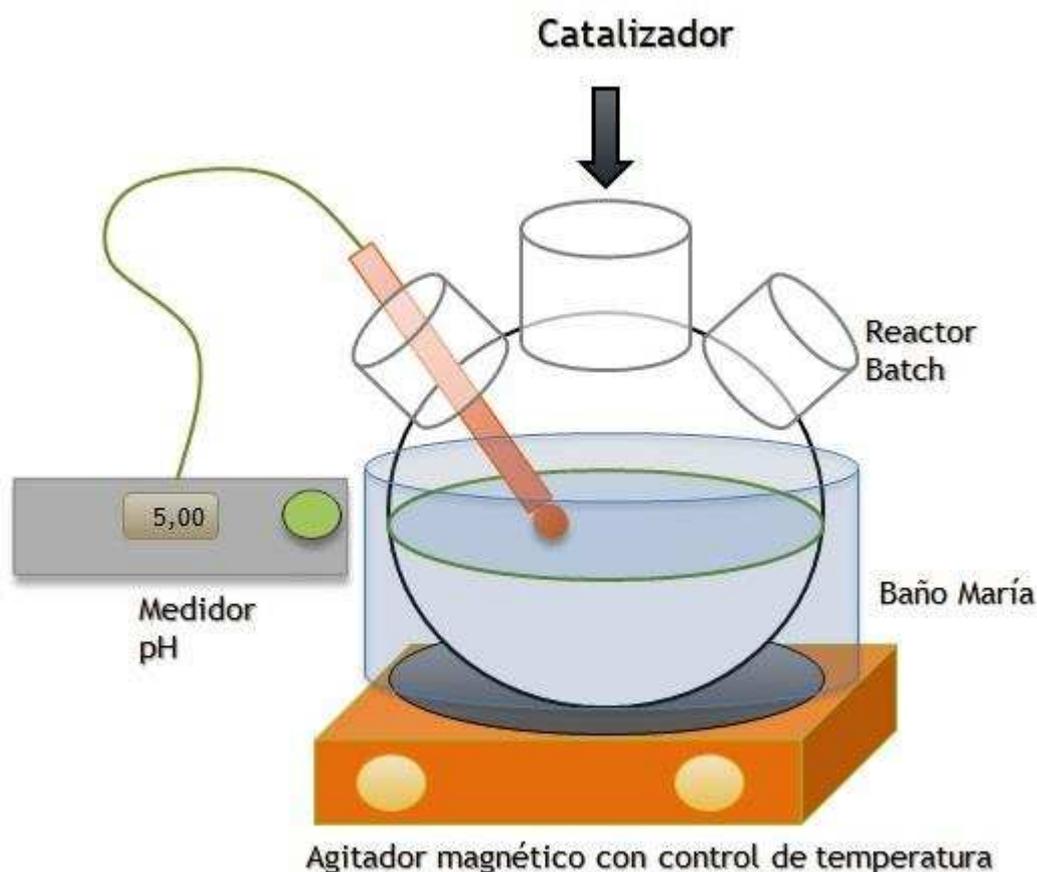


Figura 2. 12. Reactor para evaluación catalítica de reducción de nitratos en modo batch.

Para las reacciones con alúmina en pellets, se inmovilizaron en una bolsita de tela, de acuerdo a la Figura 2.13. Para las reacciones hechas con catalizador de alúmina en polvo, se agregó el mismo directamente al medio (Figura 2.14) y para las fibras de carbono, se las inmovilizaron en telas plásticas verdes (Figura 2.14) para garantizar que estuvieran totalmente sumergidas en el líquido.

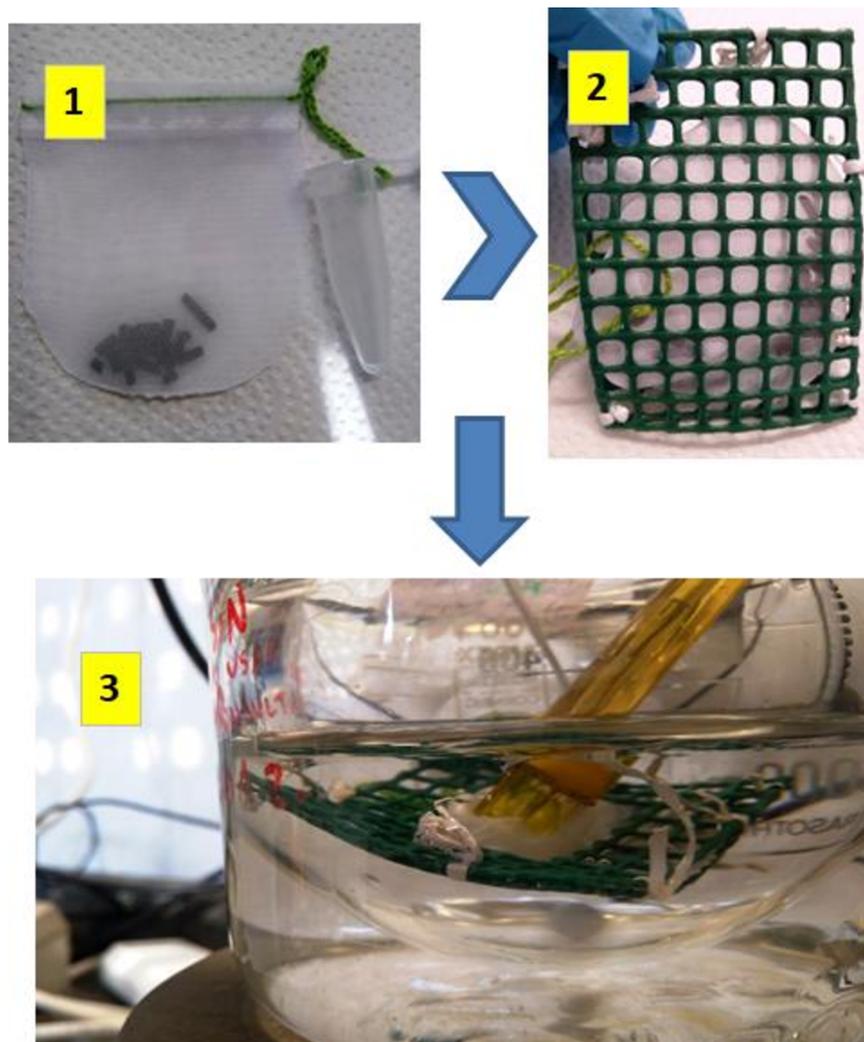


Figura 2. 13. Pellets inmovilizados para reacción catalítica.

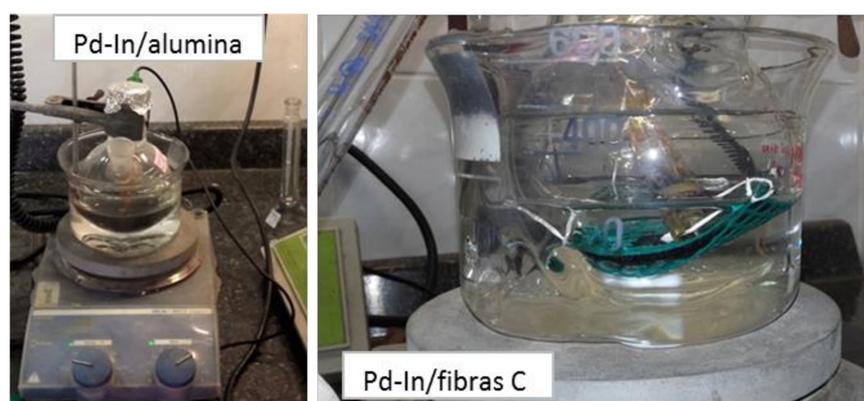


Figura 2. 14. Sistema de reacción cargado con los catalizadores de alúmina en polvo y las fibras de carbono.

2.3.3 Determinación de los compuestos nitrogenados y de ácido fórmico

Durante las reacciones, se tomaron muestras de 0,25 mL para la determinación de nitrato, nitrito y amonio. Estas fueron conservadas entre -2 y -15 °C inmediatamente luego de ser tomadas. Para asegurarse de que no se producía una posterior reducción se realizó la experiencia de analizar en el momento las muestras y luego de congelarlas y no se encontró diferencia significativa en los resultados obtenidos.

Con el objetivo de analizar el avance de la reacción, se utilizaron las siguientes metodologías de análisis químico para medir nitratos, nitritos y amonio:

- 1) El método reducción con columna de Cd ⁺² más el método colorimétrico de Griess para determinar la conversión de NO₃;
- 2) El método colorimétrico de Griess para la determinar la formación de NO₂;
- 3) Método de Berthelot modificado para evaluar la formación de amonio NH₄⁺, [10].

Los procedimientos analíticos están bien descriptos en el Anexo 2. Para las mediciones colorimétricas, se emplea un espectrofotómetro digital, en el rango visible (335 a 1000nm) marca Cole Parmer.

Las conversiones se expresan en %, y representan la cantidad de nitrato eliminado durante el tiempo de evaluación. Se calculan como el cociente entre la concentración inicial de nitrato menos la concentración residual de nitrato, sobre la concentración inicial de nitrato multiplicando por 100 (Ecuación 2.4). Las selectividades hacia las diferentes especies nitrogenadas expresadas en porcentaje (Ecuación 2.5), se calculan como el cociente entre la cantidad de la especie nitrogenada en cuestión ya sea: nitrito, amonio, N_xO_y principalmente N₂ sobre la cantidad convertida (concentración inicial de nitratos menos concentración residual de nitratos) multiplicado por 100).

$$X (\%) = [1 - (C/C_0)] \times 100 \quad (2.4)$$

$$S (\%) = [C_A / (C_0 - C)] \times 100 \quad (2.5)$$

Donde C₀ es N-ppm de nitratos al comienzo del proceso de reducción, C es N-ppm de nitratos en el tiempo t, y C_A es N-ppm de productos (nitritos o amoníaco) en el tiempo t. La selectividad del nitrógeno se calculó por diferencia (100% - SNO₂⁻ - SNH₄⁺), considerando despreciable la formación de óxidos de nitrógeno.

Utilizando el catalizador soportado en alúmina, se hicieron reacciones con distintas concentraciones de N-NO₃ inicial y también con distintos agentes reductores. En la mayoría de los estudios se agregó al medio de reacción 100 ppm de N-NO₃ que ya está dentro del rango de concentraciones encontradas en las aguas de rechazo de tratamientos con electrodiálisis (entre 300 y 1600 mg/L de NO₃⁻, es decir, entre 67 y 361 mg/L de N-NO₃⁻, de acuerdo con [197])

Para los catalizadores soportados en fibras de carbono se utilizaron concentraciones iniciales entre 25 y 100 ppm de N-NO₃.

En cada reacción, se agregó al reactor: agua desionizada, catalizador (proporción de 2,5 mg de catalizador por 1,0 mL de agua desionizada), solución de nitrato y agente reductor. En los primeros segundos de la reacción se ajustaba el pH de acuerdo al valor deseado.

- Reacciones empleando hidrógeno como agente reductor.

Cuando se usó el hidrógeno como agente reductor, se burbujeó el sistema con gas nitrógeno por 15 minutos para purgar el oxígeno disuelto en el agua. En seguida, se burbujeó en el medio hidrógeno por no menos de 1h. El flujo en el medio de reacción fue de 400 cm³/min, es decir se trabajó con hidrógeno en exceso. Pasado este tiempo se agregó el nitrato. Para corrección del pH se usó una solución HCl 0,1M.

- Reacciones con ácido fórmico como agente reductor.

Se agregó al medio de reacción 100 ppm de N-NO₃, el catalizador y el agente reductor en la proporción molar nitrato:reductor 2:5, es decir, la proporción estequiométrica. Para la corrección del pH se usó una solución de ácido fórmico 0,4M con el objetivo de no agregar más iones en el sistema que pudieran interferir en los sitios activos o en la reacción. También se evaluaron concentraciones diferentes a la estequiométrica, además de otros factores como: no corregir el pH, el burbujeo con N₂ durante la reacción y la corrección del pH con HCl. Los parámetros previamente evaluados fueron el pH y la relación agente reductor: nitrato, de acuerdo a la Tabla 2.2.

Tabla 2. 2: Agentes reductores para evaluación inicial de la reducción catalítica de nitratos y nitritos:

Reductor	Relación agente Reductor/NO₃	pH
Hidracina	2/1	3
	2/1	5
	35/1	Sin control
	2/1	7
Glucosa	5/2	5
	0,25/1	5
Formaldehído	1,25/1	5
	5/2	5
Oxalato	2/1	5
	2/1	3
Citrato	25/1	5
	2/1	7
	2/1	5
	2/1	3
Ácido Fórmico	5/2	3
	5/2	5
	5/2	7,5
	5/2	9

Una vez que se determinaron los agentes reductores que obtuvieron mejores resultados de actividad catalítica, se prosiguió con el que alcanzó las mejores conversiones y selectividades para la eliminación de nitratos (ver Capítulo 3).

2.1.1.3 Electroforesis Capilar

La palabra electroforesis es originada del griego *electro*, electricidad; *phóresis*, transporte. Así, la técnica de electroforesis se define como una técnica de separación basada en la diferencia de migración de compuestos iónicos o ionizables en presencia de un campo eléctrico. Desde su presentación en 1930 por el químico Arne Tiselius, esta técnica viene siendo perfeccionada. La introducción de las columnas capilares en el sistema electroforético originó la electroforesis capilar.

El uso del capilar ofrece muchas ventajas sobre los otros medios usados para electroforesis (placas de gel, papel, etc). Debido a factores geométricos (la relación entre el área superficial interna y el volumen es apreciablemente grande), un capilar posibilita la disipación eficiente del calor generado por el paso de la corriente eléctrica (efecto Joule). Además, la alta

resistencia eléctrica del capilar permite el establecimiento de campos eléctricos elevados (100-1000 V cm⁻¹), resultando en separaciones de alta eficiencia y tiempos de análisis apreciablemente cortos. Otras ventajas de la electroforesis capilar son la pequeña demanda de muestra, volúmenes típicamente del orden de 1 a 10 nL y la posibilidad de inyección y detección en flujo [198].

Con esa técnica es posible evaluar macromoléculas biológicas, aminoácidos, fármacos quirales, vitaminas, pesticidas, iones inorgánicos, etc. Además de la amplia aplicación de la CE, otras características de la técnica la hacen bastante viable, como, por ejemplo, el bajo costo analítico (destacándose el bajo costo de los capilares, alrededor de U \$ 5,00 a U \$ 20,00, La simplicidad en la operación y el manejo, el tiempo de ejecución de las metodologías desarrolladas, además de la reducción significativa en las cantidades de reactivos y disolventes orgánicos utilizados, en comparación con la técnica de HPLC. El solvente más utilizado en CE es agua, y siempre en volúmenes muy pequeños (pocos mililitros), generando cantidad mínima de residuo y toxicidad. Por estas razones, entre las técnicas de separación, la electroforesis capilar es la que mejor se encuadra en los parámetros de la Química Verde.

2.3.3.1.1 Flujo electrosmótico

La utilización de capilares de sílice fundida en la ejecución de la técnica introdujo una importante peculiaridad: la generación del llamado flujo electrosmótico [198, 199] (EOF, del inglés Electroosmotic Flow), como se muestra en la figura 2.15.

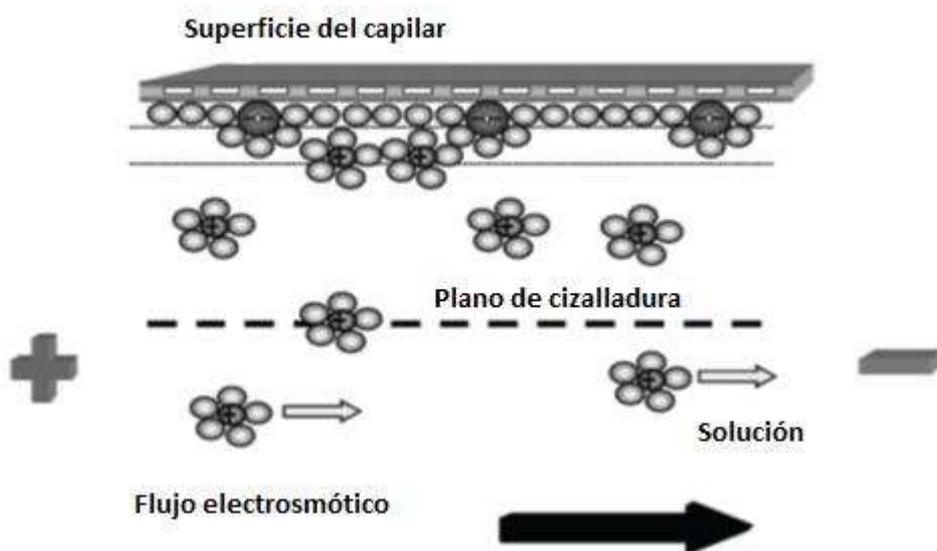


Figura 2. 15. Flujo electrosmótico en la superficie del capilar [198].

Los grupos silanol en la superficie interna del capilar tienen carácter ácido y, en contacto con el medio acuoso (pH superior a 2), sufren disociación, haciendo que la carga superficial se vuelva negativa, mientras que los iones H^+ son liberados a la solución que cubre el capilar. Cuando el potencial es aplicado estos cationes migran hacia el cátodo y, al migrar, cargan su esfera iónica de hidratación, induciendo la aparición de un flujo de líquido en el capilar [199]. La presencia del flujo electrosmótico impone características intrínsecas a la determinación simultánea de aniones por electroforesis capilar.

Se utilizó el método para evaluación de aniones 4140 B, descrito en Standard methods for the examination of water and wastewater [200] y equipo Wyn-CE, WynSep, para la detección de nitratos y formiatos

2.1.1.4 Carbono Orgánico Total (TOC)

A través de esta técnica es posible determinar la cantidad de carbono perteneciente a un compuesto orgánico y se usa frecuentemente como un indicador no específico de calidad del agua.

La medición de TOC en agua implica medir el CO_2 inicial (carbono inorgánico, o IC), oxidar completamente todos los orgánicos a la forma de CO_2 y, a continuación, medir la concentración total de CO_2 después de la oxidación (carbono total, o TC). De esa forma, tenemos la ecuación 2.6:

$$IC = TC - TOC. \quad (2.6)$$

La concentración de ácido fórmico también fue medida con un equipo Shimadzu TOC-L, en los experimentos descritos en el Capítulo 5.

2.4 Degradación del ácido fórmico por procesos oxidativos avanzados

2.4.1 Soluciones

La solución de ácido fórmico (85% v / v, Dinâmica, P.A.) tuvo una concentración inicial de 216 mg C / L. Esta concentración es la relación estequiométrica para la reducción catalítica de 100 ppm de N-NO₃ en medio acuoso.

Sulfato de sodio (Dinâmica, P.A.): se usó 1 g /L como electrolito de soporte, para proporcionar conductividad y mejorar la transferencia de carga. El pH natural de la solución sin ningún ajuste fue 2,8.

2.4.2 Equipo de reacción

El reactor utilizado en los ensayos fotólisis directa (FD), fotocátalisis heterogénea (FH), oxidación electroquímica (OE), fotoelectrooxidación (FEO) fue un reactor de vidrio de borosilicato de revestimiento con una capacidad de 3 L (Figura 2.16), operado en modo discontinuo con recirculación y conectado a un baño ultra termostático para controlar la temperatura. El ánodo utilizado fue uno dimensionalmente estable (ADE®) y compuesto por Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ con un area superficial geométrica de 475,2 cm² y el cátodo está compuesto de Ti/TiO₂ con un area superficial geométrica de 118 cm², de acuerdo a estudios previos del grupo LACOR-UFRGS [165]. Los electrodos (Figura 2.17) se colocaron concéntricamente alrededor de la lámpara, permaneciendo bajo radiación UV, con una geometría de irradiación negativa. La configuración experimental ya está descrita en un trabajo previo [157].

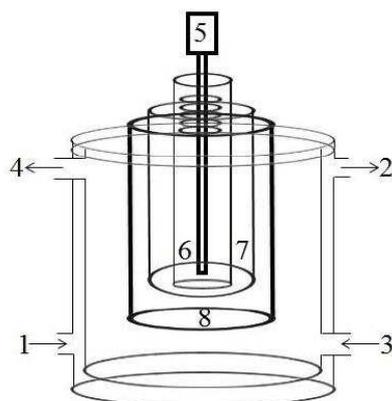


Figura 2. 16. Reactor para el proceso de FEO, donde 1 es la entrada de enfriamiento, 2 es la salida de enfriamiento, 3 es la entrada del efluente, 4 es la salida del efluente, 5 es la lámpara de vapor de mercurio, 6 es el bulbo de cuarzo, 7 es el cátodo de Ti/TiO_2 y 8 es el ánodo de $\text{Ti}/\text{Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$.

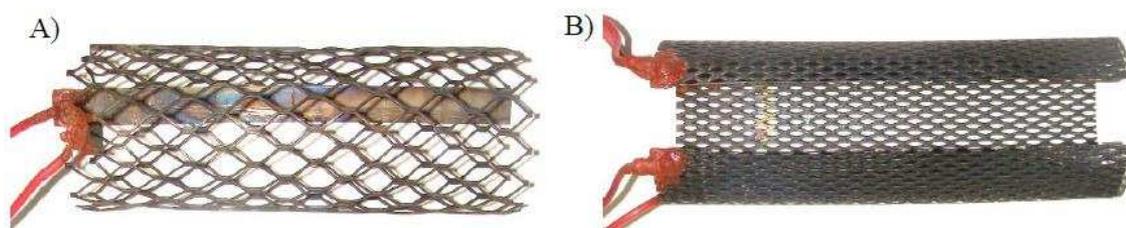


Figura 2. 17. A) Cátodo de Ti/TiO_2 con área superficial geométrica de 118 cm^2 . B) Ánodo del tipo ADE® compuesto por $\text{Ti}/\text{Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$ con área superficial geométrica de $475,2 \text{ cm}^2$.

2.4.3 Evaluación de degradación del ácido fórmico

2.1.1.5 Fotólisis directa

El reactor utilizado en las pruebas FD fue un reactor de vidrio de borosilicato de revestimiento con una capacidad de 3 L, operado en modo discontinuo con recirculación y conectado a un baño ultra termostático para controlar la temperatura.

2.1.1.6 Fotocatálisis heterogénea

El proceso usó el mismo reactor con la adición de dos catalizadores: uno compuesto por Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ y otro compuesto por Ti/TiO₂. Los catalizadores se colocaron concéntricamente alrededor de la lámpara, permaneciendo bajo radiación UV, con una geometría de irradiación negativa.

2.1.1.7 Oxidación electroquímica

En este caso, se ha eliminado la fuente de radiación y se ha aplicado una corriente (CEL P-6000) entre los electrodos (ánodo de Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ y cátodo compuesto por Ti/TiO₂). Se ha utilizado el potencial constante de 5V en todos los experimentos.

2.1.1.8 Fotoelectrooxidación

Consiste de la combinación de los procesos de fotocatalisis heterogénea y oxidación electroquímica.

2.1.1.9 Voltametrías cíclicas

Los ensayos de voltametría cíclica se realizaron con la solución sintética que contenía la solución de ácido fórmico con y sin el electrolito de soporte Na₂SO₄. El ánodo de trabajo era del tipo ADE® compuesto por Ti / Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂, con área de 1,5 cm², el contra-electrodo de platino y el electrodo de referencia siendo de calomelano saturado. En el caso del ánodo utilizado en este estudio, el experimento voltamétrico fue realizado entre 0,4 - 1,4 V versus ECS. El potenciostato utilizado fue de la marca EG & G Princeton Applied Research Modelo 273A.

Los ensayos de corriente constante se realizaron con el potenciostato equipado con el software NOVA, version 11. El pH de la solución se midió con un medidor de pH Digimed DM-22.

El flujo de luz de agua ultrapura y de la solución se midió con la lámpara comercial de vapor de mercurio de 250 W, luz UV-C (Phillips) mediante un medidor de luz UV Instrutherm MRUR-203.

2.4.4 Procedimientos analíticos

Los análisis por espectroscopia de UV / visible se realizaron utilizando cubetas de cuarzo de camino óptico de 10 mm, y los espectros obtenidos entre las longitudes de onda 190-350 nm, en un espectrofotómetro T80 + UV / VIS SPECTROMETER, PG Instruments Ltd. Con base en los resultados por espectroscopia de UV / visible las eficiencias de degradación (Ed) pueden ser calculadas en relación a los valores de absorbancia, conforme a la ecuación:

$$Ed = \frac{Abs_i - Abs_f}{Abs_i \times 100} \quad (2.7)$$

donde: Ed es la eficiencia de degradación; ABS_i es la absorbancia inicial y ABS_f es la absorbancia final.

El pH fue determinado por el método potenciométrico utilizando un pHmetro DM-22 Digimed previamente calibrado con valores referenciados en las soluciones de calibración (tampones de pH 7,0 y 4,0).

La extensión del proceso de mineralización se controló mediante carbono orgánico total (TOC), la desintegración de la solución se determinó con un analizador Shimadzu TOC-L CPH. Todos los análisis se realizaron al menos por duplicado, de modo que los resultados cuantitativos en el texto corresponden a los valores medios aritméticos. Los análisis de COT se determinaron mediante el método Non-Purgeable Organic Carbon (NPOC) en el aparato TOC-L CPH Shimadzu. El NPOC representa el carbono orgánico no purgable y se refiere a los átomos de carbono orgánicos que están presentes en una muestra en forma no volátil. La eficacia de mineralización se calculó con la concentración inicial y final de TOC en la solución.

$$TOC_{\%} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (2.8)$$

Capítulo 3. Catalizadores de Pd,In/Al₂O₃

3.1 Consideraciones preliminares

Como se describe en el Capítulo 1, los catalizadores de Pd,In presentan buena actividad para convertir nitratos y buena selectividad hacia la producción de N₂, esto fue reportado por numerosos autores y también verificado por estudios previos de este grupo de trabajo [13, 37, 38, 103, 113, 118, 134, 201]. Por este motivo se los emplea durante el desarrollo de este capítulo.

Las experiencias fueron realizadas utilizando el reactor que se describe en el Capítulo 2 (ítem 2.3.2). Además se sigue la siguiente secuencia de incorporaciones al reactor, también descrita previamente, para realizar las evaluaciones catalíticas: inicialmente se procede al agregado de un volumen de agua desionizada al reactor, luego se agrega una masa de catalizador, luego un volumen de agente reductor, y para dar inicio a la reacción se agrega un volumen de solución concentrada de nitrato o nitrito de modo de obtener la concentración inicial de la especie deseada.

Para realizar el seguimiento de la reacción, se tomaron muestras a diferentes intervalos de tiempo. En ellas se midió la concentración de nitrato, nitrito y amonio. En algunos experimentos, además, se midió la concentración del agente reductor. Las técnicas empleadas para estas mediciones se describieron en el Capítulo 2.

También se controló el pH durante toda la reacción. Esto permitió evaluar el avance de la reacción de manera instantánea, dado que como se describió previamente (ecuaciones 1.4 y 1.5), por cada nitrato convertido se producen oxhidrilos que contribuyen a alcalinizar el sistema, por lo tanto, el aumento del pH indica directamente que se está produciendo reacción. Por otro lado, está reportado un rango específico de pH en el cual la reacción ocurre con mayor eficiencia, por este motivo se trabajó en un determinado rango de pH.

Otro punto que es importante destacar es que siempre que se trata la selectividad a N₂ (SN₂), en realidad se trata de la selectividad a la formación de gases de nitrógeno. Pero, ya está ampliamente reportado que los gases de nitrógeno NO, N₂O, NO₂ o en forma general NO_x, sólo se forman como intermediarios de reacción, que se encuentran adsorbidos en la superficie del catalizador durante la reacción, para luego dar lugar a la formación de N₂, y que prácticamente no son detectables, por lo que la selectividad se expresa en la mayoría de las publicaciones sobre este tema en términos del N_{2(g)}.

Antes de iniciar con la evaluación catalítica propiamente dicha, fue necesario realizar algunas experiencias para definir parámetros y establecer comportamientos de reacción. A continuación, se describen brevemente estas experiencias preliminares, y la descripción exhaustiva de los detalles de las mismas, son incluidas en el Anexo 3.

El primer estudio que se realizó, fue de verificación de la adsorción de los nitratos en el soporte y en el catalizador.

3.1.1 Estudio de la capacidad de adsorción del soporte y del catalizador

Primeramente, se evaluó la capacidad de adsorción del soporte (γ -Al₂O₃) con concentraciones iniciales conocidas de nitratos (100 ppm N, 50 ppm N y 25 ppm N). Con este experimento se verificó que los nitratos no se absorben sobre el soporte, al menos pasadas las 24 h de evaluación.

Al hacer la misma evaluación empleando el catalizador Pd:In/ γ -Al₂O₃ (1:0.25) %p/p y concentraciones iniciales de nitrato de 100 ppm N y 75 ppm N, se verificó que aproximadamente 15% de los nitratos quedaban absorbidos en el catalizador después de 24h de evaluación, cuando la concentración inicial de nitrato era de 75 ppm N, y cuando cuando la concentración inicial de nitratos era de 100 ppm N la cantidad adsorbida, después de 24 h, resultó ligeramente mayor e igual al 20%.

Hay que destacar que, para los tiempos de evaluación, que eran de alrededor de 120 minutos, las cantidades adsorbidas de nitrato ($C^0_{NO_3} = 50, 75$ y 100 N ppm) por el catalizador resultaron no detectables en los 3 casos. Por lo que el fenómeno de adsorción se consideró despreciable en las discusiones de ese capítulo, dado que el tiempo de evaluación era menor que el requerido para que se produzca el equilibrio de adsorción en forma apreciable (Ver Anexo 3).

Una vez descartada la posibilidad de la adsorción de los nitratos en el catalizador y en el soporte, se trató de verificar la ausencia o la baja actividad catalítica en los catalizadores monometálicos de In/Al₂O₃ 0,25 %p/p y de Pd/Al₂O₃ 1 %p/p.

3.1.2 Estudio de la actividad catalítica de los catalizadores monometálicos

El objetivo de esta experiencia era comprobar que el catalizador mono metálico de In o de Pd, resultaba poco activo o prácticamente inactivo para la reducción de los nitratos. Así se encontró que, para el catalizador de In, al cabo de 6 horas, la concentración de nitrato era prácticamente igual a la inicial, y no se detectó la presencia de nitrito o amonio. Un resultado

similar se obtuvo para el catalizador monometálico de Pd 1% p/p, el cual resultó inactivo para convertir nitratos apreciablemente (Ver Anexo 3).

A partir de esta instancia, ya se sabía que el sistema no adsorbía el nitrato y que, si no se encontraba la dupla metal noble-promotor no se producía reacción, por lo que se inició el estudio del comportamiento de los catalizadores bimetálicos, compuestos de Pd como metal noble e In como metal promotor frente al uso de agentes reductores diferentes del H₂ (g).

3.1.3 Estudio de diferentes agentes reductores y selección del mas eficiente para la reducción catalítica de nitratos

Luego con el objetivo de evaluar los diferentes agentes reductores que podían ser empleados en el desarrollo de la reacción para reemplazar al hidrógeno, se siguió la siguiente secuencia:

Inicialmente, se hizo una búsqueda bibliográfica para seleccionar los agentes reductores que resultaban prometedores, eligiendo particularmente, aquellos que ya habían sido usados en distintas reacciones de reducción catalítica o en procesos de síntesis reductivos. Los compuestos seleccionados resultaron: Ácido fórmico (AF), Oxalato de sodio, Citrato de sodio, Glucosa, Formaldehído e Hidracina.

Una vez seleccionados los agentes reductores, se utilizó como punto de partida la concentración estequiométrica (Agente reductor/Nitrato) de cada una de las reacciones involucradas, cuando ésta era conocida.

Los resultados de los experimentos previos, ya descriptos brevemente en el Capítulo 2, se presentan en el Anexo 3. Con estos experimentos, se verificó que los agentes reductores que tenían mejor conversión en las condiciones evaluadas, fueron: ácido fórmico, citrato de sodio y oxalato de sodio. La comparación entre esos reductores se muestra más adelante, en el inciso 3.2.2.

De los tres reductores, aquel cuya eliminación del sistema de reacción podía ser incluida en este trabajo de tesis, dado los conocimientos en oxidaciones avanzadas del grupo de la universidad de Brasil, fue el ácido fórmico (AF), y además dada su eficiencia catalítica frente a los otros agentes reductores, se seleccionó este como reemplazante del H₂(g) en la reducción catalítica del nitrato.

Hasta aquí, se realizaron las experiencias de adsorción, de actividad catalítica de los monometálicos, y de selección del agente reductor. En los siguientes apartados se describen los resultados obtenidos para la reducción de nitratos y nitritos.

3.2 Reducción de nitratos

Inicialmente se evaluó la actividad catalítica para la reducción de nitratos, con los catalizadores reducidos con $H_{2(g)}$ y a continuación se probaron los catalizadores reducidos con hidracina empleando $H_{2(g)}$ como agente reductor.

Se continuó con un estudio de los posibles agentes reductores que podían reemplazar al $H_{2(g)}$.

Luego se hizo una verificación de la similitud de las eficiencias de los catalizadores reducidos de diferente modo empleando el AF como agente reductor.

Habiendo seleccionado el AF como agente reductor y la reducción con hidracina del catalizador se hizo un estudio del efecto de diferentes parámetros en la reacción de reducción de nitratos.

A continuación, se presentan detalladamente estas experiencias.

3.2.1 Comparación de las eficiencias obtenidas con el catalizador reducido con hidracina vs el catalizador reducido con $H_{2(g)}$, empleando $H_{2(g)}$ como agente reductor.

En este punto se describirán y comparan los resultados obtenidos de la evaluación catalítica del catalizador reducido con hidracina con aquellos obtenidos previamente con los catalizadores reducidos con $H_{2(g)}$.

En términos generales, se puede afirmar que el uso de agentes reductores en fase líquida, como la hidracina (N_2H_4) para la reducción de metales, resulta ser un método simple y que permite modular la distribución y la forma de las partículas metálicas obtenidas en la superficie del catalizador [144, 202].

Además, se planteó el uso de hidracina en lugar de $H_{2(g)}$, para reducir el catalizador, debido a factores tales como la seguridad de llevar a cabo una reacción en fase líquida y a temperatura ambiente, la simplicidad para eliminar la N_2H_4 por lavados con agua desionizada y

los mejores resultados de dispersión obtenidos con este agente reductor (mostrado más adelante en el apartado de caracterización).

Es importante tener en cuenta que, a pesar de su toxicidad, la hidracina se puede usar de manera segura si se toman todas las precauciones de seguridad para el operador, como el uso de equipo de protección personal (Ver Anexo 4).

Luego de sintetizar el catalizador de Pd:In soportado en alúmina, empleando la reducción en fase acuosa con hidracina en la etapa final de síntesis, se evaluó el mismo en la reacción de hidrogenación de nitrato, utilizando H_2 como agente reductor. Los resultados obtenidos, se muestran en la Figura 3.1.

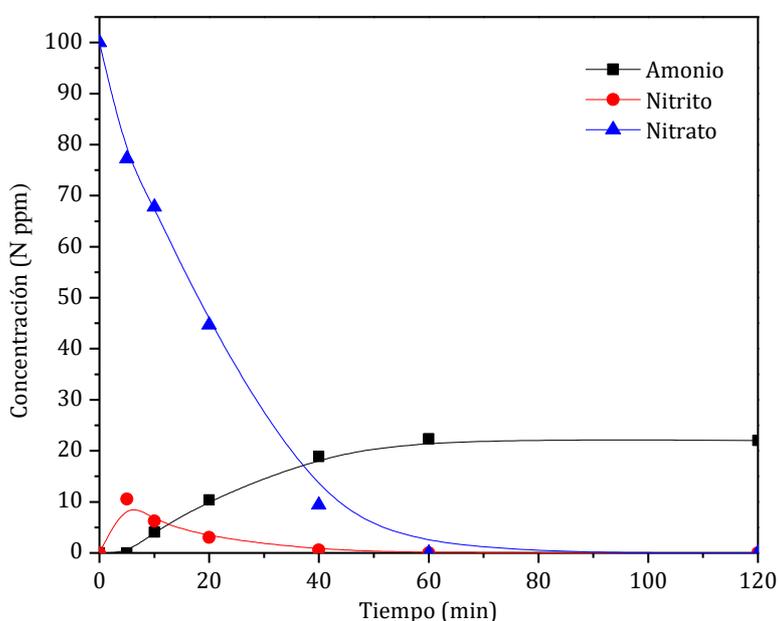


Figura 3. 1. Concentraciones de nitrato, nitrito y amonio en la reacción de hidrogenación de nitrato. Condiciones: catalizador Pd,In/ Al_2O_3 (1:0,25) %p/p reducido con hidracina, pH 5, agente reductor: H_2

En la Fig. 3.1 se puede observar que la conversión total de los nitratos se produce en aproximadamente 60 min, un tiempo mayor al que necesitó el sistema para convertir los nitratos cuando el catalizador era reducido con H_2 (Ver Fig. 3.2, Marchesini (2008) [10]). Esto implica que el catalizador sintetizado por reducción con H_2 resulta tener una conversión ligeramente mayor, pero comparable a la obtenida con el catalizador reducido con hidracina.

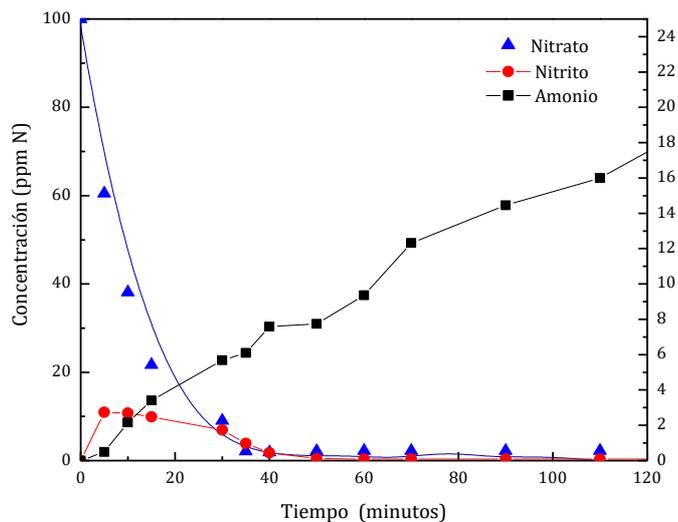


Figura 3. 2. Consumo de Nitratos en función del tiempo para un catalizador Pd,In/Al₂O₃ (1:0,25) %p/p, reducido con H₂, Marchesini (2008) [10]. Condiciones: pH 5, agente reductor: H₂

Al comparar las selectividades de esos catalizadores a la misma conversión (100%), se ve que en el estudio de Marchesini et al. (2008) [10], la selectividad a gases de N fue 82%, superior a la de este trabajo de tesis, que es igual a 78%. Esta ligera diferencia puede estar asociada a la forma y distribución de las partículas en la superficie del catalizador y también a la forma de actuar del agente reductor.

La velocidad inicial calculada para el catalizador reducido con hidracina fue de 5,3 ppm/min, mientras que para el catalizador reducido con H₂, fue 7,1 ppm/min. La mayor velocidad inicial del catalizador reducido con H₂ puede ser atribuida a las diferentes relaciones superficiales entre la fase activa. Este ítem será discutido en más detalle cuando se expongan los resultados de caracterización.

Se puede afirmar que el catalizador reducido con hidracina tiene un comportamiento comparable al obtenido con el catalizador reducido con H₂(g).

3.2.2 Selección del agente reductor.

En esta sección se presentan los resultados de evaluación catalítica de los catalizadores Pd:In (1:0.25) %p/p empleando como agentes reductores: el ácido fórmico, el citrato de sodio y el oxalato de sodio.

En la Figura 3.3 se muestra concentración de nitratos en función del tiempo a pH 5 y pH 3 empleando diferentes agentes reductores.

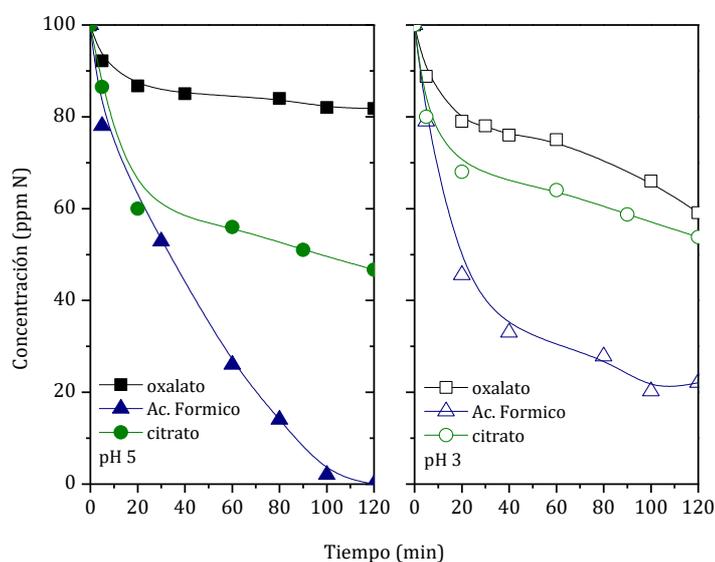


Figura 3. 3. Concentraciones de nitrato en función del tiempo de reacción a pH 5 y pH 3, empleando como agente reductor: ácido fórmico, citrato de sodio, oxalato de sodio.

En esta figura, se puede observar que el reductor más efectivo en las condiciones estudiadas es el ácido fórmico, en pH 3 y pH 5. Le sigue el citrato de sodio, el cual inicialmente presenta reactividad superior en pH 3 que en pH 5 durante los primeros minutos de reacción, aunque luego hacia el final de reacción, la conversión lograda en pH 5 fue superior a la alcanzada a pH 3. Por otra parte, el oxalato es poco efectivo para la reducción de nitratos. Se comparó la selectividad del catalizador a pH 3 y pH 5 (Tabla 3.1) a la misma conversión.

En la Tabla 3.1 se puede observar que las velocidades iniciales siguen el mismo comportamiento a pH 3 y a pH 5: AF > citrato > oxalato. Ese resultado permite proponer que la velocidad de descomposición del ácido fórmico puede ser mayor que la velocidad de reacción de los otros reductores.

Utilizando el ácido fórmico, en pH 3, al final de la reacción se obtuvo una concentración de amonio en el reactor de 6,7 N ppm. Hubo mínima formación de nitrito con una concentración residual de 0,06 N ppm a los 120 minutos. La selectividad a gases de N fue del 94% a los 120 minutos. A pH 5 usando el AF, la cantidad final de amonio a los 120 minutos fue del 11,7 N ppm a la conversión total. Este valor es mayor que el obtenido en las demás reacciones, sin embargo, fue la única reacción que logró la conversión total de nitrato (pH 5).

Tabla 3. 1. Selectividades hacia gases de nitrógeno a la misma conversión y velocidades iniciales calculadas a los 10% de conversión, para las reacciones con los agentes reductores orgánicos.

pH 3	Citrato de sodio	Oxalato de sodio	Ac. Fórmico
X (%)	46,2	41,0	80,0
SN₂(%)*	99,9 ⁽⁸⁷⁾	99,7 ⁽¹²⁰⁾	97,8 ⁽¹⁴⁾
v_i (10%)	3,6	1,8	4,0
N-NH₄(ppm)**	0,1	0,3	2,0
N-NO₂(ppm)**	n.d.	0,02	0,2
pH 5	Citrato de sodio	Oxalato de sodio	Ac. Fórmico
X (%)	53,3	18,0	100
SN₂(%)*	99,1 ⁽⁸⁾	99,7 ⁽¹⁰⁵⁾	95,3 ⁽⁶⁾
v_i (10%)	2,5	0,9	4,0
N-NH₄(ppm)**	0,9	0,30	4,1
N-NO₂(ppm)**	n.d.	0,06	0,6

*Selectividad a gases de N₂ a la misma conversión: 18% a pH 5; 41% a pH 3.

**Concentración del ion en el reactor a la misma conversión%.

***n.d. no detectable

Con estas experiencias, se logra demostrar que, entre los compuestos orgánicos probados, el ácido fórmico es el reductor que posee la mejor actividad catalítica y mejor relación conversión y selectividad. Debido a esto, los próximos estudios se realizarán exclusivamente con ese agente reductor.

3.2.3 Comparación de las eficiencias obtenidas con el catalizador reducido con H_{2(g)} vs el catalizador reducido con hidracina, empleando AF como agente reductor a diferentes pH.

En los próximos párrafos se presentan los resultados logrados en la reducción de nitratos con los catalizadores Pd:In (1:0,25) %p/p reducidos con H_{2(g)}. Se analizó el efecto en la eficiencia catalítica, del uso de diferentes valores de pH en el medio de reacción, empleando la concentración estequiométrica de ácido fórmico al inicio de la reacción y un rango de pH entre 3 y 9.

La Figura 3.4 se presentan los perfiles de concentración de nitratos en función del tiempo de reacción, utilizando el ácido fórmico como agente reductor, en concentración estequiométrica.

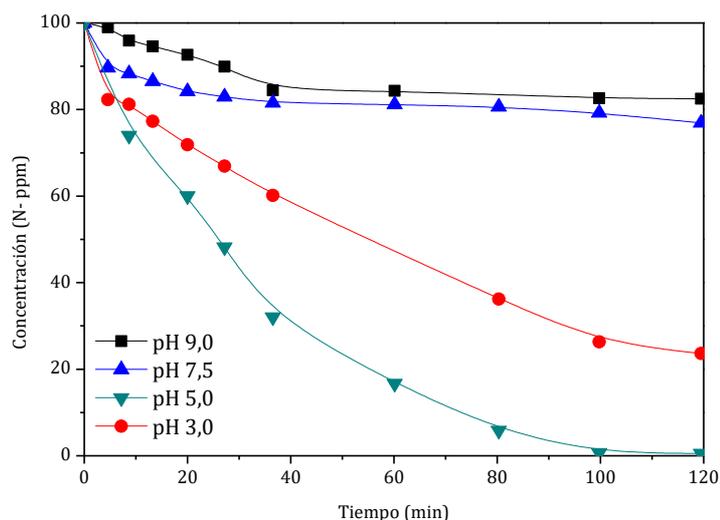


Figura 3. 4. Perfiles de concentración de nitratos vs tiempo a distintos pH utilizando catalizador reducido con H₂, corrigiendo el pH con AF.

En la Figura 3.4 y en la Tabla 3.2, se puede ver que a pH 3 y 5 se alcanzan las mayores conversiones de nitratos. A pH 5 se obtuvo una mayor velocidad de reacción inicial y que al final de la reacción este pH, resultó ser el que alcanzó la conversión total. En los pH más básicos, se observó una conversión más baja y de alrededor de 23% a pH 7,5 y 17% a pH 9.

En la Tabla 3.2, además se muestran las selectividades hacia gases de nitrógeno a la misma conversión e igual a 17% y las conversiones finales obtenidas en la reducción de nitratos a diferentes pH. Además, y con fines comparativos se agregan los resultados de conversión y selectividades obtenidas con el mismo catalizador a los mismos pH pero empleando como agente reductor H_{2(g)}.

Tabla 3. 2. Comparación de las Conversiones alcanzadas y selectividades a N₂, en la reducción de nitrato, empleando el catalizador de Pd,In/Al₂O₃ 1:0.25 %p/p, y AF e H₂ como agentes reductores.

^A Ácido Fórmico	pH 3	pH 5	pH 7,5	pH 9
X (%)	76±2	99±1	23±3	17±3
SN2 (%)*	97,0±0,8	97,6±0,9	96±1	99±1
N-NH4(ppm)**	2,4±0,1	1,8±0,1	3,5±0,1	0,5±0,1
^B H ₂	pH 3	pH 5	pH 7,5	pH 9
X (%)	100±1	100±1	75±3	95±3
SN2 (%)*	95,5	95,1	84,8	88,3

N-NH4 (ppm)**	1,0	2,6	3,7	1,4
---------------	-----	-----	-----	-----

^A Resultados de las reacciones reduccion de nitratos empleando ácido Formico como agente reductor;

^B Resultados de las reacciones reduccion de nitratos empleando H₂ como agente reductor, obtenidas por Marchesini et al. (2008) [10];

*Selectividad a gases de nitrógeno (N₂) en misma conversión (17%);

** Concentración de amonio en el reactor para la conversión de 17%.

En relación a las bajas conversiones de nitratos alcanzadas a pH más básicos, cuando se emplea AF como agente reductor, se relatarán posibles escenarios que posiblemente contribuyan a este comportamiento.

En principio los sitios activos de Pd, y en menor medida de Pd:In, se pueden encontrar física y/o químicamente bloqueados debido que el ácido fórmico se adsorbe fuertemente sobre éstos, formando especies formiato, las cuales se descomponen en H_{2(g)} y en CO_{2(g)}. Además, si hay otras especies que pueden ser reducidas en el medio de reaccion, los formiatos (HCOO-) adsorbidos pueden actuar como reductores, transfiriendo el hidrógeno en lugar de aportarlos para la descomposición anterior [41].

Otra situación que puede estar actuando para disminuir la conversión es el comportamiento ácido base de las moléculas de CO₂ generadas durante la descomposición del AF. Estos CO₂, cuando están en pH ácido, regeneran el acido débil ácido carbónico. O bien puede ocurrir que en los microambientes de reacción (cercanos al sitio activo) neutralicen los OH generados de la conversión de los nitratos y formen moléculas de carbonato, las cuales, según está reportado, pueden bloquear estéricamente los sitios activos del NO₃⁻ disminuyendo considerablemente la actividad del catalizador. Posiblemente por ese motivo, en pH básico (Ver Tabla 3.1) las conversiones resultaron más bajas que las obtenidas en las reacciones con hidrógeno como agente reductor.

También se puede mencionar que la presencia de OH⁻ en alta concentración, puede afectar negativamente la actividad catalítica y la conversión, dado que su cercanía a la superficie del catalizador y al sitio activo, puede impedir el acercamiento de los nitratos y el ácido fórmico, tambien cargados negativamente, a la superficie. Este efecto de la carga superficial del sólido en relación a los iones en solución ya fue decripto por varios autores [92, 204, 205].

Con respecto a la selectividad, se puede ver en la Tabla 3.2, que el uso del ácido fórmico mejora la selectividad a N₂ en todos los pH evaluados, a la misma conversión (17%), respecto de

las selectividades obtenidas cuando se utilizó el $H_{2(g)}$ como agente reductor. Ese resultado era esperable dado que, en comparación con el H_2 , el ácido fórmico proporciona el control de pH in situ durante la reacción. Y está reportado que un control mas apropiado del pH, como por ejemplo con $CO_{2(g)}$ proporcionaba mejores selectividades [41, 42].

Una situación que probablemente sume a la mejora en la selectividad, es que el AF provee el hidrógeno por medio de su descomposición, logrando una reducción más controlada y de algún modo “*equivalente a equivalente*”, es decir, a medida que se reduce un nitrato se consume el hidrogeno atómico adsorbido y se genera el lugar (se libera el sitio catalítico) para que se descomponga otra molécula de AF. En cambio, en el caso del H_2 , este sobre-reduce indiscriminadamente al nitrato, debido a la alta disponibilidad del H adsorbido disociativamente sobre el Pd.

Al comparar el comportamiento de la reacción que emplea AF como reductor en relación a la que emplea $H_{2(g)}$, se puede observar que para este ultimo, las conversiones son más altas y casi completas en todos los casos. Esto puede explicarse en términos del comportamiento fisicoquímico del soporte alúmina. Al tratarse, de un óxido anfótero, al entrar en contacto con el agua, tiende a polarizarse, es decir, adquiere una carga neta superficial, que depende del pH del medio. En un medio acuoso ácido (por debajo del pI), las partículas del catalizador estarán cargadas positivamente. Para compensar esa situación de carga, se forma una capa de contra-iones negativos, y, en el caso de esa reacción, estará compuesta principalmente por iones formiato, nitrato, nitrito e hidroxilos. Lo opuesto ocurre en medio básico (por encima del pI), en donde se acercarán moléculas de carga positiva para formar la capa de contra-iones. En esta reacción puede compuesta por hidrogeniones y amonio.

En particular para el catalizador utilizado en ese estudio Pd:In/ Al_2O_3 (1:0.25) %p/p, el potencial Z determinado experimentalmente fue de 7,4 [10]. De esa manera, los pH de 3,0 y 5,0 están por debajo del punto isoeléctrico, por los que determina una carga neta positiva. Por otro lado, a pH 7,5 y 9,0 están por encima del pI, lo que implica en una carga neta negativa superficial. A su vez, al presentar esta carga neta positiva, los iones negativos son atraídos electroestáticamente a la superficie, lo que resulta en un aumento de la velocidad de reacción, justificando así las mayores velocidades y conversiones finales observadas a esos pH.

Todas estas observaciones permiten afirmar que la actividad catalítica, cuando se usa el AF se encuentra mucho más afectada por el pH del medio, que cuando se usa el H_2 como agente reductor, y que el efecto de la presencia de los iones generados por a la descomposición del AF

es mucho mayor que el efecto electrostático superficial del sólido anfótero empleado como soporte.

En esta instancia se realizó un estudio sobre el comportamiento del AF frente a diferentes situaciones para poder conocer más sobre el sistema catalítico.

3.2.3.1 Descomposición del ácido fórmico

La Figura 3.5 muestra los resultados obtenidos para el consumo de ácido Fórmico en presencia del catalizador Pd:In (1:0,25) %p/p, con y sin agregado de solución de nitratos, teniendo en cuenta que se agregó la cantidad estequiométrica de AF, cuando se emplean 100 ppm de N-NO₃⁻ inicial.

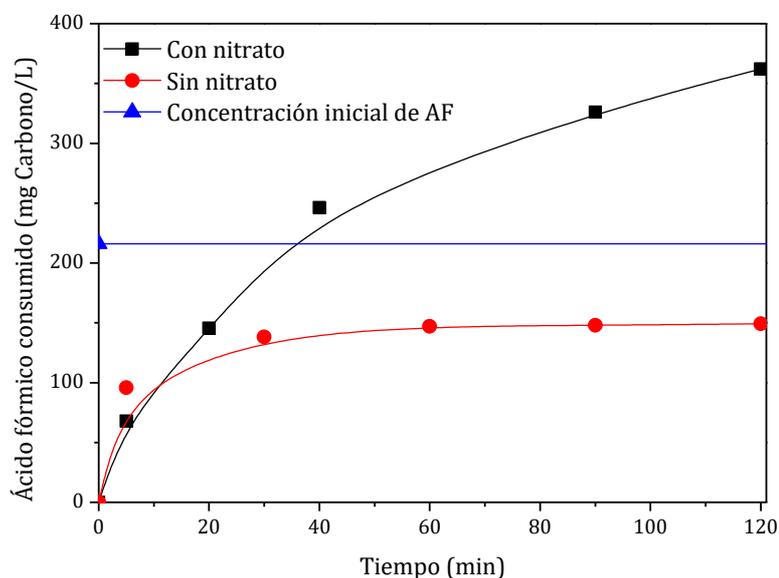


Figura 3. 5. Consumo de ácido fórmico en función del tiempo de contacto con el catalizador en el medio acuoso. Concentración de AF utilizada: la estequiométrica para 100 ppm de N-NO₃⁻, es decir 828 mg/L de AF o 216 mg Carbono/L.

En la Figura 3.5 se observa que el ácido fórmico se descompone en dos situaciones: en presencia del “catalizador” y en presencia del “catalizador y el nitrato”. Además, para este último caso, la descomposición alcanzada en aproximadamente 35 min de reacción fue mayor y del 100%. Notar que la concentración de AF, luego de los 35 min sigue aumentando porque el ajuste del pH de la reacción se realiza agregando AF. Este efecto ocasionado por la presencia del nitrato fue observado previamente en sistemas abiertos, con catalizadores de Pd [140].

En presencia de nitrato, la reacción de descomposición del AF continua, ya que los productos de descomposición se están consumiendo continuamente por el proceso de reducción

de los nitratos, liberando sitios para que las nuevas moléculas de ácido fórmico/formiato se acerquen y adsorban en la superficie del catalizador. De este modo, se puede sugerir que la presencia de nitrato acelera la descomposición del ácido fórmico, una vez que comienza a consumirse durante la reacción. Este comportamiento está de acuerdo con los resultados informados por Choi et al. [39].

En ausencia de nitrato, la concentración de ácido fórmico disminuye alrededor de un 30% respecto de su concentración inicial después de 60 minutos. Esto podría indicar que la superficie del catalizador, habría superado su capacidad de adsorción de moléculas de formiato y subproductos de su degradación, como el CO_2 en equilibrio químico con el carbonato, actuando como una barrera para la aproximación de nuevas moléculas de ácido fórmico/formiato a la superficie del catalizador.

La descomposición del ácido fórmico fue estudiada por He y Li [206]. Estos autores propusieron más de un mecanismo por el cual el ácido fórmico podía descomponerse. Se sabe, que los metales nobles catalizan la reacción de descomposición, para que se produzca a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente y en particular el Pd, resulta ser el más tolerante al envenenamiento por CO, que puede producirse a través de una de las vías que puede seguir la descomposición del AF.

Existen numerosas reacciones a través de las cuales se produce la descomposición del AF y mecanismos por los cuales puede activarse o su descomposición o su deshidratación (ver Fig. 3.6 y 3.7). Los productos finales de las reacciones, estarían determinados por el mecanismo de activación. que dependiendo las condiciones en que se producen las reacciones uno u otro mecanismo se ve favorecido y en particular el que se busca favorecer para este trabajo es la formación de H y liberación de CO_2 [206]. Como muestra la Fig. 3.6, la activación en cualquiera de los tres enlaces simples (C-H, C-O y OH) conduce a la descomposición de AF. La activación del enlace OH produciría HCOO como un intermediario importante, que se denomina vía de formiato. Esta vía es una ruta de deshidrogenación. La activación del enlace C-O y C-H también es posible. Luego los enlaces C-H y OH se pueden activarse simultáneamente, lo que lleva a la reacción de deshidrogenación.

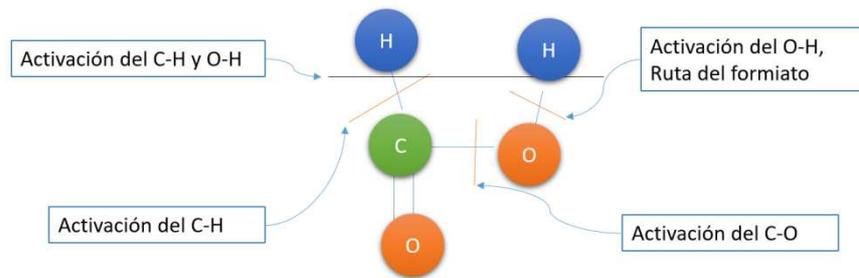


Figura 3. 6. Posibles mecanismos de activación de una molécula de ácido fórmico.

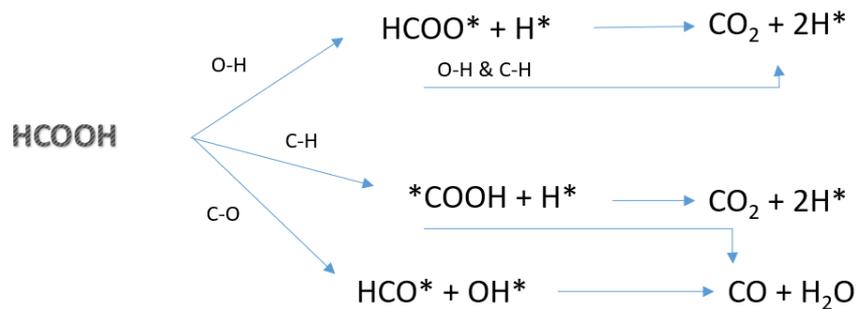


Figura 3. 7. Posibles mecanismos de descomposición del ácido fórmico, donde "*" indica un estado absorbido o unido con catalizadores. La activación del enlace se observa en las flechas [206].

3.2.4 Estudio de diferentes parámetros en la eficiencia de la reacción

3.2.4.1 Efecto del pH

En esa sección se exhiben los resultados obtenidos empleando diferentes agentes para regular el pH. Además, se muestran los efectos de los distintos pH sobre la actividad catalítica para la reducción de nitratos, ya que se concluyó en puntos anteriores, que el pH era crucial a la hora de determinar la conversión y selectividad de la reacción.

3.2.4.1.1 Corrección del pH durante la reacción.

En la Figura 3.8 es posible visualizar el comportamiento de la reducción de nitrato en función del tiempo cuando se regula el pH con AF, con HCl o cuando no se agrega un agente regulador del pH al medio de reacción.

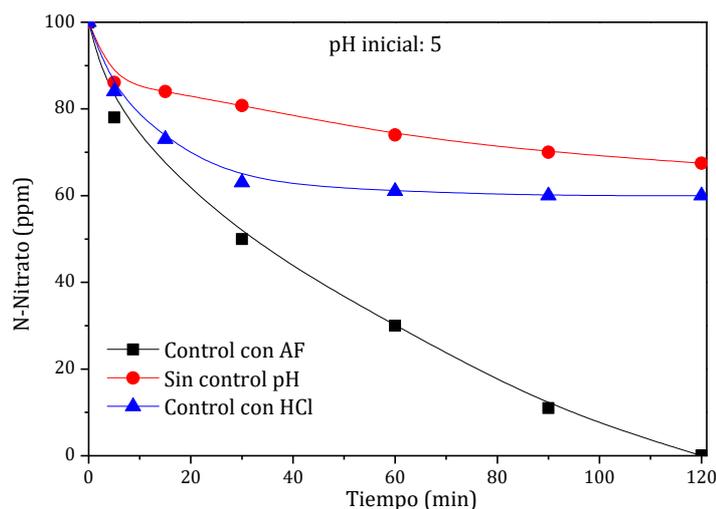


Figura 3. 8. Concentración de nitrato vs tiempo de reacción. Con un pH inicial de 5 y corrigiendo el pH con HCl, con AF y sin corrección.

En ausencia de control del pH, se obtuvo la menor actividad catalítica entre los 3 experimentos comparados. Cuando se usó ácido clorhídrico como corrector de pH, la reacción pareció detenerse después de aproximadamente 30 minutos. Este efecto puede asociarse con el bloqueo de sitios activos debido a una mayor afinidad por el cloruro que por el formiato, evitando la aproximación del ion orgánico a la superficie de las partículas metálicas [42]. Cuando se empleó el AF para controlar el pH se logró la conversión total de los nitratos. Por lo tanto, el ácido fórmico demostró ser más eficiente que el ácido clorhídrico. Se esperaba este resultado debido a que el ácido fórmico, además de corregir el pH, proporcionó un exceso de agente reductor en el medio con lo cual se desplazó aun más el equilibrio. Hay que tener en cuenta que en todo momento se trabajó con un exceso de AF, por lo cual no estaría la reacción limitada por reactivos.

En las Fig. 3.9 y 3.10 vemos los productos de reacción. Con relación al nitrito (Fig. 3.9) se puede observar el típico comportamiento de producto intermediario, que se forma y va siendo consumido con el tiempo de reacción [112]. Se observa que alcanza una concentración mayor en la reacción en que el pH fue corregido con ácido fórmico. Esa concentración, fue disminuyendo a medida que transcurría la reacción, quedando aproximadamente 0,1 ppm de nitrito residual al finalizar el tiempo de evaluación. Hay que considerar que, si se hubiera continuado evaluando, probablemente habría sido convertido este nitrito remanente. Por otro lado, se observa que en las reacciones en que no se corrigió el pH con agente reductor el nitrito formado no fue totalmente consumido a los 120 minutos de evaluación resultando en concentración de nitrito superior a de la reacción en que corrigió el pH con AF, esto fue reportado por Pintar [207]

previamente, quien describió que a medida que el pH del medio aumenta y se estabiliza en valores cercanos a 11 unidades, la reacción tiende detenerse en la formación de nitritos.

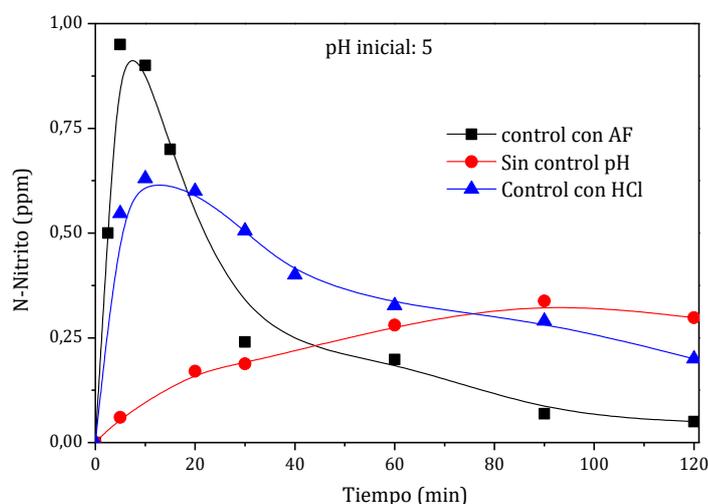


Figura 3. 9. Formación de nitrito en función de tiempo de reacción. Con un pH inicial de 5 y corrigiendo el pH con HCl, con AF y sin corrección.

En la Figura 3.10 se puede observar la formación de amonio durante el tiempo de evaluación catalítica.

Se ve claramente en la Figura 3.10 que la mayor formación de amonio se da con la reacción que presenta mayor conversión, es decir, la reacción en que el pH se corrige con ácido fórmico. Pero esto es debido a que las otras dos condiciones de reacción la conversión fue muy baja y por ende la producción de amonio se ve limitada.

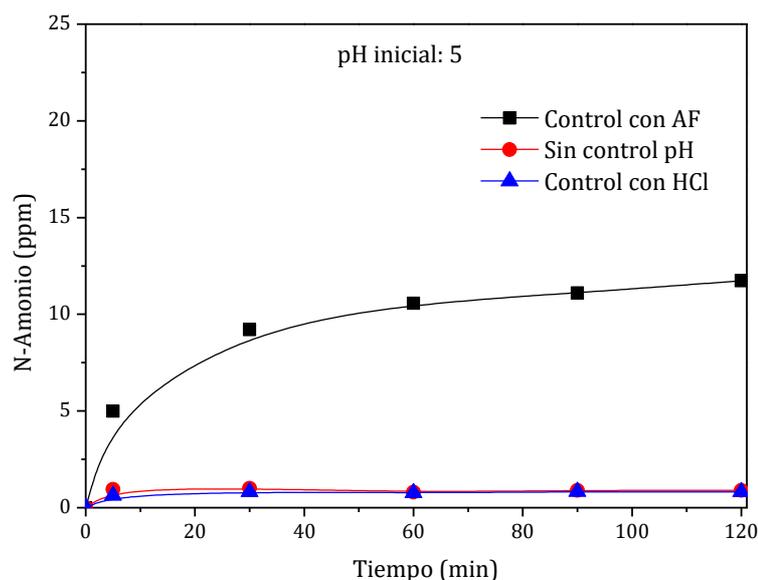


Figura 3. 10. Formación de amonio en función de tiempo de reacción. Con un pH inicial de 5 y corrigiendo el pH con HCl, con AF y sin corrección.

En la Tabla 3.3 se presentan las velocidades iniciales y las selectividades hacia gases de N, calculadas a la misma conversión.

Tabla 3. 3. Velocidades iniciales, selectividad hacia gases de N, calculadas a la misma conversión.

Tipo de control del pH	v_i^\dagger (ppm/min)	SN_2 a la misma conversión*	SN_2 120'	%X 120'	$[NH_4]$ 120'	$[NO_2]$ 120'
Con AF	3,8	78,9 ^{(16)**}	88,2	100,0	11,7	0,1
Sin control	1,5	96,8 ⁽¹²⁰⁾	98,9	34,0	0,8	0,3
Con HCl	2,7	96,2 ⁽²⁷⁾	98,6	40,0	0,8	0,6

*Conversión de nitrato de 34%.

**tiempo en que alcanza la misma conversión (minutos).

v_i^\dagger Velocidad de consumo de nitrato, calculado a 10% de conversión.

Se puede observar en la Tabla 3.3 que las velocidades iniciales son distintas, siguiendo el orden: control con AF > control con HCl > Sin control. El aporte de AF durante la reacción influye de forma positiva en la velocidad. Por otra parte, las selectividades a gases de N siguen el camino inverso, es decir: sin control > control con HCl > control con AF. Se puede ver que el control del pH es un factor que favorece la conversión de nitratos, sin embargo, la mayor disponibilidad de agente reductor, produce un efecto similar al observado con el $H_2(g)$, cuando se detectaba una

sobrerreducción de los nitritos como consecuencia de la gran disponibilidad de hidrógeno en el medio de reacción y en la superficie del catalizador.

Para terminar este apartado, si el ácido fórmico es comparado con el hidrógeno como agente reductor (ver Figura 3.1), se observa que ambos produjeron la conversión total de los nitratos. Sin embargo, con H_2 , el nitrato se convirtió totalmente en aproximadamente 70 minutos, mientras que con ácido fórmico la conversión total se logró en 120 minutos. Esto es razonable, porque la molécula de ácido fórmico debe adsorberse y descomponerse para generar el H_2 necesario para reaccionar con el ion nitrato.

3.2.4.1.2 pH inicial

En este inciso se muestra un análisis en mayor detalle de la conversión de nitratos, a distintos pH, empleando el ácido fórmico como agente reductor y efectuando la corrección del pH con AF, en todos los casos. En la Figura 3.11 se observa la concentración de nitrato en función del tiempo de reacción, controlando la reacción en diferentes pH.

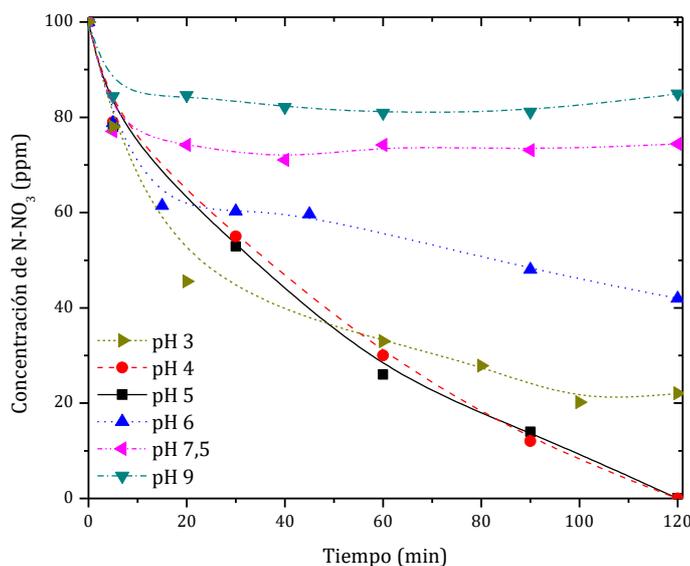


Figura 3. 11. Concentración de nitrato vs tiempo de reacción en distintos valores de pH. Catalizador de Pd,In (1:0,25)%p/p, reducido con hidracina.

Se puede observar la Figura 3.11 que las mejores conversiones se alcanzaron controlando a pH 4 y 5, alrededor de los 120 minutos. Para que se pueda discutir mejor la

influencia del pH en la performance del catalizador, en la Figura 3.12 se muestra la conversión de nitratos alcanzada a los 120 minutos en función del pH.

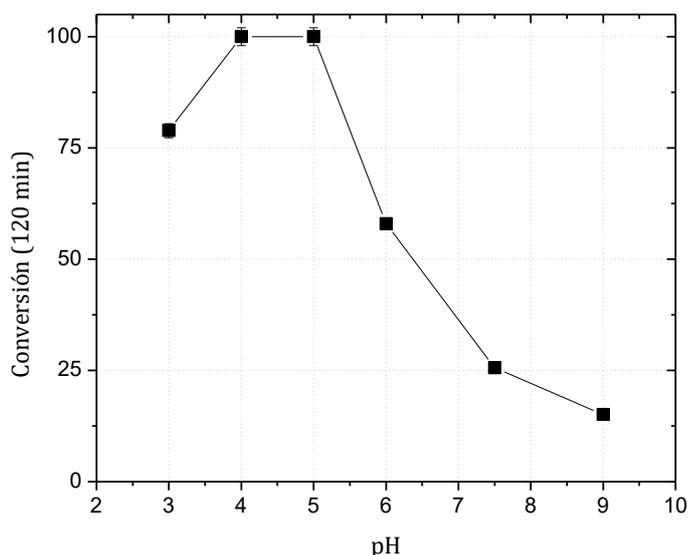


Figura 3. 12 Conversión de nitrato en función pH, en 120 minutos.

Se puede observar en la Figura 3.12 una cierta relación entre la conversión en función del pH del tipo volcán, en donde los pH de mejor rendimiento se encuentran entre 4 y 5.

Esa relación de dependencia ya fue descrita en la literatura en la deshidrogenación del ácido fórmico. En el estudio de Jeon y Chung [138], se preparó sistemáticamente una gama de catalizadores de Pd/C adoptando diversos métodos de deposición de metales o diferentes tratamientos del carbón con ácidos, y los catalizadores resultantes se usaron para la deshidrogenación de ácido fórmico en condiciones medias sin aditivos. Se encontró una relación tipo volcán entre la actividad y el pH la solución de reacción. Por otra parte, en este estudio se encontró una mejor actividad catalítica para la reducción de nitrato utilizando pH más ácidos, aunque no se profundizó el estudio con relación a la descomposición del ácido fórmico. Los autores también plantean que el efecto crítico del soporte sobre el rendimiento catalítico puede explicarse en términos de dos factores: (i) recombinación del ion formiato con un protón y/o retraso de la desprotonación del ácido fórmico por exceso de protones en una solución ácida; (ii) adsorción competitiva entre el formiato y los iones hidroxilo en una solución básica. Este último comportamiento está claramente evidenciado por la baja conversión obtenida a los pH básicos en el presente estudio.

Con relación a los productos de reacción, la formación de nitrito se muestra en la Figura 3.13 y la formación de amonio está expuesta en la Figura 3.14.

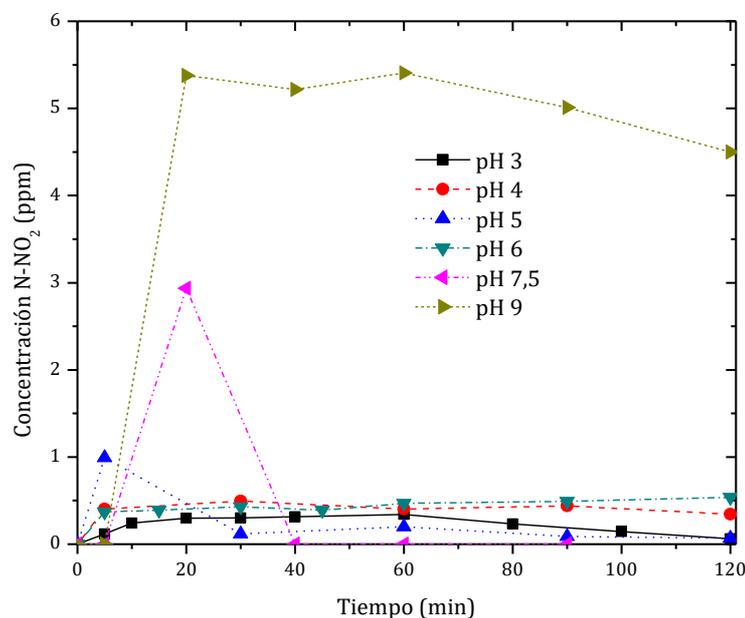


Figura 3. 13. Formación de nitrito vs tiempo de reacción en distintos valores de pH. Catalizador de Pd:In (1:0,25)% p/p . Catalizador reducido en fase acuosa.

Se puede ver en la Figura 3.13 que el pH 9 favorece la acumulación de nitrito en el reactor. Esto ocurre porque a pH más altos las especies de hidróxido pueden adsorberse competitivamente en los sitios activos del catalizador bimetálico, lo que resulta en la inhibición de la adsorción de nitratos y nitritos, limitando la actividad de reducción de nitratos y favoreciendo la acumulación de nitritos en la fase acuosa. Eso ya fue relatado por Liou et al., (2009)[204] y Mikami et al. (2003) [205]. En dicho pH, cerca del 80% de los nitratos iniciales se convirtieron en nitritos no deseables debido a la inhibición de la reducción de nitritos por el OH⁻ formado.

En la Figura 3.14 se muestra la formación de amonio vs tiempo de reacción en distintos valores de pH. Catalizador de Pd 1%, In 0,25%. Catalizador reducido en fase acuosa.

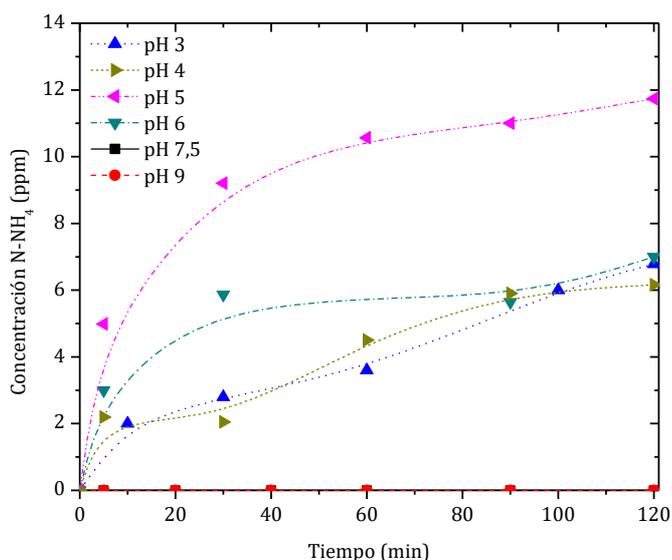


Figura 3. 14. Formación de amonio vs tiempo de reacción en distintos valores de pH. Catalizador de Pd:In (1:0,25)% p/p. Catalizador reducido en fase acuosa.

En la Fig. 3.14, se observa la formación de amonio en función del tiempo de reacción. A pH 5, se produce la mayor generación de amonio. Sin embargo, no está claro por qué en pH 4 la producción de amonio es 50% menor. El pH 4 también promueve la total conversión del nitrato a los 120 minutos. Una posibilidad es que en pH 5 los formiatos en el medio sean atraídos más intensamente hacia los sitios activos, promoviendo una reducción más intensa, y por lo tanto, menos selectiva.

A continuación se describen los comportamientos reportados por varios autores en situaciones comparables a las que se presentan aquí:

Liou et al., (2009) [204] evaluaron la dependencia con el pH que presentaba la actividad de eliminación de nitrato y la selectividad hacia N_2 utilizando catalizador Pd 0,3%, Cu 0,5% soportado en hierro. Ellos verificaron la reducción de nitrato en el rango de pH 5,0-8,5. También observaron un efecto negativo del valor de pH alto en el valor de la constante de reacción (k_{obs}), en el cual los valores disminuyeron drásticamente a pH superior a 7,0. Sin embargo estos autores no comentaron nada sobre los efectos del pH de la solución sobre los componentes metálicos del catalizador, que para estos altos pH probablemente se estén viendo muy afectados.

Mikami et al., (2003) [205] estudiaron las hidrogenaciones de nitrato y nitrito con H₂ a 333K usando un catalizador bimetálico, Pd 5% Cu 0,6%, que se soportó sobre carbón activo. Las reacciones de NO₃⁻ procedieron rápidamente con alta selectividad de N₂ usando un flujo de gas H₂ en la presencia de CO₂ 50% (v/v). Ellos relataron que con valores altos de pH de la solución (>7), la cantidad de NO₂⁻ adsorbido disminuyó en gran medida, lo que sugiere que OH⁻ inhibe la adsorción de NO₂⁻ en la superficie. Si bien en este trabajo no se emplean los mismos reactivos se puede suponer que al tratarse de un anión más fuerte, el OH sea capaz de adsorberse más intensamente que el nitrito sobre el catalizador, por este motivo la reacción parece detenerse.

De Acuerdo a Prüsse y Vorlop (2001) [41], la relación entre el pH y la conversión se da por el hecho de que AF solo se adsorbe, en forma de formiato, en sitios de paladio monometálico, donde pueden reaccionar directamente con nitrato mediante un proceso redox directo, es decir, sin descomposición, con el nitrato quimisorbido en sitios bimetálicos. Ellos utilizan en su estudio catalizadores bimetálicos de Pd 5%, siendo los promotores, Cu, In y Sn.

Sin embargo, como se discutió previamente, el catalizador de Pd,In/Al₂O₃ (1:0,25)%p/p, fue capaz de descomponer el ácido fórmico, lo que indica que dos mecanismos pueden estar presentes. El mecanismo de descomposición, y el mecanismo que considera al formiato adsorbido.

En consecuencia, la reacción entre las especies de formiato y el nitrato se produce en la interfaz entre los sitios monometálicos y bimetálicos. La reacción entre nitrato e hidrógeno resulta más factible ya que el hidrógeno, quimisorbido en el sitio de paladio monometálico, puede llegar por spill over a los sitios bimetálicos para reaccionar con las especies nitrato.

A continuación, estudiaremos las velocidades iniciales de reacción, en las cuales aun el medio de reacción no ha efectuado modificaciones importantes sobre el comportamiento físico-químico del catalizador. En la Tabla 3.4 están expuestas las velocidades iniciales y las selectividades hacia gases de N, calculadas a la misma conversión, en las reacciones con los distintos pH.

Con relación a la velocidad inicial, se observa un ligero incremento hasta llegar al pH 5 con el aumento del pH, luego la velocidad inicial disminuye. Ese comportamiento, es similar a lo que se describió en la curva tipo volcán de conversión de nitrato vs pH del medio. Lo que sugiere que hay un óptimo de condiciones medioambientales que producirían una mayor conversión con una selectividad hacia N adecuada.

Al comparar las selectividades a la misma conversión, se encuentra que todos los valores de pH el catalizador posee alta selectividad hacia gases de nitrógeno en las condiciones evaluadas, con valores por encima de 75 % a pH ácidos. A pH básicos, las selectividades fueron más altas con el ácido fórmico que con el hidrógeno, si la comparamos con los resultados obtenidos con el catalizador de Pd:In (1:0,25) %p/p del trabajo de Marchesini (2008) [10].

Tabla 3. 4 Velocidades iniciales, selectividad hacia gases de N, calculadas a la misma conversión. Para la reacción de reducción de Nitratos ($C^0_{NO_3}=100$ N ppm) a diferentes pH, agitación 800 rpm.

Reacción	$v_{i\uparrow}$ (ppm/min)	S_{N_2} a la misma conversión*	S_{N_2} 120'	%X 120'	$[NH_4]$ 120'	$[NO_2]$ 120'
pH 3	3,8	93,4	93,1	78,9	6,8	0,1
pH 4	3,9	89,8	93,6	100,0	6,1	0,3
pH 5	4,0	75,5	88,2	100,0	11,7	0,1
pH 6	3,7	84,4	87,5	58,0	7,0	0,5
pH 7,5	3,6	98,7	100	25,6	n. d.	n. d.
pH 9	2,4	84,8	100	15,1	n. d.	n. d.

*Conversión de nitrato a la conversión de 15,1 %. $v_{i\uparrow}$ Velocidad de consumo de nitrato, calculado a 10% de conversión.

Eso posiblemente sea debido a la poca actividad del catalizador, pues, al convertir menos nitrato, se generan menos hidroxilos en el medio. Esto su vez, posibilita un mejor control de pH en el sistema, favoreciendo la selectividad hacia la producción de gases de nitrógeno en lugar de amonio.

A continuación, se compara la actividad y selectividad de los catalizadores sintetizados con reducción con hidracina o con $H_{2(g)}$, en las condiciones de mejor actividad catalítica. En la Tabla 3.5 se exponen las selectividades a gases de nitrógeno, velocidades iniciales alcanzadas entre los pH 3 y 5 con el catalizador Pd:In (1:0,25) %P/P reducido en fase acuosa y el mismo reducido en fase gas.

Tabla 3.5. Velocidades iniciales y selectividades hacia gases de nitrógeno, calculadas a la misma conversión de nitrato.

Reductor del catalizador	Reacción	v_i^\dagger (ppm/min)	SN ₂ *	SN ₂ ^{120'}	%X _{120'}	[NH ₄] _{120'}	[NO ₂] _{120'}
Hidracina	pH 3	3,8	91,0	93,1	78,9	6,8	0,1
	pH 5	4,0	86,53	88,2	100,0	11,7	0,1
H ₂	pH 3	3,4	99,2	99,5	76,4	0,3	0,1
	pH 5	3,9	70,2	67,3	100,0	32,7	n, d,

n.d.: no detectable *Conversión de nitrato de 76,4%. v_i^\dagger Velocidad inicial de consumo de nitrato, calculado a 10% de conversión.

Se puede observar en la Tabla 3.5 que la velocidad inicial obtenida a pH 5 es comparable para ambos catalizadores. A pH 3 se obtiene una velocidad inicial solo ligeramente menor.

Entonces se podría inferir que el método de reducción determina dos tipos de sitios activos diferentes, lo que podría ser un factor que haya influenciado positivamente en la selectividad a gases de N. A pH 3 la selectividad a estos productos, a la misma conversión, resultó superior al 99%, mientras que, en las mismas condiciones, el catalizador reducido con hidracina obtuvo selectividad de 91%. Esa diferencia se debe a la forma como están dispuestas las partículas de fase activa en la superficie. Eso será mejor discutido en el inciso, donde se trata la caracterización de los sólidos catalíticos.

Finalmente, de la comparación de la eficiencia catalítica, de los catalizadores reducidos con hidrógeno o con hidrazina y a diferentes pH, se puede ver que las conversiones de nitrato resultaron comparables a pH 5 y a pH 3. Estos resultados expresan y corroboran la similitud, previamente descrita, en la actividad catalítica en la reducción de nitratos mostrada por los dos métodos de síntesis evaluados.

3.2.4.2 Efecto de la concentración inicial de Nitrato

En este apartado se evaluará la velocidad inicial de la conversión de nitratos. De la comparación de las v_i , se puede observar que la misma cae aproximadamente a la mitad 4ppm/min, 1,8ppm/min y 1ppm/min, cuando la concentración inicial de NO₃⁻ cae a la mitad (100 ppm, 50 ppm y 25 ppm), lo que muestra una relación directa entre concentración inicial y velocidad de reacción, utilizando este catalizador.

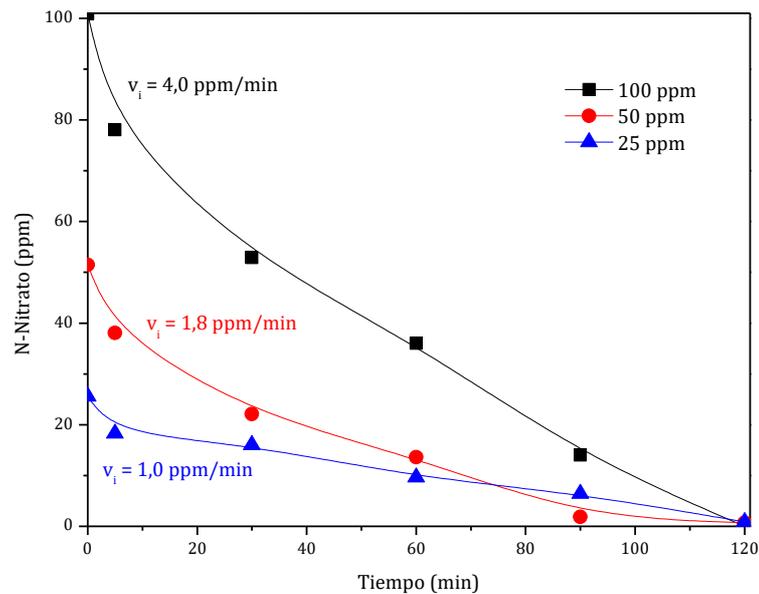


Figura 3. 15. Concentración de nitrato vs tiempo utilizando diferentes concentraciones iniciales de nitrato. Condiciones: AF:NO₃, estequiométrica, pH 5, corrección del pH con AF 0,4 M. v_i calculada a los 10% de conversión.

En la bibliografía hay poca información sobre la cinética de la reacción de eliminación de nitratos cuando se emplea un reductor diferente del H₂(g). De acuerdo a Jaworski [208], la eliminación de NO₃⁻, cuando se emplea H₂ como reductor sigue una cinética de primer orden cuando el catalizador está compuesto por Pd y Cu. En dicho caso, se forma tanto NO₂⁻ como NH₄⁺ en donde este último producto se forma de manera regular desde el inicio de la reacción. En el caso de este trabajo de tesis, la hidrogenación completa de nitratos se alcanza en aproximadamente 60 minutos con el catalizador compuesto por Pd In. Los demás productos de reacción presentaron el mismo comportamiento descrito por Jaworski, pero aquí la cinética debería ser estudiada en mayor profundidad y probablemente no responda a un sistema de 1er orden, si no que estén involucrados tanto la concentración de nitrato como la de ácido fórmico en la expresión de velocidad de reacción.

Marchesini (2008) [10] al utilizar catalizador compuesto por Pd:In (1:0,25) %P/P, sintetizado por reducción final con flujo de H₂, obtiene la completa conversión de nitratos en aproximadamente 40 minutos. Para esta reacción, el mejor ajuste se dio considerando también, una reacción de primer orden.

Pintar et al. [209], trataron de arribar a una expresión de la velocidad evaluando el catalizador Pd,Cu/Al₂O₃ que hasta el momento era el que había presentado el mejor desempeño. Emplearon en su trabajo, un reactor tipo batch de 2,5 L de capacidad con agitación y control de T. La concentración de catalizador se varió entre 0 y 0,15 g/L en 2 L de agua con una C⁰_{NO₃⁻} entre 50 y 200 ppm N. Cuando derivaban las curvas de NO₃⁻ vs tiempo, observaron que a bajas concentraciones iniciales de NO₃⁻ la reacción era de primer orden, pero que a altas concentraciones iniciales de NO₃⁻ la velocidad de reacción se tornaba independiente de esta especie. Esto sugería un mecanismo de adsorción del tipo Langmuir sobre los sitios activos.

En cuanto a los productos de la reacción, en la Figura 3.16 se muestra las concentraciones de nitrito vs tiempo, obtenidas a partir de la reacción de reducción de 100, 50 y 25 ppm iniciales de nitrato.

Se puede ver en la Figura 3.16, que se alcanza un máximo mucho mayor de concentración de nitrito en la reacción que presenta mayor cantidad inicial de nitrato. En general, las curvas siguen el comportamiento descrito anteriormente para este ión, es decir, aparece como producto intermediario y va siendo consumido con el tiempo rápidamente. A 50 N ppm y 25 N ppm se observan concentraciones máximas similares de nitrito, lo que se podría atribuir tal vez, a que por un lado, en altas concentraciones de nitrato (100 N ppm) la reacción avanza muy rápidamente y se genera una concentración elevada de nitritos y de oxidrilo en el medio de reacción, estos intermediarios de algún modo dificultan el acceso a los sitios activos. Por otro lado, las bajas concentraciones halladas de nitritos cuando se usan menores concentraciones iniciales de nitrato (50 y 25 N ppm) se pueden asociar a una mayor disponibilidad de sitios activos y a un menor bloqueo estérico por parte de las especies químicas presentes en el medio reacción.

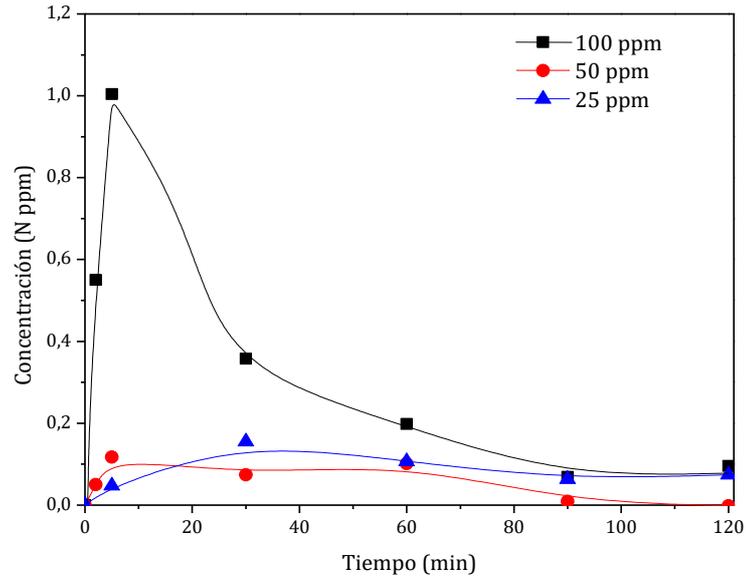


Figura 3. 16. Formación de nitrito vs tiempo de reacción con distintos valores iniciales de concentración de NO_3 . Catalizador de Pd,In/ Al_2O_3 (1:0,25) %p/p. Condiciones: pH 5, concentración de AF estequiométrica con relación al nitrato, corrección del pH con AF 0,4 M.

A continuación, se observa la formación de amonio en función del tiempo, partiendo de las concentraciones iniciales de nitrato de 100, 50 y 25 ppm (Figura 3.17).

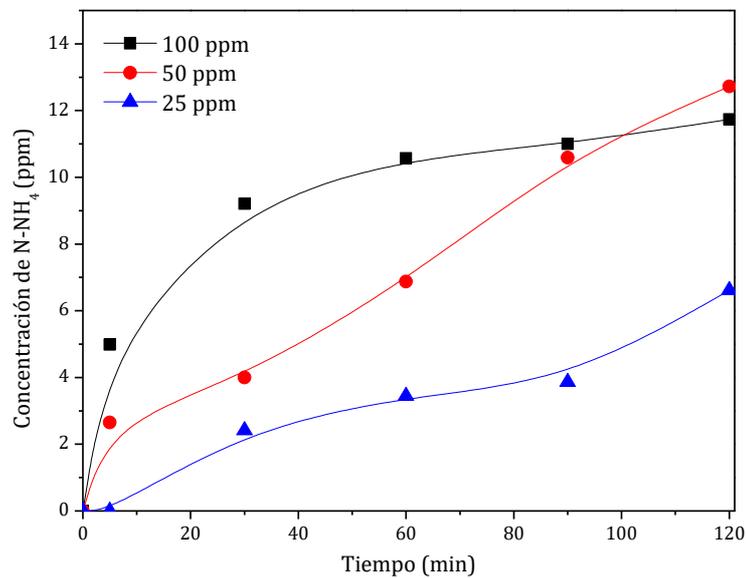


Figura 3. 17. Formación de amonio vs tiempo de reacción en distintos valores iniciales de NO_3 . Catalizador de Pd:In (1:0,25) % p/p reducido en fase acuosa. Condiciones: pH 5, concentración de AF estequiométrica con relación al nitrato, corrección del pH con AF 0,4 M.

Se puede observar en la Figura 3.17 que las reacciones con concentraciones iniciales menores (25 y 50 ppm N de nitrato) siguen una tendencia bastante proporcional en cuanto a la generación de amonio. A los 120 minutos la reacción de 25 ppm N generó 6,6 ppm de amonio, mientras que la de 50 generó aproximadamente el doble, alrededor de 12 ppm, y un valor ligeramente superior a la concentración de 100 ppm.

3.2.4.3 Efecto de la concentración inicial de agente reductor

En la Figura 3.18 se muestra la concentración de nitrato vs tiempo utilizando distintas concentraciones iniciales de ácido fórmico, con una concentración inicial de 100 ppm N-NO₃ y a pH 5. Todas las reacciones se realizaron con corrección de pH durante la reacción utilizando pequeñas cantidades de AF 0,4M.

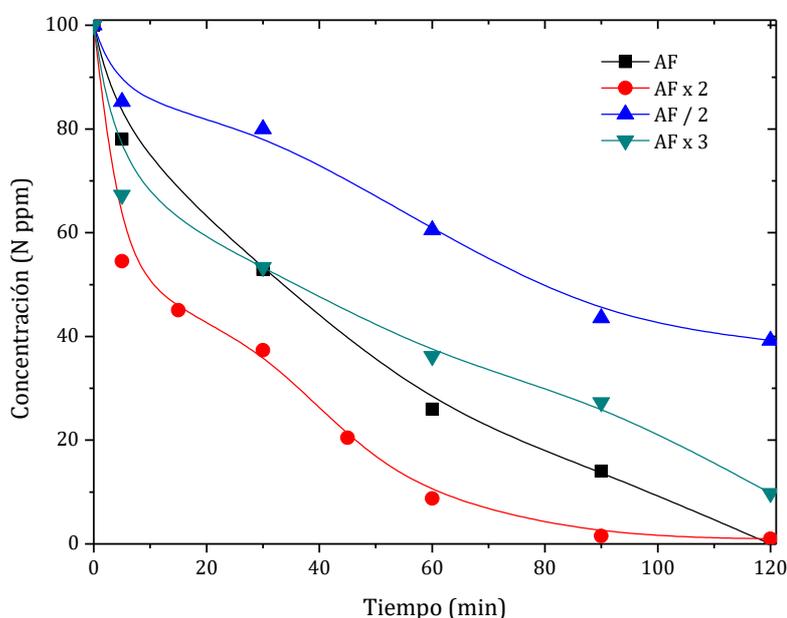


Figura 3. 18. Concentración de nitrato vs tiempo utilizando distintas concentraciones iniciales de ácido fórmico Condiciones: Relación AF:NO₃⁻ estequiométrica, 5:2; AF x 2 = 10:2; AF / 2 = 2,5:2; AF x 3 = 15:2. Condiciones: pH 5, corrección de pH con AF 0,4 M.

En la Figura 3.18 se puede observar el comportamiento del sistema, cuando la concentración de ácido fórmico fue superior a la concentración estequiométrica para la reducción de nitrato y cuando estamos por debajo de la concentración estequiométrica propuesta. En general, las velocidades iniciales fueron altas, y cuando la concentración de AF fue el triple de la concentración estequiométrica, no se logró la conversión total del nitrato al final de los 120 minutos.

Al agregar una cantidad menor que la estequiométrica, se observa que la reducción de nitrato fue limitada por la concentración del agente reductor (reactivo limitante) y a los 60 minutos de reacción la conversión fue de alrededor del 40%. En la Tabla 3.6 se muestran las velocidades iniciales y selectividades a gases de N a la misma conversión.

Tabla 3. 6. Velocidades iniciales y selectividades hacia gases de nitrógeno, calculadas a la misma conversión de nitrato.

Reacción	v_i^\dagger (ppm/min)	v_i Reacción/ v_i AF	SN ₂ a la misma conversión*	SN ₂ 120'	%X 120'	[NH ₄] 120'	[NO ₂] 120'
AF/2	2,04	0,5	92,3	92,1	60	4,8	n. d.
AF	4,00	1,0	83,4	88,2	100	11,7	0,09
AF x2	12,05	3,0	83,1	79,6	99	20,0	0,06
AF x 3	6,45	1,6	90,6	84,8	90	13,0	0,71

*Conversión de 60%. n. d. no detectado

En la Tabla 3.6 se puede observar claramente que la velocidad inicial de reacción cae a la mitad cuando la concentración inicial de AF cae a la mitad, lo que muestra una relación directa entre actividad catalítica y concentración de AF inicial. Por otra parte, duplicar la concentración de AF, la velocidad inicial triplica.

Esto puede estar relacionado a las interacciones superficiales, es decir, una mayor cantidad de agente reductor, promueve una mayor velocidad inicial de reacción, pero hasta cierto punto óptimo y después actuaría con el efecto reverso, debido al impedimento estérico que el exceso de iones en el medio proporcionaría en la superficie del catalizador, que es lo que sucede al aumentar al triple la cantidad de AF.

Con relación a las selectividades hacia gases de N, a la misma conversión (60%), la condición de mejor selectividad es AF/2, en el cual se logra 92,3% de selectividad hacia N₂. Con la concentración de AF estequiométrica se logra selectividad comparable a la selectividad obtenida cuando se emplea el doble de la concentración estequiométrica de AF, aunque al final de los 120 minutos, la concentración estequiométrica de AF logró mayor selectividad hacia gases de N.

En la Figura 3.19 se muestra la concentración de nitrito vs tiempo, para las diferentes concentraciones iniciales de AF evaluadas.

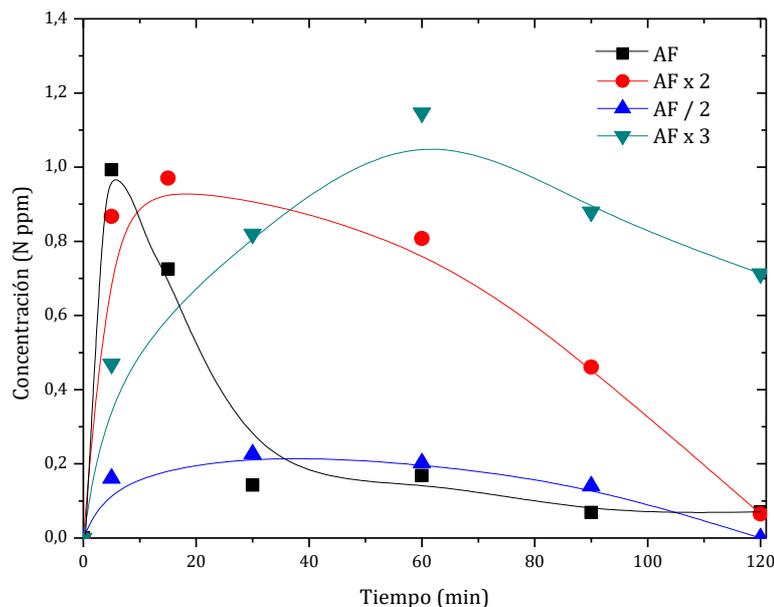


Figura 3. 19. Formación de nitrato vs tiempo utilizando distintas concentraciones iniciales de ácido fórmico. Condiciones: Relación AF:NO₃⁻ estequiométrica, 5:2; AF x 2 = 10:2; AF / 2 = 2,5:2; AF x 3 = 15:2; AF x 3 = relación AF:NO₃⁻ triple de la estequiométrica.

En la Figura 3.19 se puede observar que la reacción que opera con limitación de ácido fórmico (AF/2) produce menos nitrato. Ese comportamiento es aceptable, una vez que se observó anteriormente que la velocidad inicial de reacción es la mitad de la velocidad inicial cuando se emplea la relación estequiométrica. AF y AFx2 tienen velocidades de formación de nitrato muy similares en los primeros 5 minutos, sin embargo, AFx2 presenta un consumo de nitrato de forma más lenta, o que podría indicar que el hecho de que hay el doble de especies de agente reductor en el sistema catalítico, puede estar saturando la superficie del catalizador.

En la Figura 3.20 se observa la formación de amonio en función del tiempo, en las distintas concentraciones iniciales de agente reductor.

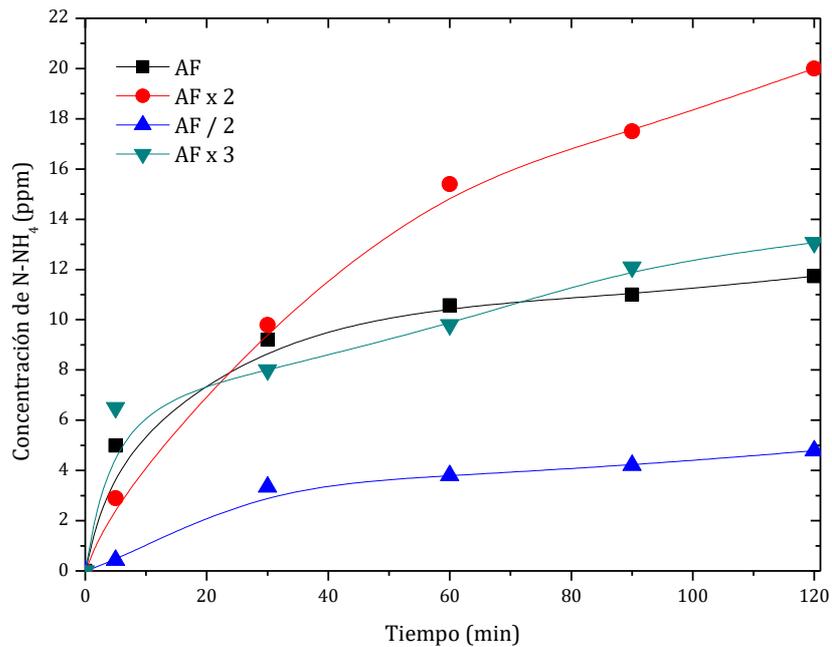


Figura 3. 20. Formación de amonio vs tiempo utilizando distintas concentraciones iniciales de ácido fórmico. Condiciones: Relación AF:NO₃⁻ estequiométrica, 5:2; AF x 2 = 10:2; AF / 2 = 2,5:2; AF x 3 = 15:2.

Se puede ver que en la Figura 3.20 la menor formación de amonio, corresponde a la menor actividad catalítica entre las reacciones evaluadas (AF/2).

Se puede notar también que cuando se usó el doble de la concentración estequiométrica, se obtuvo mayor formación de amonio. Por otra parte, el triple de la concentración estequiométrica convirtió en menor proporción que el doble, por lo que se puede sugerir la existencia de un máximo en el porcentaje de eliminación de nitrato y la mínima proporción de amonio producido, por lo que se verifica que la concentración estequiométrica era la apropiada para realizar las experiencias.

3.2.4.4 Efecto de la carga metálica

Otro efecto que se estudio fue la carga metálica en el catalizador. En esta parte, se compara la actividad catalítica cuando se utilizan diferentes cargas de fase activa sobre el soporte. En la Figura 3.21 se muestra concentración de nitrato vs tiempo utilizando catalizadores bimetálicos en las mismas condiciones de reacción.

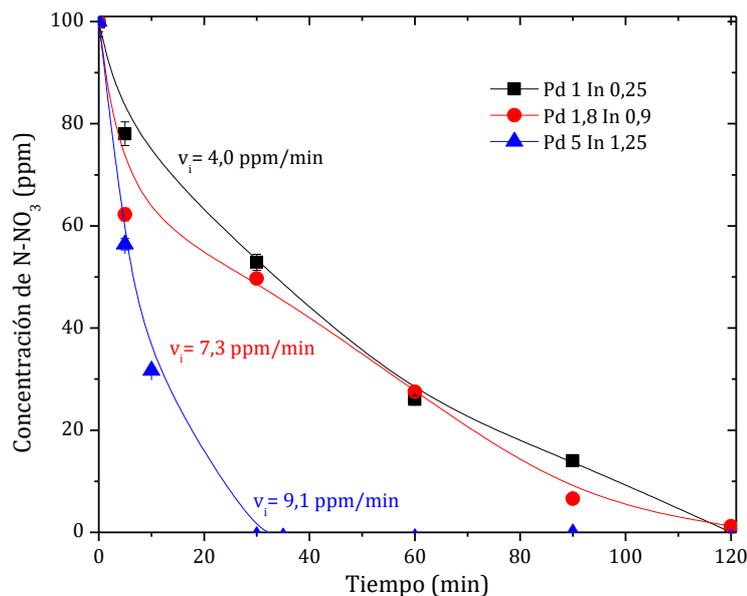


Figura 3. 21. Concentración de nitratos en función del tiempo. Condiciones: pH 5, relación AF:NO₃⁻ estequiométrica. Catalizador reducido con hidracina.

Se puede observar en la Figura 3.21, que el catalizador con mayor carga metálica logra convertir totalmente antes de los 40 min. La conversión total de nitrato utilizando el catalizador Pd,In (5:1,25)% p/p, ocurrió alrededor de los 30 minutos de reacción, lo que es muy similar al resultado de conversión encontrado en el trabajo de Marchesini (2008) [10].

Con el empleo del ácido fórmico como reductor, la reacción de eliminación de nitrato fue más efectiva cuando se usó el catalizador de alta carga metálica, Pd:In (5:1,25)% p/p. Su velocidad inicial de 9,1 ppm de N-NO₃⁻/min es el doble de la velocidad inicial encontrada (4,6 ppm de N-NO₃⁻/min) utilizando misma carga metálica en el estudio de Marchesini (2008).

Por otra parte, utilizando el catalizador de Pd,In (1,8:0,9)%p/p, que contiene una relación molar diferente (2:1) entre los metales, se nota una actividad catalítica similar a la del catalizador de Pd,In (1:0,25)%p/p que tiene una relación molar (4:1). Por lo tanto, se podría concluir que entre 1 a 2% de carga metálica de paladio, su relación atómica de Pd:In de 2 a 4 no implicó diferencia significativa en resultados de conversión en los 120 minutos, aunque el catalizador con más Pd presenta mayor velocidad inicial, lo cual es coherente con una mayor disponibilidad de H atómico en los sitios activos para iniciar la reducción de los nitratos.

Es importante comentar que, la conversión de nitratos utilizando catalizadores de alta carga metálica (5%) y ácido fórmico como agente reductor está reportada por Prusse y Vorlop (2001) [41] y posteriormente por Garron y Epron (2005) [42]. En condiciones similares ellos también obtuvieron total conversión de nitratos utilizando el ácido fórmico como agente reductor.

Hay que destacar que se eligió la proporción atómica metálica Pd:In igual a 4:1 por haber sido la razón de mejor actividad catalítica encontrada en los estudios anteriores para la reducción de nitrato. Marchesini (2008) [10] en su trabajo, al utilizar el H₂ como agente reductor, burbujeador directamente al reactor afirma que la tendencia que se pudo observar es que a mayor relación Pd/In mayor conversión y mayor velocidad inicial para la conversión de nitratos. La secuencia de actividad (antes de convertir el 10%) para los catalizadores de Pd,In/Al es: 1:0,25 > 1:0,5 > 1,5:0,9 > 0,5:1,8 > 1:1 > 0,5:0,9. Sin embargo, la conversión lograda, calculada a los 100 min de reacción, no sigue el mismo orden: 1:0,25 > 1:0,5 > 1,5:0,9 > 1:1 > 0,5:1,8 > 0,5:0,9.

En el mismo estudio, se observó que en los catalizadores con mayor contenido de In, presentaban una conversión final baja, a pesar de la relativamente alta velocidad inicial, observada en todos los casos excepto para Pd,In/Al 0,5:0,9. Los autores atribuyeron la caída de actividad a la oxidación parcial del metal promotor durante el mecanismo redox ya que una vez que el promotor (In) se oxida necesita del hidrógeno disponible en el Pd para volver a reducirse. Si el contenido de Pd es menor, la disponibilidad de H₂ decae rápidamente, por lo que el In no vuelve a su forma activa.

En principio se esperaría la menor velocidad inicial en todos los catalizadores que operan con ácido fórmico en comparación con aquellos que trabajan con H₂, debido a que se requiere un paso de adsorción del ácido fórmico en la superficie del catalizador para después tener lugar la descomposición y presentación in situ de hidrógeno adsorbido. Ese resultado observado con el catalizador de Pd:In (5:1,25) % p/p es inesperado y puede estar relacionado con el mecanismo por el cual ocurre la reducción, o bien con la relación superficial de la fase activa, que puede beneficiar, de alguna forma, el acercamiento o no de determinadas moléculas del medio en la superficie del catalizador.

Es importante mencionar que los tres catalizadores lograron la total conversión de nitrato, por lo que utilizar el catalizador de baja carga metálica sería más conveniente por cuestiones económicas, una vez que la relación de metal utilizada por nitrato convertido es menor para el de baja carga de fase activa.

En la Figura 3.22 se muestra la concentración de nitrito vs tiempo, utilizando los catalizadores con diferentes cargas metálicas.

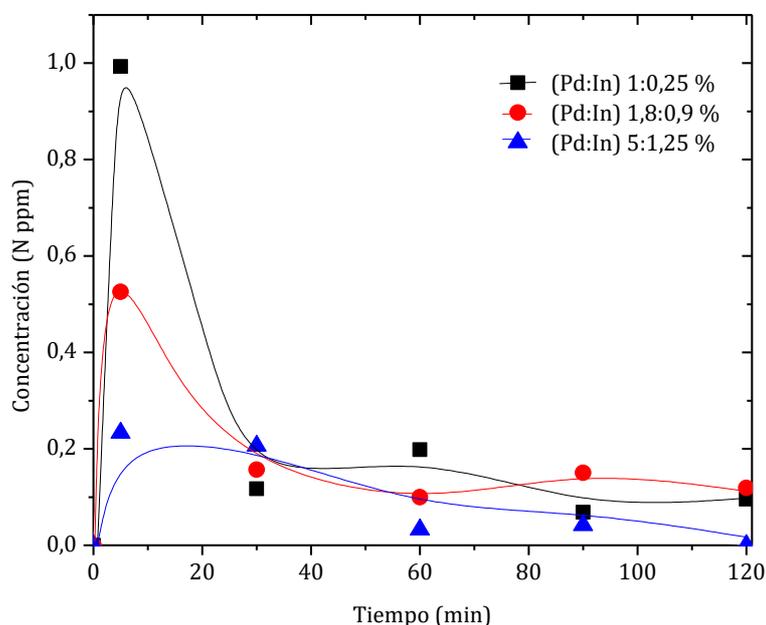


Figura 3. 22. Producción de nitritos en función del tiempo. Condiciones: pH 5, relación AF:NO₃⁻ estequiométrica.

Se puede observar en la Fig. 3.22 que la producción de nitrito en promedio es baja. Con un máximo de 1 ppm de N-NO₂⁻ para el catalizador (1:0,25)%p/p. En general, en los experimentos mostrados anteriormente, se genera más nitrito cuando hay mayor actividad catalítica. Eso es lógico, considerando que en los experimentos anteriores se utilizó el catalizador de Pd:In (1:0.25) %p/p, es decir, se trataba de una misma cantidad de sitios metálicos y se cambiaban las condiciones operacionales. En ese caso, el comportamiento es inverso, por lo que se podría asociar a la diferencia en cantidad de sitios metálicos de cada catalizador.

Se puede inferir que la mayor carga metálica, y por ende de sitios metálicos, favoreció que el nitrito se quede adsorbido, luego de ser generado, y rápidamente convertirse en uno de los productos de reacción, debido a la mayor cantidad de sitios disponibles en la superficie.

De acuerdo a Marchesini [10], la baja concentración de NO₂⁻ se puede atribuir a que este ion, es inmediatamente consumido luego de ser producido o bien, dado que el sitio donde se produce la reducción del nitrito es el mismo que el que cataliza la reducción del nitrato o se

encuentra muy próximo, no es necesario liberar el nitrito al medio de reacción (lo cual sería evidenciado por un aumento en la concentración de esta especie en el medio) para ser reducido (catalizadores con altas cargas de metal o alta dispersión de los sitios).

En la Figura 3.23 se muestra la concentración de amonio vs tiempo, empleando los catalizadores con distintas cargas metálicas Pd:In.

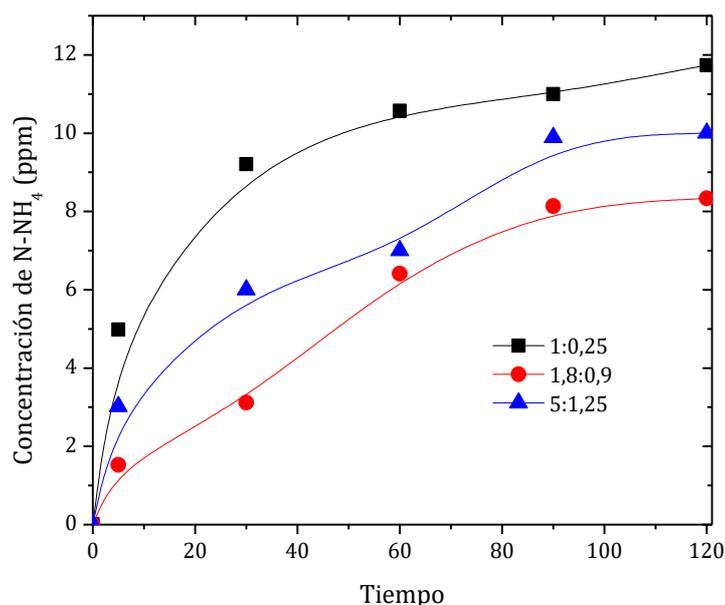


Figura 3. 23. Formación de amonio vs tiempo. Condiciones: pH 5, relación AF:NO₃⁻ estequiométrica, diferentes cargas metálicas de Pd:In.

En ese caso, la formación de amonio no obedece los comportamientos observados anteriormente. El catalizador de menor carga metálica, 1:0,25, promovió una mayor producción de amonio que el catalizador 5:1,5. Eso podría atribuirse a una superficie catalítica con muchos más sitios activos disponibles, esos a su vez, dejando menos disponibles sitios ubicados en los corners, que tienen alta capacidad de hidrogenación y aumentan la selectividad a amonio. Una superficie más saturada de sitios activos, favorecería de esta forma que la accesibilidad a los sitios de media capacidad de hidrogenación, ubicados en las caras de los microcristales de Pd.

En la Tabla 3.7 están mostradas las selectividades a N₂, calculadas en misma conversión (99%).

Tabla 3. 7. Selectividades a N₂, calculadas en misma conversión de nitratos.

Catalizador Pd: In	SNH₄ X= 50%	t X = 50% (min)	SN₂ a la misma conversión*	t X = 99% (min)	%X 120'	[NH₄] 120'	[NO₂] 120'
1:0,25	18,4	34	87	120	100	11,7	0,1
1:0,25**	4,4	-	-	-	100	5,0	-
1,8:0,9	6,3	28	91	120	99	8,3	0,1
5:1,25	5,0	6	92	30	100	6,0	0,2
5:1,25**	13,4	-	-	-	95	20	-

* 99% de conversión de nitrato. ** catalizadores utilizados en la hidrogenación de nitrato [10].

Se puede observar en la Tabla 3.7 que la selectividad a N₂ a la misma conversión aumenta con el aumento de la carga de fase activa, siendo el catalizador más selectivo a N₂ el catalizador de Pd:In (5:1,25)%p/p. Este resultado está en discordancia con los resultados de Marchesini (2008) [10], en donde en ese estudio se obtuvieron selectividades a N₂ superiores cuando utilizó el catalizador de menor carga metálica. Aquí las diferencias pueden deberse claramente al empleo del AF como fuente de H para la reducción. Además, el ácido fórmico promueve diferentes interacciones iónicas en el medio acuoso si lo comparamos con el mismo medio en el cual se utiliza el hidrógeno como agente reductor directo.

3.2.4.5 Efecto de la forma del catalizador: Pellet vs polvo

En esa sección se hace una comparación, del catalizador con la misma carga metálica (Pd:In/Al₂O₃ (1:0,25) %p/p) cuando el soporte tiene la forma de un pellet. Los pellets de alúmina tienen forma cilíndrica, con aproximadamente 1 mm de diámetro y un largo variable entre 3-4 mm.

En términos generales, la reacción se puede realizar con catalizadores en polvo, como es lo comúnmente reportado en la mayoría de los estudios a escala de laboratorio, pero en caso de escalar el sistema a un reactor de flujo, esto causaría problemas de caídas de presión en los reactores de mayores dimensiones. Los intentos de resolver el problema de contacto de las tres fases y reducir la resistencia a la difusión han incluido el uso de nuevos soportes catalíticos, como monolitos, telas, mallas, etc, en este caso se estudiará el efecto del uso del soporte bajo la forma de pellets.

Es importante recordar que la selección de un catalizador heterogéneo para una cierta reacción no solo depende de que la conversión que genere de una dada alimentación a un producto deseado sea alta, sino también que el catalizador permanezca activo durante un largo período bajo las condiciones de operación que la reacción se produce [210].

El objetivo es evaluar cómo sería el comportamiento y en particular si se vería afectado o limitado por la transferencia de materia cuando es utilizado el mismo catalizador Pd,In/Al₂O₃ (1:0,25)%p/p, en la forma de pellet en lugar de polvo. Es sabido que cuando el catalizador está en forma de polvo, se logra su máxima transferencia de materia. Cuando tenemos una estructura distinta, con un cierto volumen, puede producirse una disminución en el rendimiento catalítico debido a que los efectos difusionales cobran mayor importancia.

A continuación, en la Figura 3.24 se exhibe la concentración de nitrato vs tiempo, utilizando el catalizador de Pd,In (1:0,25)%p/p, siendo uno preparado como polvo y el otro preparado como pellets.

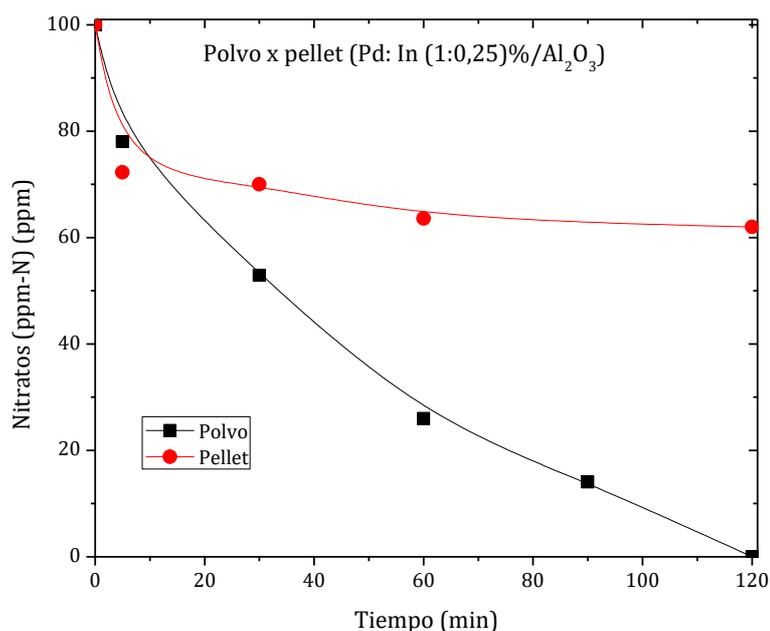


Figura 3. 24. Concentración de nitratos en función del tiempo, con catalizador Pd,In (1:0,25)%p/p, en polvo y como pellet. Condiciones de reacción: pH 3, concentración de AF: NO₃⁻ estequiométrica.

Se puede observar la existencia de una caída de la actividad catalítica cuando se usa el pellet en lugar del polvo. Ese cambio de actividad catalítica está relacionado a la mayor resistencia a la transferencia de masa en la interfase líquido-sólido (LS) que probablemente se

produzca en el pellet. También es posible que haya una contribución de la resistencia en el interior del pellet, siendo, por lo tanto, la resistencia a la transferencia de masa una sumatoria de estos dos términos.

Seguidamente, en la Figura 3.25 se muestra la formación de nitrito vs tiempo.

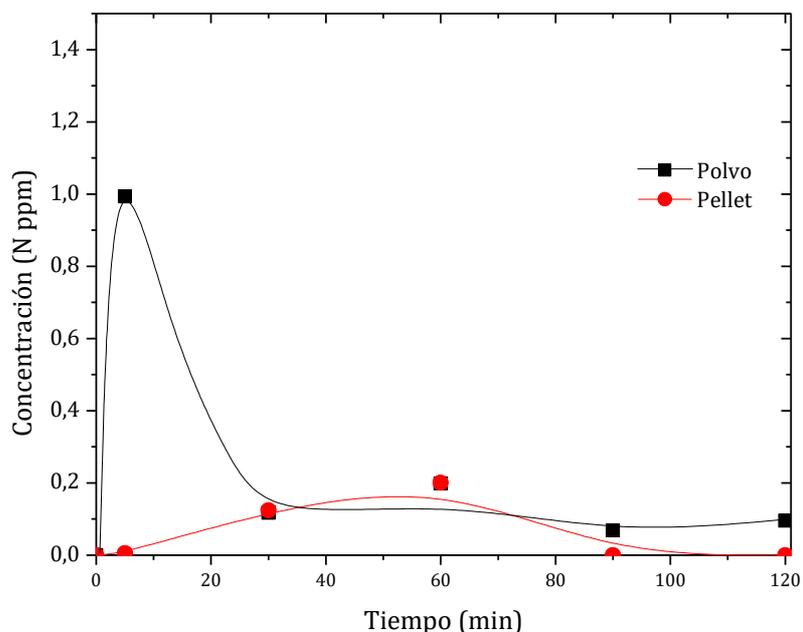


Figura 3. 25. Formación de nitrito vs tiempo durante la reducción catalítica de nitrato, con catalizador Pd,In (1:0,25)%p/p, en polvo y como pellet. Condiciones de reacción: pH 3, concentración de AF: NO_3^- estequiométrica.

Se puede observar en la Figura 3.25 que la generación de nitrito utilizando el catalizador en polvo se da al inicio de la reacción y, además, esa concentración va disminuyendo con el pasar del tiempo. En el catalizador en forma de pellet, la generación de nitrito tiene su pico a los 60 minutos de reacción, y en una concentración más baja que en el caso del polvo. Eso se podría atribuir a la mayor resistencia a la transferencia de materia cuando se utilizan los pellets.

Es importante mencionar que a pesar del catalizador en la forma de pellet no favorece la conversión total de nitrato en 2 horas, la selectividad a gas nitrógeno es aproximadamente 100% dado que no se detectó amonio en el medio de reacción. Por otra parte, el catalizador en polvo, que logra la conversión total de nitrato en ese tiempo, hace con que se genere 11,7 ppm de amonio (Ver Figura 3.14, a pH 5).

3.2.4.6 Desactivación

En este apartado se analizarán posibles causas de desactivación. Estas, están bien establecidas y en general involucran el envenenamiento, la deposición de sustancias no activas que bloquean los sitios activos o el sinterizado de las partículas metálicas.

A continuación, se evalúa la estabilidad del catalizador, considerando que no existen agentes de envenenamiento en el medio catalítico, o en caso de haber, son compuestos que disminuyen la actividad catalítica por que se adsorben de forma reversible a los sitios activos.

Se realizaron 3 corridas (pulsos) catalíticas consecutivas con el catalizador de Pd,In/Al₂O₃ (1:0,25)%p/p en forma de pellet, con el objetivo de evaluar si se producía pérdida apreciable en la actividad catalítica. Es necesario aclarar que operativamente, para cada nueva reacción, se hizo el cambio del medio de reacción y se enjuagó el catalizador con agua desionizada, pero no se le efectuó una nueva reducción con hidracina. Además, se observa que se empleó el formato de pellet, justamente por la facilidad operativa para separarlo del medio de reacción sin que se produjera pérdida apreciable de material catalítico.

En la Figura 3.26 se muestra la concentración de nitratos en función del tiempo de reacción, para 3 pulsos consecutivos con el mismo catalizador, Pd,In/Al₂O₃ (1:0,25)%p/p en forma de pellet.

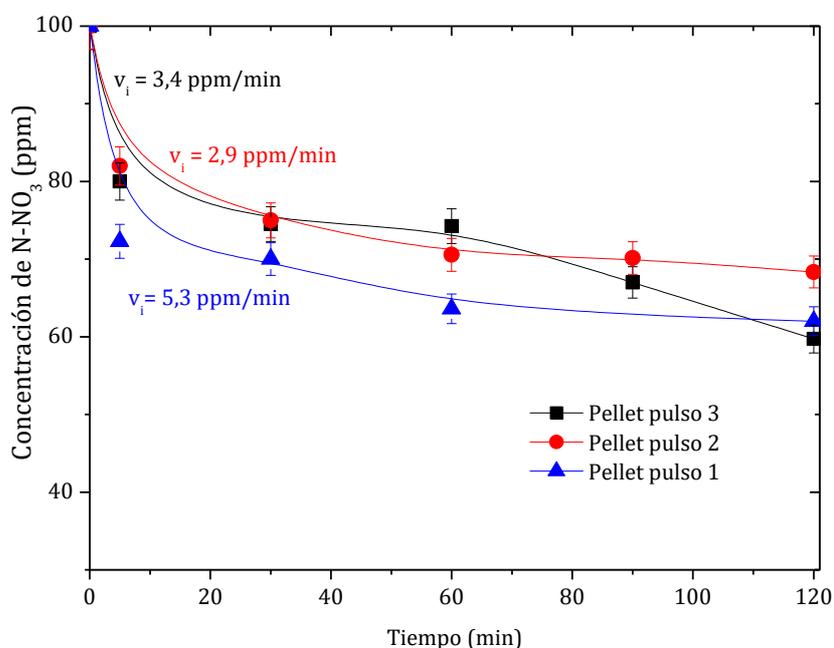


Figura 3. 26. Concentración de nitrato vs tiempo con el catalizador Pd,In/Al₂O₃ (1:0,25) %p/p en forma de pellet. Condiciones de reacción: pH 3, concentración de AF: NO₃⁻ estequiométrica.

En la Figura 3.26 se puede observar que del primer pulso al segundo hay una pequeña pérdida de rendimiento del 38% al 32% de reducción de nitratos. Sin embargo, el tercer pulso muestra una conversión del 40%, que es comparable al primer pulso. También se observa un cambio en el formato de la curva de concentración de nitrato vs tiempo. Ese cambio en la curva que se puede observar en el tercer pulso puede estar asociado a cambios en la superficie del catalizador.

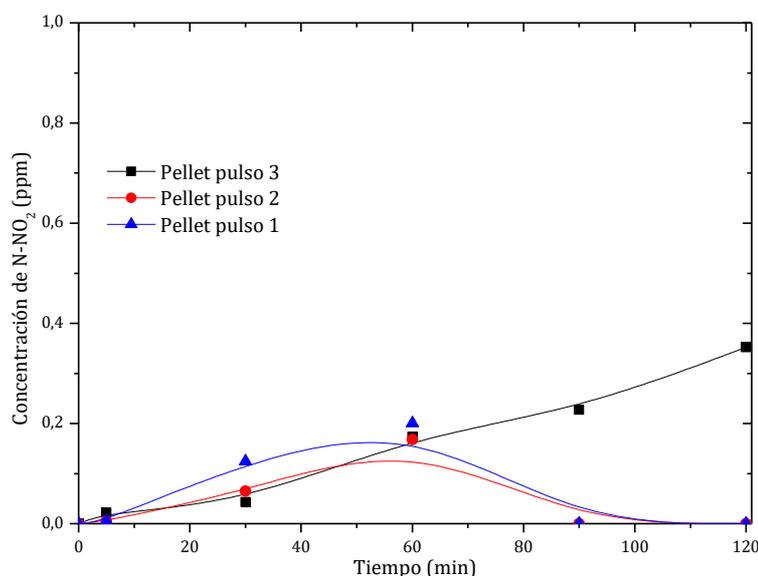


Figura 3. 27. Formación de nitrito vs tiempo de reacción. Condiciones de reacción: pH 3, concentración de AF: NO_3^- estequiométrica.

En la Fig. 3.27, se observa la producción de nitrito para cada uno de los pulsos. Los resultados obtenidos en los 2 primeros pulsos resultan comparables, sin embargo, en el tercer pulso, la concentración de nitrito aún no había bajado a los 120 minutos, lo que puede indicar que aún había actividad de reducción de nitrato a nitrito, pero que la etapa de reducción de nitratos a los intermediarios clave, se encontraba más lenta.

Al analizar los resultados obtenidos de producción de amonio en la Tabla 3.8, se evidencia que la selectividad lograda (SN_2) es muy buena al 10% y 32% de conversión y en todos los casos, superiores a 99%. Esto indica que el catalizador inicialmente y a pesar de su forma geométrica no promueve la formación de microambientes alcalinos que puedan estar aumentando la producción de amonio, como ya se mencionó con anterioridad.

Tabla 3. 8. Selectividad a gases de nitrógeno, calculados a dos conversiones: 32% y 10%.

Pulso	[NH₄] 32%	[NO₂] 32%	SN₂ (%)	t_{32%} (min)	t_{10%} (min)	[NH₄] 10% (%)	[NO₂] 10% (%)	SN₂ 10% (%)
1	n. d.	0,29	99,5	38	1,96	n. d.	n. d.	100
2	n. d.	0,15	99,8	120	2,95	n. d.	n. d.	100
3	n. d.	0,20	99,7	78	3,62	n. d.	0,01	99,9

n. d. no detectado.

Teniendo en cuenta las habilidades iniciales del catalizador, al determinar la velocidad inicial, para eliminar nitratos (Ver Fig.3.27), desarrollada en los tres pulsos, se obtuvieron los siguientes valores: Pulso 1: 5,3 ppm/min, P2: 2,9 ppm/min, P3: 3,4 ppm/min. Se denota una caída en la velocidad inicial en el segundo pulso, aunque en el tercer pulso hubo una “reactivación” pero no una recomposición total de la actividad inicial del catalizador. La conversión en el primer y tercer pulso se mantuvo en valores comparables, lo que muestra que el catalizador no sufrió desactivación para eliminar los nitratos, aunque posiblemente haya sufrido algún cambio superficial la fase activa. Los posibles cambios se discuten con mayor profundidad en el apartado de Caracterización.

En relación a, las velocidades iniciales, de acuerdo a Marchesini (2008), los cambios en sus valores, indican que el catalizador sufre un proceso de desactivación durante la reacción. Este autor en su estudio de desactivación, detectó una caída en la velocidad inicial del catalizador de Pd:In (1:0.25) %p/p, la cuál fue atribuida a un proceso de sinterización de las partículas metálicas evidenciado por el aumento del tamaño de las mismas luego de las evaluaciones catalíticas.

Como consideraciones respecto al uso de los pellets, esa forma posee una menor actividad catalítica en el medio acuoso, con respecto al uso del polvo, sin embargo, las selectividades hacia N₂ son cercanas a los 100%. Los pellets serían altamente recomendables para tratar aguas contaminadas con nitratos, que no posean concentraciones muy altas, una vez que el máximo de conversión obtenido en los 120 minutos fue el 38%.

3.3 Reducción de nitritos

En esta sección se evaluó el catalizador Pd,In/Al₂O₃ (1:0,25)%p/p en la reducción de nitritos en fase acuosa. Aquí también, se comparó el catalizador en polvo con el catalizador en la forma de pellet.

En la Figura 3.28 se muestra la disminución de la concentración de nitritos en función del tiempo de reacción, empleando AF como agente reductor.

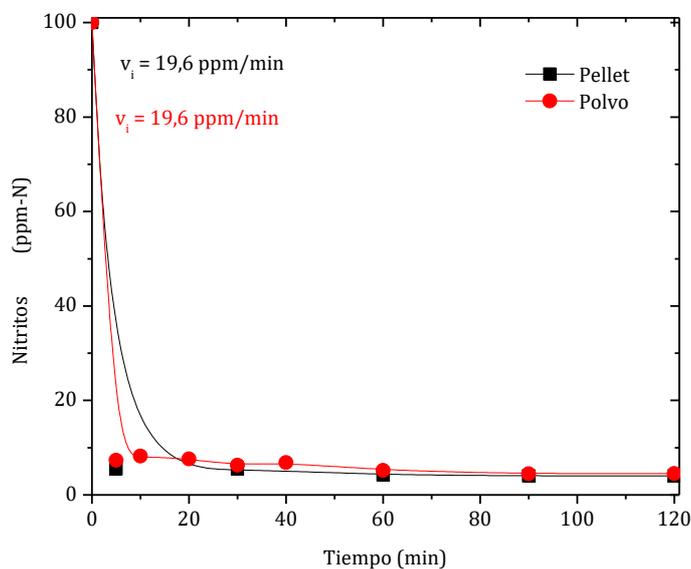


Figura 3. 28. Concentración de nitrito versus tiempo de reacción. Condiciones: pH 3, proporción de AF:nitrito estequiométrica.

Se puede ver en la Figura 3.28 que las conversiones resultan ser comparables, y superiores al 95%. Además, se puede notar que las velocidades iniciales son prácticamente iguales, lo que sugiere que los fenómenos químicos dominan el proceso para la reacción en estas condiciones. Esas conversiones comparables cuando se trata de un agua con nitrito en lugar de nitrato puede deberse a la mayor reactividad de este compuesto y por ende la reacción podría aun estar controlada químicamente y no difusivamente como fue descrito en el estudio de los catalizadores en pellet para tratar un agua con alta concentración de nitratos.

A continuación, en la Figura 3.29 se exponen los productos de reacción versus tiempo.

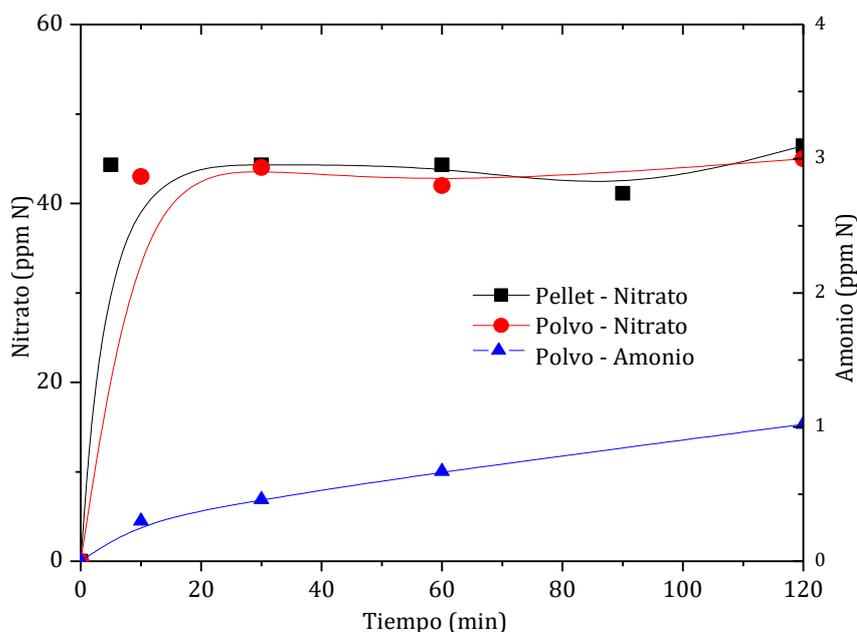


Figura 3. 29. Concentraciones de nitrato y amonio versus tiempo.

Lo que se puede observar en la Figura 3.29, con relación a los productos de reacción es que se produce la oxidación del nitrito a nitrato. Ese hecho está relatado por Garron y Epron [42], que también utilizan el ácido fórmico como agente reductor, sin embargo, los autores no reportan cuánto se generó. En el presente estudio se observa la formación de aproximadamente 40 ppm de N-nitrato durante la reducción del nitrito (alrededor del 40 a 50% de la cantidad inicial de nitrito agregado a la reacción), y ese nitrato formado, a pesar de encontrarse en un medio reductor no vuelve a reducirse a nitrito y se mantiene en forma de nitrato hasta el final de la reacción. Eso puede atribuirse a algún bloqueo o desactivación del catalizador, durante la reacción catalítica. Pero claramente esto no se ha presentado previamente en los mecanismos propuestos y abre toda una nueva línea de estudio de la cual no es objeto esta tesis, pero si los trabajos futuros propuestos. Además, hay que destacar que no se observa la formación de amonio al utilizar el pellet, y se produce solo una pequeña cantidad próxima a 1 ppm cuando se utilizó el catalizador en polvo.

A continuación, se realizará la caracterización de los sistemas catalíticos evaluados.

3.4 Caracterización

En los próximos puntos se describen y analizan, los resultados obtenidos por medio de las distintas técnicas de caracterización. A través de estas técnicas, es posible relacionar los

resultados de actividad catalítica y selectividad hacia los diferentes productos deseados con las propiedades de cada catalizador. También se pueden obtener conclusiones sobre que condiciones de reacción que fueron más favorables a cada caso, sea actividad, selectividad, o una relación de compromiso entre los dos.

Es necesario destacar que la selectividad en la hidrogenación de nitratos se registró en la etapa de hidrogenación de nitritos. Dado que el sitio activo de Pd posee una alta actividad para la hidrogenación de nitritos, se deben considerar los efectos del tamaño de partícula de Pd. Además, la forma como las partículas de fase activa están dispuestas en la superficie del soporte del catalizador también influyen en esa etapa, y por consecuencia, en la selectividad hacia amonio.

3.4.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

En este apartado se muestran los resultados obtenidos de la caracterización de las muestras de Pd,In/Al₂O₃ sintetizados por el método de reducción con hidracina en fase acuosa. A la continuación, y para iniciar el estudio se presenta la morfología de un catalizador bimetálico Pd,In/Al₂O₃.

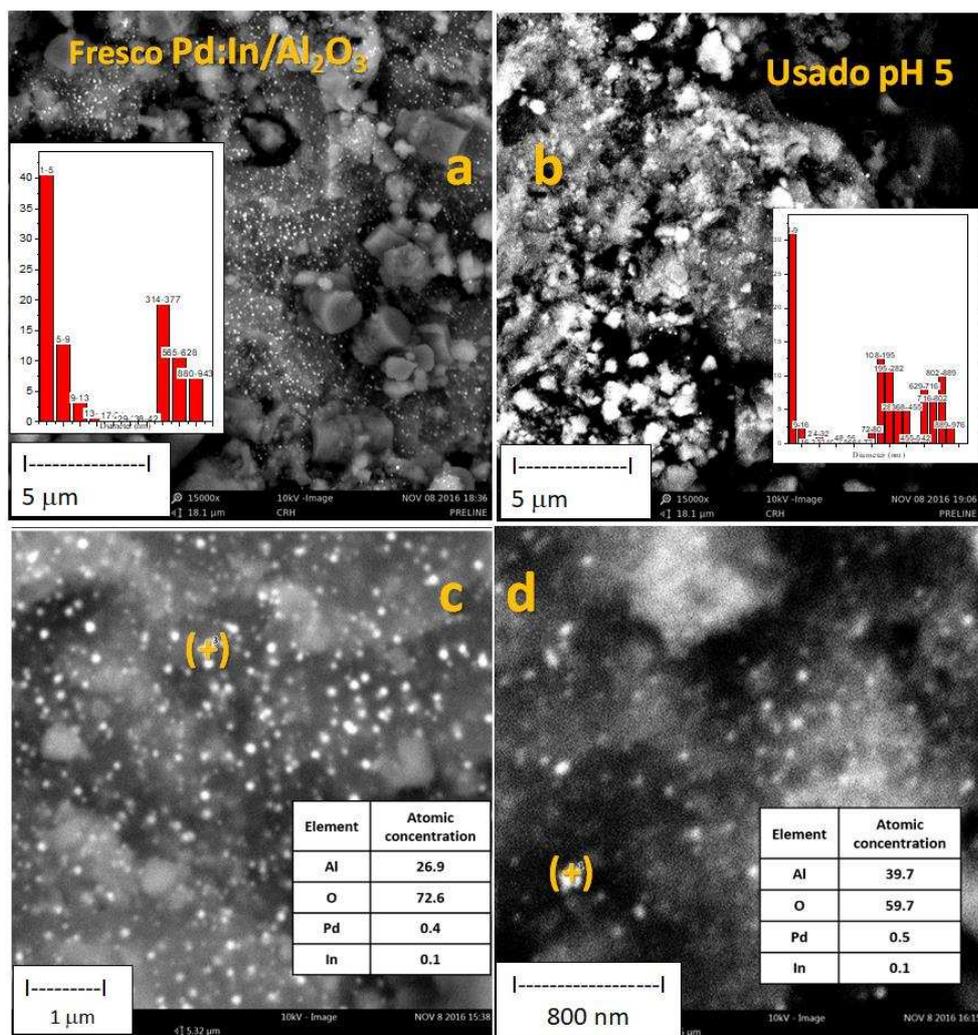


Figura 3. 30. Imágenes de SEM: en el lado izquierdo, se muestran imágenes del catalizador fresco Pd, In/Al₂O₃, mientras que las muestras usadas se presentan en el lado derecho.

La técnica SEM se usó para ver la morfología de los catalizadores de alúmina producidos con la técnica de reducción de hidracina. Con el software ImageJ (de distribución gratuita), se calcularon la distribución y el tamaño de partícula de la fase activa en el soporte. La Figura 3.30 muestra la morfología de un catalizador de Pd, In fresco y un usado.

En cuanto el catalizador fresco, Fig. 3.30 (a) muestra una distribución uniforme de las partículas en la superficie, además se detecta la presencia de algunos aglomerados. Mediante análisis EDS se pudo observar que los aglomerados corresponden a sitios que contienen paladio e indio con una relación atómica de 4/1 con un tamaño medio de 1 a 5 nm (40%) (Fig. 3.30 (c)). También se cuentan otras poblaciones mayoritarias de partículas o aglomerados (no mostrados), con tamaños entre 300 y 900 nm, que representan el 35% de la población.

En las muestras usadas (Fig. 3.30 (b)), los tamaños de las partículas están entre 1 y 9 nm representando el 30%, mientras que el 50% de la población forma agregados con tamaños entre 100 y 800 nm. Las partículas más pequeñas tienden a agregarse y el porcentaje de partículas grandes aumenta. Este comportamiento fue verificado anteriormente, utilizando H_2 como agente reductor, pero este efecto parece ser menos extenso que en un trabajo previo del grupo [38]. En la Fig. 3.30 (d), se puede detectar Pd en las partículas grandes, con diferentes formas prismáticas y partículas bimetalicas se encuentran en la superficie. La relación Pd:In permanece constante y alrededor de 5:1. La distribución de las partículas sigue siendo homogénea. La buena distribución de partículas superficiales es un resultado muy bueno, teniendo en cuenta el método de preparación simple empleado en la síntesis del catalizador, pero corrobora el comportamiento observado por la técnica de quimisorción H_2 . Los catalizadores con baja carga de metal mostraron un rendimiento igual o superior a los reportados en la literatura para la misma reacción[211]. Es importante resaltar las ventajas económicas asociadas con la producción de un catalizador con baja carga metálica.

3.4.2 Difracción de rayos X (DRX)

A continuación se presentan los patrones de DRX de los catalizadores de Pd,In preparados con reducción con hidracina en fase acuosa (Fig.3.31).

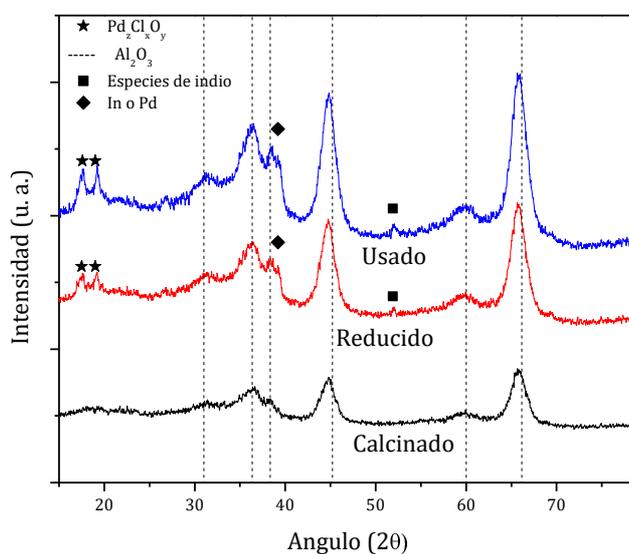


Figura 3. 31. Perfiles de Difracción de rayos X de catalizadores de Pd,In (1:0,25)%p/p soportados en Al_2O_3 calcinados 4h a 500°C (negro), Pd,In, reducido con hidracina (rojo) y utilizado en reacción (azul).

Los catalizadores preparados antes de la reacción, solo calcinados, reducidos con hidracina y después de la reacción con un pH de 5 muestran los picos correspondientes a Al_2O_3 . Esos picos se pueden ver en todas las muestras a $36,7^\circ$, $40,0^\circ$, $45,7^\circ$ y $66,7^\circ$ [212].

No se detectan señales correspondientes a In_2O_3 o Pd^0 en muestras frescas y reducidas. Estos resultados indican que las partículas de metal u óxido en el soporte Al_2O_3 están muy dispersas o, considerando la baja carga de catalizador, están por debajo del límite de detección del equipo de DRX. Por otro lado, de acuerdo a Marchesini (2008) [10] la Al_2O_3 posee muchas picos que también pueden solapar las señales de los elementos soportados.

Las pequeñas señales en ángulos bajos en muestras reducidas y usadas se asocian con especies de Pd_2OCl_2 , probablemente provenientes de restos de las sales precursoras. La presencia de formas oxidadas y reducidas, en el catalizador usado, puede asociarse con el proceso redox en el que participan los catalizadores. Alrededor de 52° se detecta la señal de óxido de indio (PDF 6-416), que está en línea con el proceso redox porque esta banda aumenta su intensidad en la muestra utilizada. A $39,2^\circ$ hay una deformación en el pico característico de la alúmina, que puede estar relacionada con una contribución de la difracción de In (110) (PDF 5-642) o podría estar asociada con el pico de difracción del Pd metálico a $40,1^\circ$ [213].

Las señales obtenidas con los catalizadores reducidos en flujo de H_2 se muestra en la Figura 3.32. Se puede observar la similitud de los datos con relación a los picos del soporte. Además, hay picos de la fase activa que aparecen en mayor intensidad.

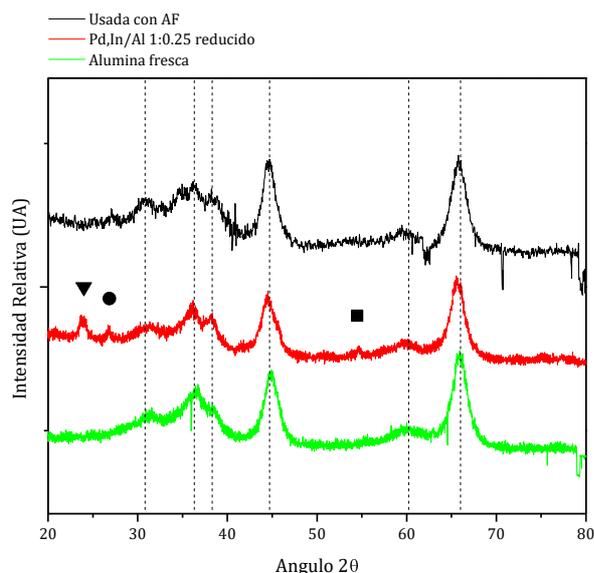


Figura 3. 32. Perfiles de Difracción de rayos X de catalizadores de Pd,In soportados en Al_2O_3 reducido con hidrógeno (rojo) y utilizado en reacción (negro) y soporte de Al_2O_3 (verde). ■ : In metálico. ▼: $\alpha\text{-PdCl}_2$, ●: InOOH.

Se puede ver que los dos métodos de síntesis (Figuras 3.31 y 3.32) presentan espectros muy parecidos. No se puede observar claramente la presencia de Pd^0 metálico en la muestra fresca, lo que puede ser atribuido a la baja carga metálica del catalizador. Se detecta In metálico en la muestra reducida a $54,5^\circ$. Las otras señales no se visualizan bien, debido a que se solapan con señales del Pd y del soporte. El pico a $26,6^\circ$ en la muestra reducida, puede estar asociado a la presencia de InOOH (JCPDS-ICDD 9-105). Ese pico también se detectó en la muestra usada.

En el catalizador fresco también se observa un pico a $24,6^\circ$. Ese pico puede estar asociado a la presencia de $\alpha\text{-PdCl}_2$ (PDF 45-482, $24,7^\circ$, $16,0^\circ$ y $36,4^\circ$), esto probablemente asociado a los precursores metálicos empleados.

Las mayores intensidades de refracción del PdO se encuentran en $33,9^\circ$, $54,8^\circ$ y $33,6^\circ$ (PDF43-1024); $34,5^\circ$, $17,0^\circ$, $29,8^\circ$ (PDF75-200). Los máximos del In se encuentran para In_2O_3 en $32,6^\circ$, $51,2^\circ$, $22,4^\circ$ romboédrico (PDF 72-683) o la forma cúbica con máximos en $30,6^\circ$, $51,0^\circ$, $35,5^\circ$, $60,7^\circ$ (PDF 74-1990) y el In metálico con señales en $32,9^\circ$, $36,3^\circ$, $39,2^\circ$, $54,5^\circ$ y $56,6^\circ$ (PDF 5-632).

3.4.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

En la Tabla 3.9 se presentan los resultados obtenidos por XPS de catalizadores frescos y usados. Se determinaron los estados químicos de los elementos y sus proporciones relativas. Como comparación, la Tabla 3.9 muestra los resultados obtenidos para las muestras frescas (después de reducirse con H₂ y con hidracina) y después de la reacción.

En las muestras reducidas ((1:0,25) %p/p Red-H₂), se pueden observar dos componentes para el Pd. La componente de energía de enlace (BE, del inglés, *binding energy*) más alta, está directamente relacionada con los estados de oxidación más altos de Pd (PdO 336,0 eV), y un segundo componente con una BE más baja, asociada con Pd metálico (Pd⁰ 335,2eV), este último componente da como resultado el 55% del total Pd 3d_{5/2}. En la muestra reducida con hidracina, el componente principal es Pd metálico (84%). Es importante resaltar esta diferencia porque el catalizador reducido con hidracina, presentó un mayor contenido de Pd metálico, con lo cual se puede afirmar que la reducción es más eficiente, al menos superficialmente.

En las muestras usadas (A a D), también se pueden observar dos componentes de Pd y en todos ellos hay una disminución de la proporción del segundo componente, en comparación con el catalizador fresco reducido con H₂. Este es un resultado importante, ya que demuestra el mecanismo redox en el que están involucrados los catalizadores. Por el otro lado E presenta un único componente para Pd, que corresponde a las formas Pd^{δ+} de menor BE [38].

Teniendo en cuenta el comportamiento del indio sobre la superficie de los catalizadores, se puede ver que el In presenta sólo un componente que está asociado con el In metálico. La superficie del catalizador está enriquecida en In (la relación de superficie Pd/In es más pequeña que la correspondiente a la relación bulk), y este efecto es evidente en el catalizador utilizado la reacción con H₂ como agente reductor.

Todos los catalizadores usados en reacción con ácido fórmico mostraron un aumento en la relación Pd/Al, lo que sugiere que la superficie está enriquecida con Pd, es decir, el Pd bulk (en el volumen de la muestra) migra hacia la superficie. La proporción Pd/In muestra el mismo comportamiento. Las partículas probablemente sufren una redispersión como resultado de la exposición al medio de reacción, ya que la relación de Pd/Al en la muestra usada es mayor que el catalizador fresco. En el catalizador reducido en hidracina, el indio aparece en la superficie diez veces más concentrado que el encontrado en el catalizador reducido en H₂. Al observar la relación In/Al, se puede inferir que la hidracina reduce rápidamente el metal, lo que significa que no este migraría hacia el soporte.

Tabla 3. 9. Proporciones metálicas relativas determinadas por XPS de los catalizadores Pd,In/Al₂O₃ frescos, reducidos con H₂ o con hidracina, y usados en la reducción de nitrato.

	Catalizador o reacción	BE (eV) In 3d _{5/2}	BE (eV) Pd 3d _{5/2}	Pd/Al	In/Al	Pd/In _s (a)
Catalizadores frescos	1:0,25. Red-H ₂	444,6	335,2 (55%) 336,3 (45%)	0,0012	0,0009	1,33
	1:0,25. Red-hyd	444,1	334,1 (84%) 336,9 (16%)	0,0003	0,0027	0,11
Usados en reacción	H ₂ como reductor en la reacción	445,1 (92%) 443,5 (8%)	335,4 (59%) 337,1 (41%)	0,0025	0,0015	1,67
	A (N ₂ s/ control pH)	444,7	334,8 (62%) 335,5 (38%)	0,0058	0,0009	6,44
	B (N ₂ , pH 5)	444,8	334,7 (79%) 336,3 (21%)	0,0035	0,0011	3,18
	C (pH 5)	444,5	334,4 (65%) 336,2 (35%)	0,0039	0,0015	2,60
	D (pH 3)	445,0	334,1 (81%) 336,2 (19%)	0,0025	0,0008	3,12
	E (pH 7,5)	445,2	335,8	0,0029	0,0009	3,22

*Data: Pd/In bulk: 4.3 [214]. (a) Relación superficial entre Pd e In. Tratamientos de las muestras: Catalizador Pd,In/Al₂O₃: "1:0,25 Red-H₂" (60 min a 450 ° C con flujo de H₂); "H₂" (usado para reducir el nitrato con H₂ como agente reductor), "1:0,25 Red-hyd" (60 minutos a 40°C, con hidracina 0,2 M) A, B, C, D, y E (catalizador Red-H₂ usado en la reducción de nitrato con ácido fórmico como agente reductor).

Esa mayor cantidad de indio superficial obtenida por el catalizador reducido con hidracina, en comparación con el catalizador reducido con H₂ explicaría la mayor selectividad a amonio encontrada en la reacción de hidrogenación de nitrato.

El método de síntesis ejerce su influencia en la distribución y tamaño final de las partículas metálicas obtenidas, y la estructura y geometría de las partículas metálicas tienen su influencia en el mecanismo final de reducción de nitrato y en definitiva en la selectividad. De acuerdo a Yoshinaga et al [6] esos factores influyen en la selectividad hacia el NH₄⁺. Otra causa es la posición de las nanopartículas de paladio en la superficie. Ellos destacaron la relevancia de la estructura y la geometría de las partículas de metal en el mecanismo final de reducción de nitrato. En este sentido, aunque los sitios de bordes y esquinas de microcristales de Pd poseen una alta capacidad de hidrogenación, favoreciendo la formación de NH₄⁺, el nitrógeno se forma favorablemente en los sitios de terraza de cristales de Pd, con capacidades de hidrogenación suaves. Si los sitios de borde y esquina están ocupados por partículas metálicas promotoras, se mejorará la producción de gas nitrógeno. Ese mecanismo se muestra en la Figura 3.33.

De acuerdo a los autores, cuando el tamaño de cristalita aumentó, la selectividad a amonio disminuyó. Ese comportamiento se pudo observar por la técnica de SEM y DRX para el catalizador Pd,In (1:0,25)%p/p reducido en fase acuosa.

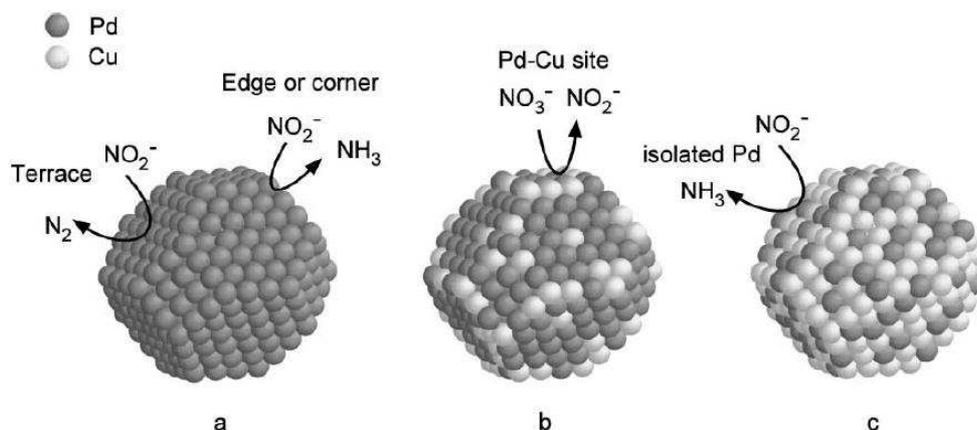


Figura 3. 33. Modelos propuestos por Yoshinaga et al., 2002 [203] para partículas de Pd y Pd-Cu en la superficie.

Además, fue reportado que es posible la formación de aleaciones en catalizadores de Pd 5% In 1,25% reducidos con flujo de hidrógeno a alta temperatura. En el trabajo de Marchesini (2008) [10], la presencia de la aleación fue confirmada por XPS al obtener energías de enlaces para el Pd, relacionadas con interacciones electrónicas entre las especies metálicas (334,7 eV), menores que para el Pd metálico.). Energías de enlace menores que la del compuesto metálico están asociadas a la formación de aleaciones. Sin embargo, en el mismo estudio, para el catalizador de baja carga metálica, no se observó ese comportamiento.

3.4.4 Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS)

Para el catalizador reducido en fase acuosa, con hidracina, se presentan los resultados de caracterización. En la Tabla 3.10 se exponen las concentraciones en peso (% wt) de los catalizadores antes y después de la reducción con hidracina.

En la Tabla 3.10 se puede verificar que el catalizador pierde una cantidad no significativa de carga metálica luego del proceso de reducción, dado que la relación metálica se mantuvo muy próxima a la de Pd:In 4:1. En la solución de síntesis se detectó una cantidad de In residual, lo que explicaría la cantidad ligeramente menor que la muestra calcinada. Aunque se pierda un poco de carga metálica, los resultados de conversión de nitratos no sufrieron cambios significativos. Los detalles de la evaluación se discuten más adelante.

La posible lixiviación de los metales en el proceso de reducción fue verificada, por medio del análisis de la solución de síntesis después del proceso de reducción. En la tabla se puede verificar que no se detectó la presencia de Pd o In en el residual del medio de reacción.

Tabla 3. 10. Resultados del análisis de ICP para catalizadores no reducidos y reducidos.

	Pd (%)	In (%)	Pd/In
Pd: In (1:0,25)/Al₂O₃ no reducida	1,10	0,25	4,4
Pd: In (1:0,25)/Al₂O₃ reducida con hidracina	0,99	0,23	4,3
Solución residual de la síntesis Pd 1%, In 0,25% reducida con hidracina	n. d.	0,257 ppm	
Pd: In (1:0,25)/Al₂O₃ reducida con H₂	1,00	0,25	4,0
Pd: In (1,8:0,9)/Al₂O₃ reducida con hidracina	1,40	1,00	1,4
Pd: In (5:1,25)/Al₂O₃ reducida con hidracina	4,99	1,20	4,1
Medio residual Pd: In (1:0,25)/Al₂O₃ reducida con H₂	n. d.	n. d.	
Medio residual Pd: In (1,8:0,9)/Al₂O₃ reducida con hidracina	n. d.	n. d.	
Medio residual Pd: In (5:1,25)/Al₂O₃ reducida con hidracina	n. d.	n. d.	

n. d. no detectado Límite de detección Pd: <0,001 ppm

El catalizador Pd 1,8% In 0,9%/Al₂O₃, por otra parte, presentó la carga metálica un poco menor que la carga nominal esperada. El catalizador de Pd:In (5:1,25) a su vez presentó la carga metálica muy próxima a la carga nominal.

3.4.5 Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X (EDX o FRX)

La Tabla 3.11 muestra la relación *bulk* del Pd y In, obtenida por fluorescencia de rayos X para el catalizador de Pd:In (1:0,25)%p/p reducido con hidracina.

Tabla 3. 11. Relación *bulk* en la muestra reducida en fase acuosa.

Catalizador	Pd	In	Pd/In
(1:0,25)/Al₂O₃ reducida con hidracina	76,70	16,10	4,80

En la Tabla 3.11 se puede verificar la relación *bulk* obtenida por EDX para el catalizador fresco, reducido con hidracina, la cual es comparable a la obtenida por ICP. La diferencia está asociada principalmente a la diferente técnica empleada. Se obtuvieron proporciones metálicas entre Pd e In próximas a la nominal (4:1) para el catalizador Pd:In (1:0,25).

3.4.6 Reducción en Temperatura Programada (TPR)

En la Figura 3.34 están mostrados los perfiles de TPR obtenidos del catalizador fresco (reducido en flujo de H_2) y de 3 reacciones utilizando el ácido fórmico como agente reductor. Una sin control de pH y utilizando el burbujeo de N_2 en el medio acuoso, una controlando el pH en 5 y con burbujeo de N_2 y la tercera, controlando a pH 5.

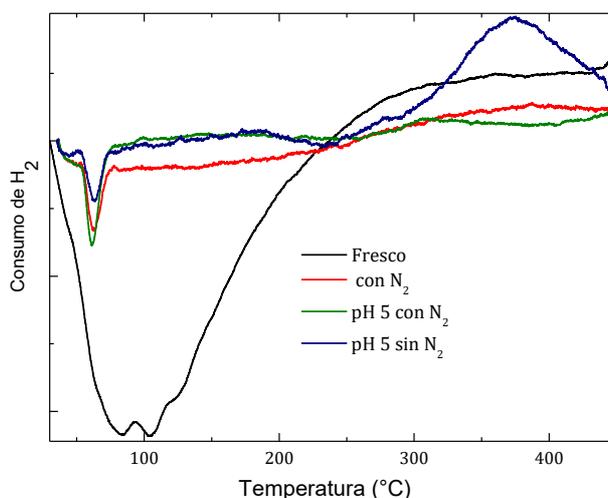


Figura 3. 34. Perfiles de TPR del catalizador Pd:In (1:0,25) % p/p fresco y usado en reacción.

Se observan picos de desorción a temperaturas inferiores a 100 $^{\circ}C$, que están asociados con la descomposición de βPdH . La aparición de esta banda indica la aglomeración de las partículas de paladio. Además, se puede observar que el catalizador después de la reacción “pH 5 sin N_2 ” tiene una banda de reducción entre 300-450 $^{\circ}C$, que puede estar asociada con la reducción de especies de In_2O_3 que podría aparecer por el proceso redox en el que el catalizador participa [10, 37, 38, 103].

3.4.7 Oxidación en Temperatura Programada (TPO)

En la Figura 3.35 están mostrados los perfiles de TPO obtenidos del catalizador fresco (reducido en flujo de H_2) y de las 3 reacciones utilizando el ácido fórmico como agente reductor mencionadas anteriormente, en la Figura 3.35.

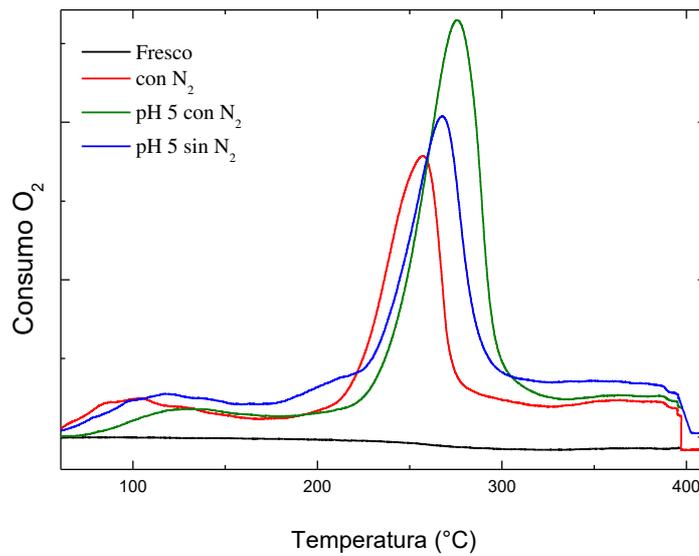


Figura 3. 35. Perfiles de TPO del catalizador Pd:In (1:0,25) % p/p fresco y usado en reacción.

Los perfiles de TPO fueron obtenidos con un flujo de 5% O₂/Ar a 30 cm³/min. El catalizador calcinado no presenta bandas de consumo de O₂, lo que sugiere que todas las especies presentes están en su máximo estado de oxidación. En todos los catalizadores utilizados en la reacción, se observa la presencia de una banda de oxidación entre 200-300 °C, que puede atribuirse a la oxidación de las especies In o Pd-In encontradas en el catalizador.

3.4.8 Quimisorción dinámica de H₂

La dispersión de catalizadores Pd:In/Al₂O₃ frescos y usados se obtuvo mediante la quimisorción dinámica de H₂. Los valores de dispersión se muestran en la Tabla 3.12. El catalizador fresco reducido con hidrógeno presenta una baja dispersión, típica de un método de preparación simple, que implica la precipitación de las fases de óxido en el soporte. Se pudo observar que la falta de control del pH (“Con N₂ (H₂)”) promovió un mayor deterioro de la estructura del catalizador, ya que disminuyó su dispersión. Para el catalizador en el que se controló el pH, y se usó N₂ como agente protector (“Con N₂ pH 5 (H₂)”), la dispersión no se deterioró mucho. En el caso de la reacción “pH 5 (H₂)”, la dispersión del catalizador permaneció prácticamente constante. Esta es una clara ventaja sobre las reacciones llevadas a cabo con H₂

como agente reductor, ya que, en dicho caso, se observó un deterioro notable de la estructura del catalizador [38].

Tabla 3. 12. Valores de dispersión (%) para catalizadores frescos y usados, obtenido por Quimisorción dinámica de H₂. En la tabla los catalizadores reducidos con H₂ se identifican con un “H₂”. Los catalizadores reducidos con hidrazina son referidos con “hyd”.

Muestra	Dispersión
Pd,In/Al ₂ O ₃ (hyd)	35,3
pH 5 (hyd)	39,4
Fresco Pd,In/Al ₂ O ₃ (H ₂)	8,9
Con N ₂ (H ₂)	3,8
Con N ₂ pH 5 (H ₂)	7,8
pH 5 (H ₂)	8,1

En la Tabla 3.12, se puede observar claramente que la reacción “pH 5 (hyd)”, que es la que presentó la mejor actividad catalítica de las condiciones evaluadas utilizando catalizadores reducidos con hidrazina, tuvo la dispersión más alta de todas las muestras evaluadas. La diferencia de los valores de dispersión obtenidos en “pH 5 (H₂)” y “pH 5 (hyd)” ciertamente influye en la producción de amonio durante la reducción de nitrato. Como ya dicho anteriormente, la alta formación de amonio puede estar relacionada con la disposición y la geometría de las partículas de metal en la superficie catalítica [92]. La mayor formación de amonio obtenida en la reacción “pH 5 (H₂)” en comparación con “pH 5 (hyd)” podría estar relacionada con una gran cantidad de sitios de Pd en los bordes y esquinas, ya que es menos dispersa en la superficie del catalizador.

Cuando el catalizador se produjo usando el método de reducción acuosa, es decir, con hidrazina, la dispersión en la superficie fue mucho mayor que la del catalizador reducido por hidrógeno fresco. Curiosamente, este hecho no interfirió en la alta conversión de nitrato obtenida por las reacciones “pH 5 (H₂)” y “pH 5 (hyd)”. También se puede notar es que la dispersión aumentó ligeramente (aproximadamente 11%) después del contacto con el medio de reacción, mientras que, con respecto al catalizador reducido con hidrógeno, este valor permaneció ligeramente más bajo.

3.5 Conclusiones parciales

La reducción catalítica demuestra ser una técnica viable para tratar altas concentraciones de nitrato. El control del pH en el proceso es esencial ya que influye directamente en la actividad catalítica y la selectividad al amonio, que es un producto indeseable. Se ha demostrado que el ácido fórmico es una alternativa interesante para reemplazar el gas de hidrógeno como agente reductor, proporcionando H_2 de una manera más controlada evitando la sobre reducción y el aumento en la selectividad al amoníaco.

El cambio del método de reducción en la etapa de síntesis catalítica resultó en catalizadores activos en la reducción de nitratos en medio acuoso y con selectividad a gases de nitrógeno comparable a las reacciones con el catalizador reducido en fase gas. Además, la reducción de hidracina presenta una ventaja económica, por operar en temperatura próxima a la ambiente, promoviendo un ahorro de energía en el proceso de síntesis, y operativa, por la seguridad que la reducción en fase acuosa ofrece al operador, una vez que no es necesario operar en altas temperaturas con flujo de hidrógeno.

Se determinó el mecanismo de descomposición del ácido fórmico utilizando el catalizador Pd 1% In 0,25% reducido en fase acuosa. El entendimiento del mecanismo por el cual el ácido fórmico se descompone en la superficie del catalizador permitió elegir mejores condiciones de reacción para favorecer la alta actividad catalítica y mantener un buen compromiso con la selectividad a amonio en bajos porcentajes.

Es importante mencionar que por más que se pierda algo de los productos de descomposición del AF, no se compara a la cantidad de exceso agregada en las reacciones con hidrógeno. Esta característica de ese reductor, es decir, su descomposición en la superficie del catalizador, promueve una reducción de manera más controlada y eso también colabora para la menor producción de amonio.

La caracterización de los catalizadores frescos y usados nos da información esencial sobre la morfología, distribución y estado de oxidación de la fase activa en la superficie. Las principales diferencias estructurales cuando comparamos las diferentes etapas de reducción en la síntesis del catalizador, es con relación a su mayor dispersión y la mayor cantidad de In superficial, mucho mayor en el catalizador reducido en fase acuosa que en el catalizador reducido en fase gas.

Capítulo 4. Pd, In/ACF

En ese capítulo se presentan los resultados de reducción catalítica de nitratos obtenidos con catalizadores de diferentes cargas metálicas. El soporte estructurado utilizado fue la fibra de carbón activado (ACF), debido a sus excelentes propiedades, detalladas previamente en el Capítulo 1.

En primer lugar, se muestran los resultados logrados por los catalizadores sintetizados por la técnica de deposición autocatalítica sucesiva (DAS) en la hidrogenación de nitratos., es decir, con hidrógeno como agente reductor.

Luego, se muestran los resultados utilizando el ácido fórmico como agente reductor, en distintas condiciones operacionales.

También se evalúa la actividad catalítica de catalizadores hechos por impregnación húmeda (WI, del inglés, wet impregnation), con el objetivo de comparar su actividad con la de los catalizadores sintetizados por DAS.

A continuación, se presenta el empleo del AF como agente reductor para la reducción catalítica de nitritos. En esa sección se estudió diferentes relaciones metálicas de Pd:In, soportados en las ACF.

Finalmente, se exhiben los resultados de caracterización, morfológica y físico-química de los catalizadores antes y luego de ser evaluados en reacción para relacionarlos con las eficiencias logradas por los sólidos catalíticos, en cuanto a su actividad y selectividad.

4.1 Evaluación catalítica

4.1.1 Hidrógeno como agente reductor utilizando el catalizador de Pd:In/ACF (1,8:X)%p/p.

En los próximos párrafos se presentan los resultados obtenidos en la hidrogenación de nitratos, con los catalizadores de Pd-In soportados en las fibras de carbono. Se realizaron tres pulsos consecutivos en el mismo medio y con el mismo catalizador, de modo de evaluar su posible desactivación.

La nomenclatura para referirse a cada catalizador en esta sesión es: Catalizador A: Pd:In (1,8:0,18)%p/p; Catalizador B: Pd:In (1,8:0,45)%p/p; Catalizador C: Pd:In (1,8:0,9)%p/p; todos soportados sobre fibras de carbon y Catalizador D Pd:In/ γ -Al₂O₃ (1:0,25)%p/p.

En la Figura 4.1 se muestran las concentraciones de nitrato después de tres pulsos consecutivos de este ion en el medio de reacción. Cada pulso se corresponde con la adición de 25 ppm de N-NO₃ en el reactor, bajo flujo de hidrógeno (400cc/min, INDURA 4.8). El segundo pulso fue inyectado después de 2 horas de reacción, y luego de dos horas mas se realizó el tercer pulso.

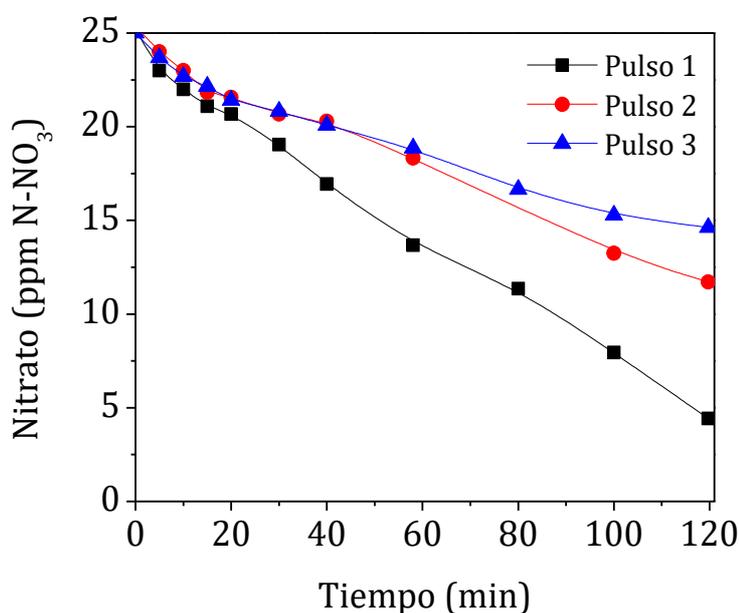


Figura 4. 1. Concentración de nitratos en función del tiempo de reacción, para el catalizador Pd:In (1,8:0,18)%p/p. Condiciones: pH 5; agente reductor H₂ a 400 cc/min; corrección de pH con HCl 0,2M.

Para el catalizador A, después de 120 minutos de reacción, la conversión de nitratos fue 80%. Sin embargo, se observó que para los pulsos 2 y 3 el catalizador no logra conservar la misma conversión disminuyendo la misma a aproximadamente la mitad (52 a 44%).

Las concentraciones de nitrito presentan el comportamiento de producto intermediario (Figura 4.2), logrando un máximo de concentración para luego disminuir rápidamente. Además, la concentración de nitrito siempre se mantuvo muy baja durante todo el proceso de reducción, probablemente debido a la baja conversión de nitrato de ese catalizador. También se puede observar que la concentración de nitrito del pulso 3 no se inicia en 0, y esto es debido a que no se consume totalmente el nitrito generado en el pulso 2. Esto probablemente resulta de la cierta inercia que parece tener este catalizador para la eliminación de los nitratos que se traduce en una incapacidad para convertir rápidamente los nitritos.

El amonio se genera como producto no deseado de la reducción del nitrito. Una vez que ese se genera en el medio, no reacciona con ninguno de los compuestos presentes en el medio acuoso. Por esa razón se ven las curvas crecientes de amonio, debido al incremento sucesivo de este ion, en las reacciones que siguen (pulsos 2 y 3). La proporción de amonio producida en cada pulso se mantuvo aproximadamente constante e igual a 3,7 ppm N NH_4^+ en el Pulso 1, 3,8 ppm N NH_4 en el Pulso II y 3,9 ppm N NH_4 en el Pulso 3.

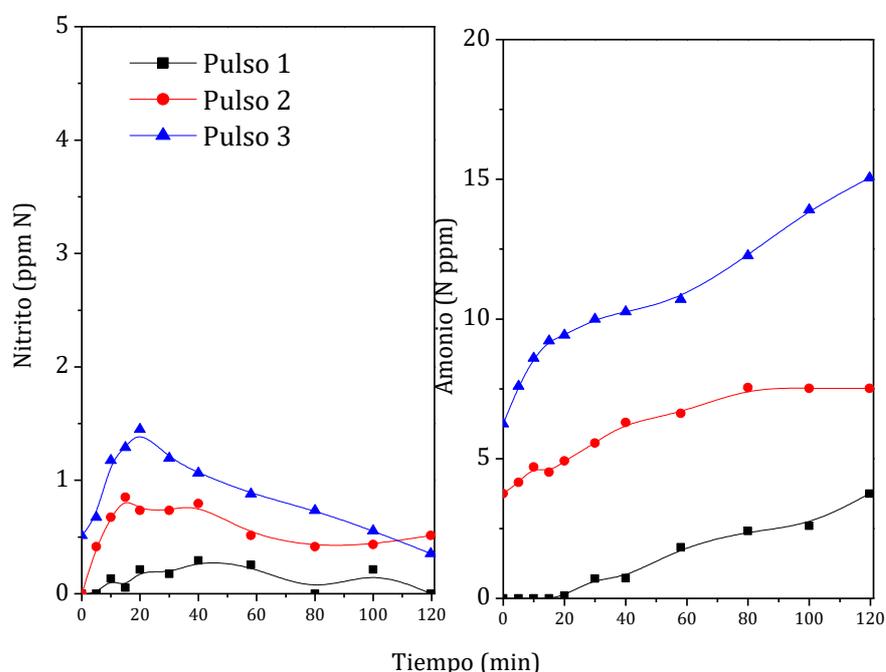


Figura 4. 2. Concentración de nitritos y amonio en función del tiempo de reacción, con el catalizador Pd:In (1,80:0,18)%p/p. Condiciones: pH 5; agente reductor H_2 a 400 cc/min; corrección de pH con HCl 0,2M.

Para el catalizador B, Pd:In (1,80:0,45)%p/p se observa la concentración de nitrato en función del tiempo de reacción en la Figura 4.3.

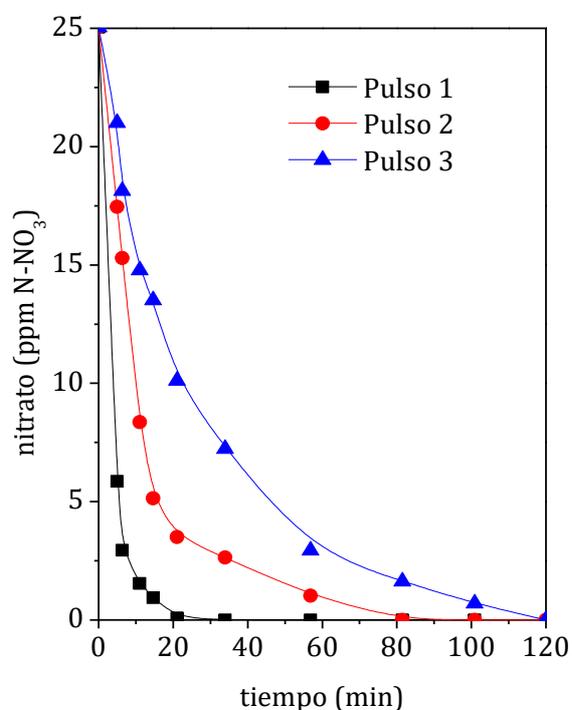


Figura 4. 3. Concentración de nitratos en función del tiempo de reacción, para el catalizador Pd:In (1,80:0,45)%p/p . Condiciones: pH 5; agente reductor H₂ a 400 cc/min; corrección de pH con HCl 0,2M.

De acuerdo a la Figura 4.3, se puede ver que la conversión de nitrato alcanzó los 100% en los tres pulsos. Sin embargo, la conversión total requiere intervalos mayores de tiempo en forma sucesiva, a saber; para el pulso 2 se requirió casi el doble del tiempo que para el pulso 1 y para el pulso 3 el sistema requirió casi 4 veces mas tiempo que para el pulso 1. Esto sugiere que, si bien el catalizador es activo, porque logra las conversiones totales, se esta produciendo un fenómeno de desactivación o de bloqueo de la actividad que evita que el catalizador conserve su actividad original en términos de la velocidad de reacción.

Las concentraciones de nitrito (Figura 4.4) exhiben el típico comportamiento de un producto intermediario, presentan un máximo y luego su concentración disminuye. La concentración máxima fue observada a los 10 minutos del pulso 2. La cantidad medida de amonio es creciente y se va acumulando con el correr del tiempo de reacción y de los pulsos

sucesivos. No se observa que la proporción de amonio producida en cada pulso aumente siendo igual a 4,9 ppm N NH_4 en el pulso 1, 3,8 ppm en el pulso 2 y 3,9 ppm en el pulso 3.

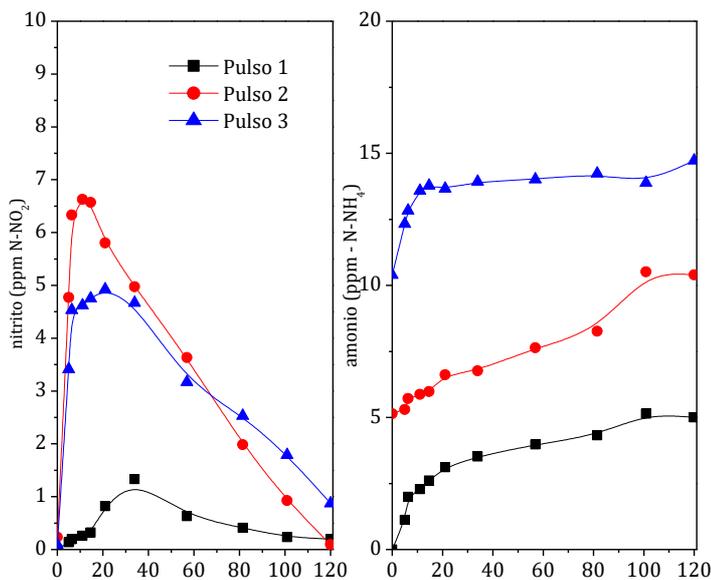


Figura 4.4. Concentración de nitritos y amonio en función del tiempo de reacción, con el catalizador Pd:In (1,80:0,45)%p/p. Condiciones: pH 5; agente reductor H_2 a 400 cc/min; corrección de pH con HCl 0,2M.

Para el catalizador C, vemos la concentración de nitratos en función del tiempo de reacción en la Figura 4.5.

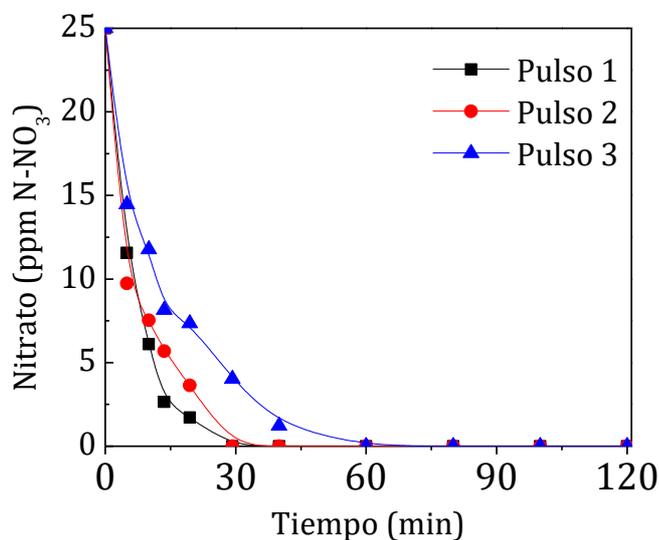


Figura 4. 5. Concentración de nitratos en función del tiempo de reacción, para el catalizador Pd:In (1,80:0,90)%p/p . Condiciones: pH 5; agente reductor H_2 a 400 cc/min; corrección de pH con HCl 0,2M.

Se observa en la Figura 4.5 que el catalizador C es el más activo entre los 3 estudiados. Para ese catalizador, la conversión de nitrato alcanzó los 100% en los tres pulsos y en menores tiempos que los necesarios para obtener los mismos resultados en el catalizador B.

En la Figura 4.6 se puede ver la formación de los productos de reacción debido a la reducción de nitrato. La formación de nitrito y amonio presentaron un comportamiento similar al descrito para el catalizador B.

Se puede ver que el nitrito alcanza en los tres pulsos concentraciones máximas similares, del orden de las 6 ppm N NO_2 . En relación al amonio, se observan producciones finales de 7,3 ppm N NH_4 , 7,97 ppm N NH_4 y 5,9 ppm N NH_4 . Esto permite sugerir que, en principio aquello que afecta a los catalizadores A y B, aquí afecta en menor medida dado que el catalizador C solo pierde levemente su actividad en los pulsos sucesivos. La producción final de amonio al 100% de conversión es solo ligeramente mayor a la alcanzada por los otros catalizadores cuando estos alcanzan la misma conversión.

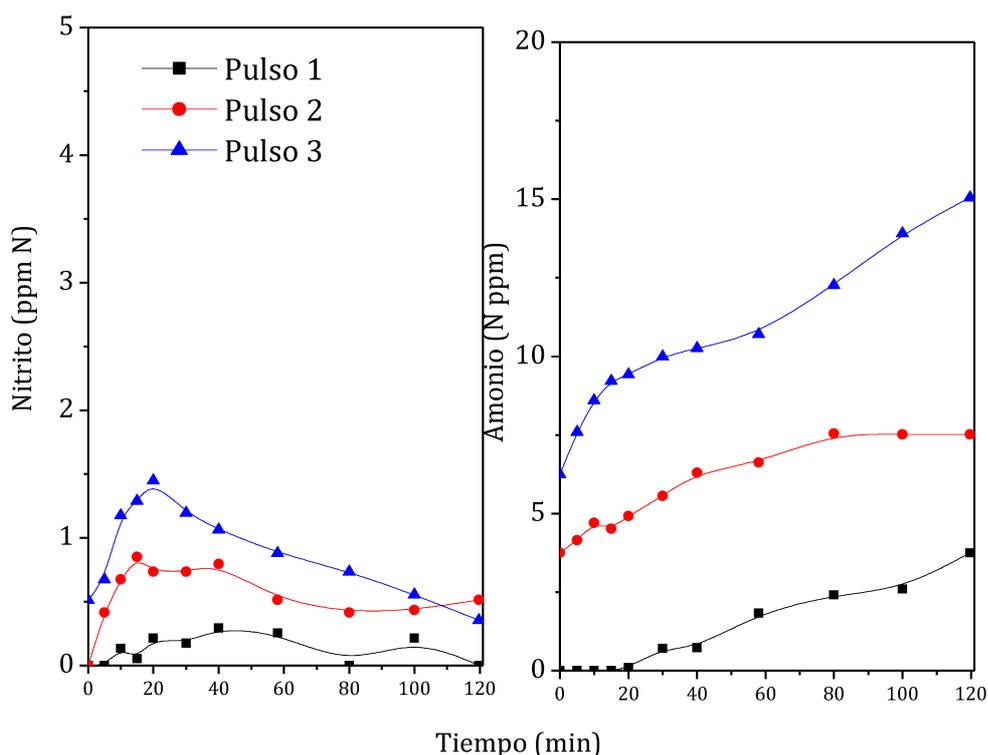


Figura 4. 6. Concentración de nitritos y amonio en función del tiempo de reacción, con el catalizador Pd:In (1,80:0,90)%p/p . Condiciones: pH 5; agente reductor H_2 a 400 cc/min; corrección de pH con HCl 0,2M.

Para los catalizadores B y C, la concentración final de amonio fue menor a 8 N-ppm (en cada pulso), y a pesar de ser más elevada que las concentraciones admitidas por los organismos de regulación, este exceso de amonio puede ser removido con un proceso de cloración [10]. Sin embargo, se quiere lograr un catalizador altamente selectivo, para que luego del uso del proceso catalítico no sea necesario una etapa posterior de remoción del amonio que aumentaría el costo global del proceso.

En la Tabla 4.1 se puede observar una comparación de las selectividades para los tres catalizadores medidos con las mismas conversiones de nitrato (25% y 80%). En esta tabla, se muestran los resultados con un catalizador Pd-In/Al₂O₃, previamente obtenido en nuestro grupo [38] para comparación (Catalizador D).

Tabla 4. 1. Selectividad a gases de nitrógeno medidos a 25% y 80% de conversión de nitratos, para catalizadores A, B, C, y D.

Catalizador	Pulso	t (min) ^a	SN ₂ (%) ^c	SN ₂ (%) ^d
A	I	50,0	90	84
A	II	86,5	66	NA ^e
A	III	120,0	50	NA
B	I	1,6	98	80
B	II	5,1	84	60
B	III	10,3	53	60
C	I	2,4	99	71
C	II	2,4	86	59
C	III	3,4	63	64
D ^b	I	3,3	87	78
D	II	6,1	76	71
D	III	9,4	67	59

^a tiempo necesario para alcanzar 25% de conversión de nitrato.

^b catalizador de Pd-In/Al₂O₃ de la referencia [38].

^c Selectividad hacia gases de nitrógeno a 25% de conversión de nitrato.

^d Selectividad a gases de nitrógeno a 80% de conversión de nitrato.

^e NA: No se alcanzó 80% de conversión de nitrato después de 120 minutos.

Para el catalizador A la selectividad a gases de nitrógeno fue 84% al 80% de conversión, es decir, en el primer pulso, fue más selectivo a gases de N que los catalizadores B y C. No obstante, presenta una desactivación más brusca que los otros dos catalizadores.

Por otro lado, los catalizadores B y C fueron más activos que el catalizador A y tienen selectividades similares a gases de nitrógeno cuando se miden a un 25% de conversión, siendo la velocidad de conversión del catalizador C mayor que la del catalizador B. Sin embargo, se puede observar en la Fig. 4.6 que después de 2 h de reacción la concentración de amonio es mayor cuando se utilizó el catalizador C, por lo tanto, es el catalizador B el que resulta tener la mejor selectividad a pesar de tener una menor actividad. Se puede observar que las selectividades obtenidas con los catalizadores B y C son similares a las obtenidas con el catalizador soportado con alúmina (catalizador D).

Para todos los catalizadores, la selectividad a gases de N disminuye a medida que es usado en corridas consecutivas. Estos resultados sugieren que los catalizadores muestran una transformación lenta con el tiempo de reacción bajo las condiciones prácticas, que puede originarse a partir de la redistribución de cristales de Pd cuando se exponen a medios de reacción acuosos o bien que a medida que el catalizador convierte los nitratos, se va generando una cantidad de OH⁻ y por lo tanto se produce un microambiente alcalino cercano al sitio activo. Esta alcalinización, que no puede ser neutralizada eficientemente por el HCl produciría algún cambio en los sitios activos que hace que los mismos se inactiven lenta y progresivamente.

Se han empleado numerosas formulaciones catalíticas para la reducción de nitratos en agua. Entre ellos, los que resultaron más estudiados son los catalizadores bimetálicos Pd-Cu y Pd-In. Trawczynski et al. [101] utilizando catalizadores de Pd 2,0%-Cu 0,4% soportados en carbón activo, informaron 74,4% de conversión de nitrato y 51,3% de selectividad a gases de N después de 30 minutos de reacción. Gao et al. (2015) [215] utilizando los catalizadores Pd4,9%-In soportados sobre alúmina mesoporosa, de proporción molar Pd 4: 1 In, obtuvieron la reducción completa de nitrato después de 80 minutos de reacción, con una selectividad máxima a gases de nitrógeno del 72%. Nuestros catalizadores B y C presentaron conversión completa de nitrato en tiempos más bajos, y selectividades similares, pero para los catalizadores usados (pulso 2 y 3) las selectividades fueron menores.

4.1.1.1 Estabilidad a largos tiempos de reacción

Con el objetivo de evaluar la posible desactivación del catalizador, se realizó un experimento en el cual se realizaron 5 pulsos de reducción catalítica de nitrato utilizando el catalizador B, el cual según el punto anterior había resultado tener la mejor relación entre actividad y selectividad. Se practicaron 3 corridas consecutivas, sin cambiar el medio de reacción, y otras 2 corridas después de un lavado del catalizador con agua desionizada. Cabe aclarar que el catalizador no fue reducido entre un pulso y el siguiente.

En la Figura 4.7 es posible visualizar la concentración de nitrato versus tiempo, utilizando el catalizador que posee la relación molar Pd:In de 4:1, es decir, el catalizador B (Pd:In (1,80:0,45)%p/p).

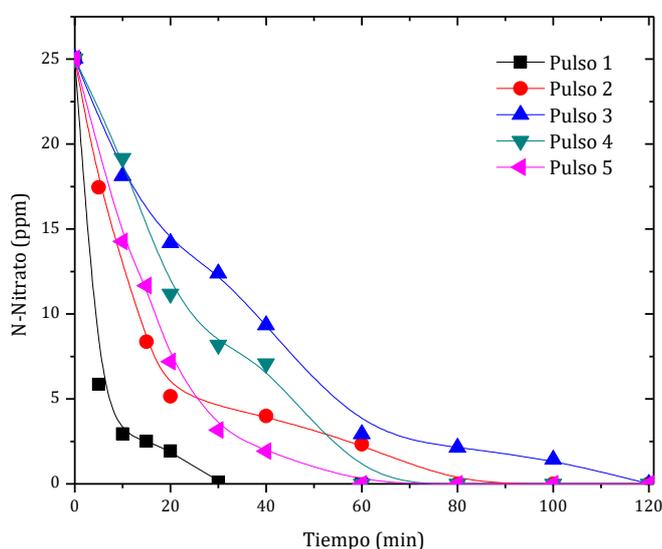


Figura 4. 7. Concentración de nitrato versus tiempo de reacción. Condiciones: pH 5, 25 N ppm de nitratos, 5 repeticiones del experimento con el mismo catalizador.

Los tres primeros pulsos fueron consecutivos, es decir, sin cambiar el medio de reacción, por lo que las cantidades de nitrito y amonio del pulso anterior, permanecían en el medio. En el caso del nitrito, el intermediario fue consumido totalmente a lo largo de las reacciones. El amonio, a su vez se generó de forma aproximadamente lineal en función del tiempo, y la cantidad generada permaneció en el reactor sin interactuar en la reacción. Al final del tercer pulso, se hizo el cambio el medio de reacción y las fibras fueron enjuagadas con agua desionizada 6 veces, sin agregar un paso de reducción para recomponer el estado inicial del catalizador.

Se puede observar que del Pulso 1 al 3 se produce una caída en actividad catalítica a pesar de que la conversión de nitrato se mantuvo alta y aproximadamente igual al 100% en 120 minutos. En el Pulso 4 se observa que se recupera algo de actividad catalítica con el simple lavado, lo que muestra que la pérdida de actividad catalítica se puede dar principalmente por adsorción de los productos de reacción en la superficie catalítica. Se observa una mayor actividad en el pulso 5 con relación al 4 probablemente debido a que el sistema durante el pulso 5 alcanzó el óptimo de eficiencia.

Las velocidades iniciales calculadas a los 10% de conversión se presentan en la Tabla 4.2.

Tabla 4. 2. Velocidades iniciales calculadas a los 10% de conversión de nitratos.

[NO ₃] Inicial (ppm)	Reacción	-v _i (ppm/ min)	SN ₂ 10%	SN ₂ 120'	%X _{120'}	[NH ₄] 10%	[NO ₂] 10%	[NO ₃] 120'
	Pulso 1	3,9	98,8	93,5	100	0,1	0,02	n. d.
	Pulso 2	1,5	83,8	89,5	100	n. d.	1,62	n. d.
25	Pulso 3	0,7	63,5	88,1	100	1,3	2,35	n. d.
	Pulso 4	1,1	85,6	91,5	100	n. d.	1,41	n. d.
	Pulso 5	0,6	70,4	75,2	100	0,2	2,76	n. d.

n. d. no detectable

Es posible visualizar en la Tabla 4.2, que las velocidades iniciales calculadas muestran el siguiente comportamiento: Pulso 1>Pulso 2>Pulso 5>Pulso 3 ≈Pulso 4.

Dos factores colaboran para las diferentes actividades catalíticas iniciales. Por un lado, en el Pulso 2 y Pulso 3 tenemos que la reacción se ve afectada por los productos de reacción de los pulsos anteriores (Pulso 1 y Pulso 2). Por otra parte, si comparamos el Pulso 4 con el Pulso 1, es decir, las condiciones en que la reacción no estarían afectadas por los productos de reacción de los Pulsos anteriores, la reacción si se ve influenciada por los cambios sufridos en la superficie del catalizador.

A continuación, se muestran las concentraciones de nitrito (Figura 4.8) y amonio (Figura 4.9) formadas durante la reducción.

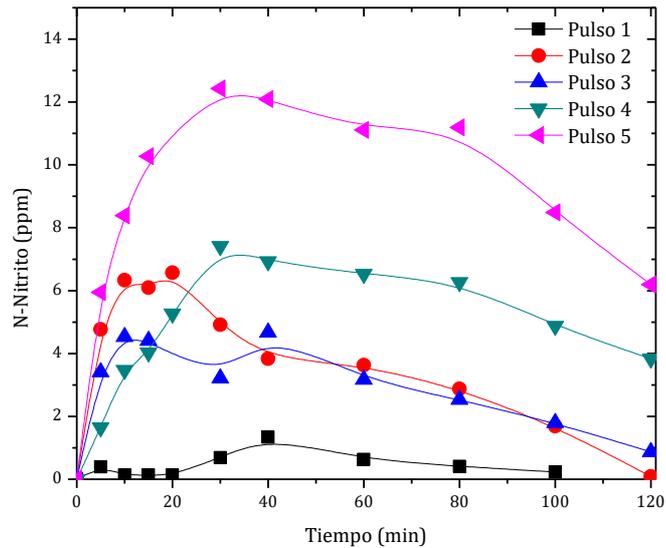


Figura 4. 8. Concentración de nitrito versus tiempo. Condiciones: pH 5, 25 N ppm de nitratos, 5 repeticiones del experimento con el mismo catalizador.

Se puede observar en la Figura 4.8 que la mayor generación de nitrito durante la reacción de reducción de nitrato sigue el orden: Pulso 5 > Pulso 4 > Pulso 2 > Pulso 3 > Pulso 1.

La detección de ese intermediario está relacionada con la actividad catalítica y con su capacidad de reducirse para generar amonio o nitrógeno.

Cuando una reacción produce altas concentraciones de nitrito, puede indicar una ineficiencia en la segunda etapa del proceso de reducción, sea por cambios en la superficie catalítica o insuficiente agente reductor. En nuestro caso, el agente reductor se encuentra en exceso ya que es continuamente burbujeado durante toda la reacción, garantizando la máxima concentración que el sistema es capaz de adsorber y disolver.

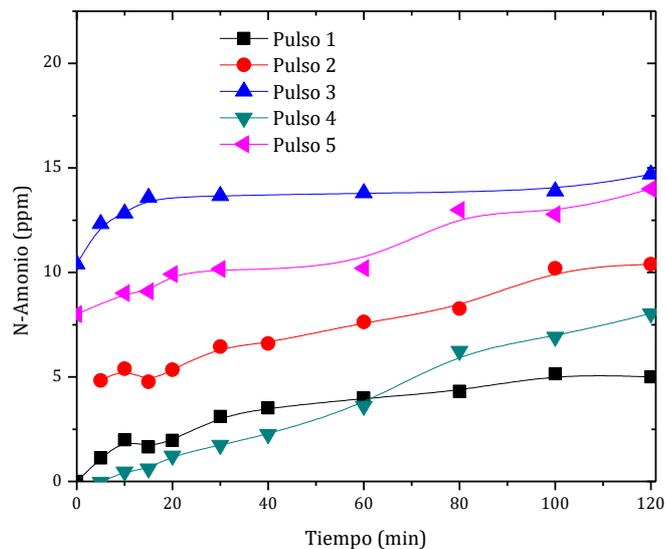


Figura 4.9. Concentración de amonio en función del tiempo de reacción. Condiciones: pH 5, 25 N ppm de nitratos, 5 repeticiones del experimento con el mismo catalizador.

En la Figura 4.9 se puede observar la generación de amonio durante la reducción de nitrato. Mirando la producción de amonio a la máxima conversión (100%), el pulso 1 y 2 producen aproximadamente 5,5 ppm; Pulso 3 genera aproximadamente 4 ppm. Después del lavado del catalizador y su reutilización, en el Pulso 4 vemos la formación de 9,4 ppm durante la reacción y en el Pulso 5, la producción de aproximadamente 5,5 ppm. Ese comportamiento muestra que la selectividad hacia el amonio se mantiene relativamente baja y es similar en todos los casos (excepto Pulso 4).

En términos generales se puede decir que los catalizadores evaluados resultan activos y selectivos para eliminar los nitratos produciendo una baja proporción de amonio. Del estudio de la estabilidad se observa que los catalizadores luego de ser lavados, recién en el segundo pulso recomponen su actividad inicial produciendo una menor cantidad de amonio. Esto resulta interesante y el hecho de que la selectividad mejore a medida que se van realizando los pulsos, indica que la reacción en sí misma provoca algún cambio estructural del sitio activo que mejora sustancialmente su selectividad. Esto será profundizado en la sección de caracterización.

4.1.2 Ácido fórmico como agente reductor utilizando catalizador de Pd:In/ACF (1,8:X)%p/p.

En esta sección se describen las reacciones con los catalizadores de Pd-In soportados en las fibras de carbono activo (ACF), sintetizados por deposición autocatalítica. Se utilizaron las fibras antes estudiadas en la reacción de hidrogenación de nitratos. Inicialmente se describen los resultados para el catalizador con la proporción Pd:In 2:1, con la cual se obtuvo mayor actividad que en las reacciones anteriores. En seguida, se comparó con el catalizador de proporción molar Pd:In 10:1.

Este tipo de soporte se emplea debido a que los materiales de carbón activado son considerados unos de los adsorbentes más prometedores, debido a propiedades tales como: sus abundantes microporos, gran área superficial, velocidad de adsorción/desorción rápida, excelente capacidad de adsorción y, lo que es más importante, buena relación costo-efectividad en comparación con otros materiales [216]. Por ese motivo, se realizó una prueba de adsorción del AF sobre el soporte. Para realizar el ensayo se agregó una cantidad de ácido fórmico en el medio acuoso, el soporte y se monitoreó la concentración de fórmico en función del tiempo. Los

resultados mostraron que la cantidad absorbida por la fibra depreciable en 2h de contacto con el soporte. A las 24h de contacto, se detectó una adsorción de 10% de la concentración inicial.

El mismo experimento se hizo con la solución de nitrato de potasio, en contacto con el soporte (ACF). En 24h de contacto, la adsorción de nitrato fue despreciable (Ver anexo 4).

4.1.2.1 Descomposición del ácido fórmico

Dado que se había verificado para el catalizador soportado en alúmina el comportamiento frente a el AF, aquí se realizó un procedimiento similar.

En términos generales, para que el hidrógeno este disponible para la reacción, es necesario que el ácido fórmico se adsorba y se descomponga en la superficie del catalizador, generando así, H_2 y CO_2 *in situ*. Para evaluar en que extensión se producía esta reacción en la superficie del catalizador en estudio, se realizó una prueba de descomposición del agente reductor. Se procedió de la siguiente manera: se colocó en el reactor el catalizador y una concentración conocida de ácido fórmico. En la figura 4.10 se muestra la concentración de ácido fórmico en función del tiempo de contacto con el catalizador. Luego se agregó nitrato, ya que estaba reportado que su presencia actuaba como un agente sinérgico de la reacción de descomposición del AF.

En la Figura 4.10 se muestra un experimento en el que se exploran dos fenómenos: la influencia de la presencia de nitratos en la descomposición de AF y el efecto del contacto entre el catalizador y el AF sobre la reducción de nitrato. Se puede observar que, durante las dos primeras horas del experimento, la cantidad de AF que se descompuesto es muy baja y alrededor del 8%.

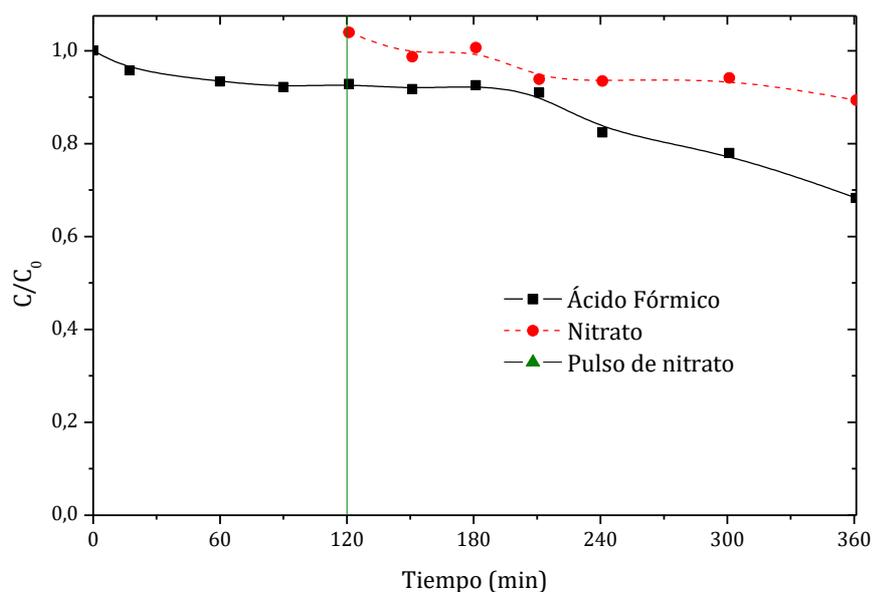


Figura 4. 10. Relación de concentraciones de ácido fórmico y nitrato en función del tiempo.

Cuando se agrega un pulso de nitrato, la cantidad de AF que reacciona aumenta al 33%. Hay que destacar que no se detectan cambios significativos en el pH, por lo que la AF actúa como regulador de pH de manera muy eficiente.

Por otro lado, la conversión de nitrato durante el experimento es solo del 10%. Estos resultados sugieren que el nitrato promueve la descomposición de AF y posteriormente, la exposición prolongada del catalizador al ácido inhibe la conversión de nitrato. Este hallazgo podría estar asociado, como se mencionó anteriormente, a la formación de β PdH debido a la adsorción de H atómico en las partículas de Pd.

También hay que destacar, que la descomposición de AF puede estar relacionada con la cantidad de sitios disponibles para la adsorción en la superficie del catalizador. El AF se adsorbe fuertemente en los sitios de paladio [41]. Posiblemente la cantidad de carbonatos formados en el medio acuoso también puede actuar como un agente de inhibición, ya bloquea los sitios para que las moléculas de nitrato se acerquen a la superficie del catalizador. Otro dato importante a tener en cuenta es que, estas dos moléculas tienen tamaños y estructuras moleculares similares, por lo tanto, también podrían estar inhibiendo estéricamente la adsorción de otras moléculas de ácido fórmico.

Es posible también que dado el tipo de soporte, que presenta una gran área superficial, la carga de sitios activos disponibles se halla distribuída en la superficie externa de las fibras y en el interior de los microporos. Si bien los sitios metálicos en la superficie externa resultan fácilmente accesibles, aquellos ubicados en el interior de los poros pueden verse bloqueados por la adsorción de los mismos reactivos, deteniéndose entonces la reacción luego de un corto período de tiempo. Esto no sucede cuando se utilizan soportes de menor área, como el utilizado en el capítulo anterior, y está en acuerdo con lo reportado con otros autores que obtuvieron mejores conversiones de nitrato con catalizadores soportados en alúmina [41] y sílice [42], con alta carga de metal y superficie específica baja.

Por otra parte, el comportamiento observado en la Figura 4.10 permite sugerir que el mecanismo de esta reacción es híbrido, a saber, inicialmente, la reducción de nitrato se debe al exceso de hidrógeno cuando el ácido fórmico da lugar a una molécula de formiato en la superficie del catalizador. Estas moléculas de formiato forman hidrógeno, que actúa como agente reductor en la reducción. Después de cierto tiempo de reacción, la ausencia de estas moléculas de hidrógeno, que se consumieron al iniciar la reacción, permitirían un desplazamiento del equilibrio y aumentaría la descomposición de AF.

Este comportamiento del AF, fue descrito por Choi et al. [39] quienes informaron que la tasa de descomposición del AF era ligeramente más lenta que la tasa de descomposición en presencia de nitrato, lo que sugiere que el nitrato tiene un efecto sinérgico en la descomposición del ácido fórmico. Esto se puede atribuir al consumo de H₂ por la reducción de nitrato en la superficie del catalizador el cual desplaza el equilibrio químico hacia la descomposición de AF, estos autores verificaron lo que observamos en nuestro sistema.

4.1.2.2 Reducción de nitratos con catalizador Pd,In (1,8:x)%p/p

En la Tabla 4.3 se muestran las reacciones realizadas con los catalizadores de Pd,In/ACF sintetizados por deposición autocatalítica.

Tabla 4. 3. Condiciones de reacción para la reducción de nitratos utilizando el ácido fórmico como agente reductor.

Reacción	pH	Fase activa (Pd:In)	C ₀ * N-NO ₃ (ppm)	C ₀ HCOOH (mmol/L)
F	3,0	1,8:0,9	25	4,5
G	3,0	1,8:0,18	25	4,5
H	5,0	1,8:0,9	25	4,5
I	7,5	1,8:0,9	25	4,5
J	5,0	1,8:0,9	25	18
K	5,0	1,8:0,9	0	4,5
L	5,0	1,8:0,9	100	18
M	5,0	1,8:0,9	100	72

4.1.2.2.1 Efecto de la concentración inicial de agente reductor y del nitrato.

La Figura 4.11 muestra los resultados de la conversión de nitratos con concentración inicial de N-nitrato de 100 ppm como una función del tiempo de reacción.

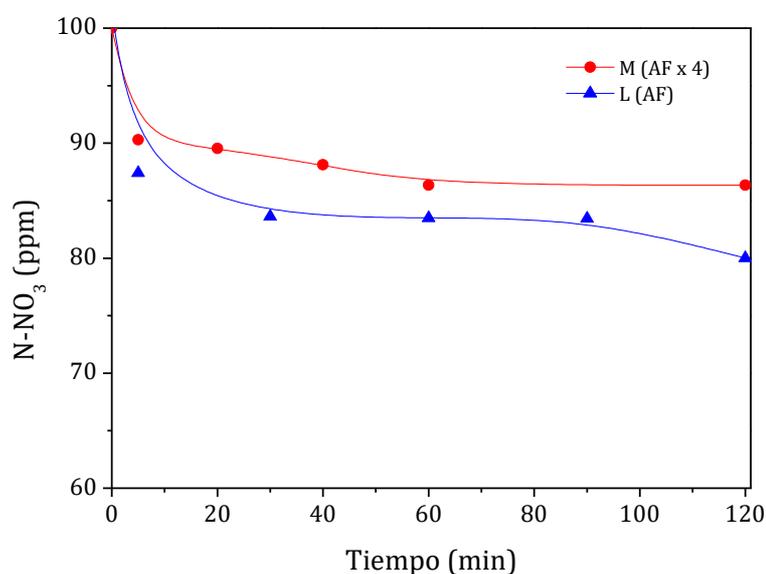


Figura 4. 11. Conversión de nitratos versus tiempo de reacción, en diferentes concentraciones iniciales de agente reductor. AFx4: 4 veces la concentración estequiométrica AF:NO₃; AF: Concentración estequiométrica.

En la Fig. 4.11, se puede ver que comportamiento presenta el catalizador al modificar la concentración inicial de AF y de nitrato. Cuando la concentración de AF es 4 veces la

estequiométrica (M), no se observa mejora en la conversión en comparación con L, que tenía la concentración estequiométrica. Por el contrario, en la reacción L, se alcanzó una conversión mayor (10% más). Estos resultados sugieren que el sistema ya estaba en una condición saturada de reactivos al inicio de la reacción, y que un agregado ulterior, solo contribuía a que se produzcan bloqueos de los sitios activos del catalizador al comienzo de la reacción, probablemente debido a la formación de β PdH, como se describió anteriormente, o la fuerte adsorción de los iones. No hay que perder de vista además que la conversión lograda para estas condiciones es baja, independientemente de la concentración de AF agregada.

Dadas estas bajas conversiones, para poder ver los efectos del comportamiento catalítico, se comenzó a emplear 25 ppmN de nitrato como concentración inicial para las evaluaciones catalíticas. En la Figura 4.12 se muestran los resultados de la concentración de nitratos con concentración inicial de N-nitrato de 25 ppm en función del tiempo de reacción.

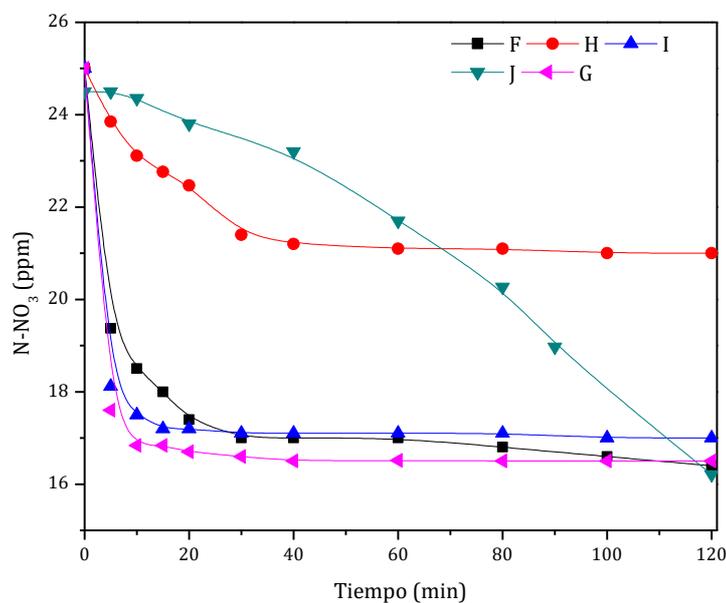


Figura 4. 12. Concentración de nitrato frente al tiempo de reacción en diferentes condiciones operativas (ver Tabla 4.3).

Cuando la concentración inicial de nitrato es menor (25 N ppm), la concentración inicial de AF tiene cierta influencia sobre la actividad del catalizador. Si la reacción H (Ver Tabla 4.3) se compara con la J, el aumento de 4 veces en la concentración de AF causa una mejora en la conversión de nitrato del 15,1% al 33,9%. En J, es posible enfatizar la baja formación de amonio, alrededor de 0,9 N ppm. Sin embargo, cuando la concentración inicial de nitrato fue de 100 ppm (L), este comportamiento (baja producción de amoníaco) no se repitió probablemente debido a

la saturación de los sitios activos. Las concentraciones de los productos de reacción en función del tiempo se muestran en las Figuras 4.13 y 4.14. Se puede observar que no hay diferencia apreciable entre F, G e I a partir de los 30 minutos de reacción. A los 120 minutos de evaluación, la reacción J también termina con la concentración de nitrato final comparable a F, G, I.

Inicialmente, la conversión obtenida con AF se discutió en comparación con los datos obtenidos con H₂ como agente reductor descritos en el punto 4.1.1. Comparado con el reductor de hidrógeno, que obtuvo la reducción total de nitratos en 120 minutos, usando el catalizador de Pd,In (1,8:0,9)%p/p [1], el AF resultó menos efectivo para la conversión de nitrato. Debe observarse que los resultados de alta conversión informados en la literatura con ácido fórmico se obtienen con catalizadores en polvo con una carga metálica más alta, generalmente 5% en peso, que es unas 2 veces mayor que la empleada en este trabajo.

Probablemente, en el caso del AF, que es una molécula más grande que el hidrógeno gaseoso, el uso de un soporte con poca superficie específica facilitaría la reacción superficial. En el caso de ACF, parte de la fase activa está en la superficie interna. De esta manera, los sitios activos de la superficie interna son inaccesibles para el agente reductor, lo que resulta en una disminución de la actividad. En el caso de un soporte con una superficie específica más baja, es decir, alúmina, en la que la mayor proporción de los sitios activos está sobre la superficie exterior, se puede observar una mejor conversión de nitrato.

Utilizando bajas cargas de metal (Pd:In/ alúmina o Sílice (1: 0,25)% p/p.) e hidrógeno como agente reductor, Marchesini et al [103] reportaron conversiones cercanas al 100% y mostraron menores selectividades a Nitrógeno que aquellas logradas para el catalizadores soportados en ACF. Como se dijo anteriormente, la alúmina tiene un área inferior a las fibras de ACF, entonces la reacción superficial podría verse favorecida de alguna manera por las siguientes razones: primero, como AF se trata de una molécula orgánica con una esfera de coordinación más grande que H₂, probablemente exista un impedimento para llegar al sitio activo; segundo, como la porosidad en AFC es muy alta, la fase activa del metal está más ampliamente distribuida y encontramos menor proporción de sitios activos sobre la superficie.

Por lo tanto, la diferencia en estos resultados podría deberse a la alta superficie específica de las fibras, en comparación con la alúmina utilizada por Prüsse y Vorlop [41] o también puede estar relacionado a las diferentes microporosidades de los dos soportes. Después de 20-30 minutos de reacción en los catalizadores de ACF, la reacción parece disminuir su actividad. Una posible justificación para la pérdida de actividad observada es la formación de βPdH en las

partículas superficiales de Pd. Esta reacción se ve favorecida porque cuando el átomo de H se forma en la superficie, durante la descomposición del ácido fórmico, algunos de estos átomos de H nunca se desorben y producen un compuesto β estable. Como resultado, el catalizador pierde lentamente su actividad cuando se forma β PdH [217].

4.1.2.2.2 Efecto del pH

En esta sección se discuten los resultados obtenidos para los diferentes valores de pH probados, con ácido fórmico como agente reductor sobre los catalizadores preparados sobre las fibras ACF.

Las conversiones de nitrato obtenidas fueron 34,4% a pH 3,0 (reacción F), 15,1% a pH 5,0 (H) y 31,0% a pH 7,5 (I).

Sobre los productos generados en la reacción, el amonio no se detectó a pH 5 (H) y 3 (F), y si se lo encontró a pH 7,5 (I) en una concentración aproximada de 0,1 N ppm NH_4 . La disminución en la conversión observada a pH 5, no está de acuerdo con la tendencia informada previamente. A este pH, el formiato es la forma química principal que se encuentra en el medio acuoso. En cambio, a este pH, la superficie de ACF está cargada positivamente (punto isoeléctrico ACF = 6,5). Por lo tanto, todos los iones negativos disueltos en el medio de reacción (HCOO^- , NO_3^- , NO_2^-) son atraídos electrostáticamente por la superficie de la ACF. Esto permite sugerir que los sitios activos fueron bloqueados estérica o químicamente por estos iones, de algún modo evitando o disminuyendo francamente el avance de la reacción.

4.1.2.2.3 Efecto de la relación Pd:In

Con el objeto de estudiar si era la relación metálica obtenida con el método de síntesis, lo que estaba afectando fuertemente la capacidad de convertir nitratos del catalizador, se hizo una prueba con una relación diferente de Pd/In. En particular se evaluó una relación 10:1 molar dado que se encontró en la bibliografía reportado que esta relación, mejoraba sustancialmente las conversiones.

Entonces se evaluó el catalizador Pd:In (1,80:0,18)%p/p, relación molar 10:1, a pH 3,0 y empleando AF como agente reductor (reacción G). Se seleccionaron estas condiciones de reacción, porque fueron aquellas con las que se obtuvieron los mejores resultados para la conversión de nitrato (F) en las pruebas anteriores. Por otro lado, a pH 3 el soporte del catalizador se encuentra cargado positivamente en la superficie dado su punto isoeléctrico. La

conversión de nitrato en la reacción G fue del 32,0%, que es comparable con la de la reacción F. En este caso, la conversión de nitrato fue similar a la obtenida utilizando hidrógeno como agente reductor.

En relación a los productos de reacción, en la reacción G se detectó la formación de aproximadamente 0,3 ppm de nitrito pero no se detectó la presencia de amonio, lo que significa una alta selectividad para N_2 (g).

En la Figura 4.13 están expuestas las concentraciones de nitrito encontradas durante las reacciones, en función del tiempo.

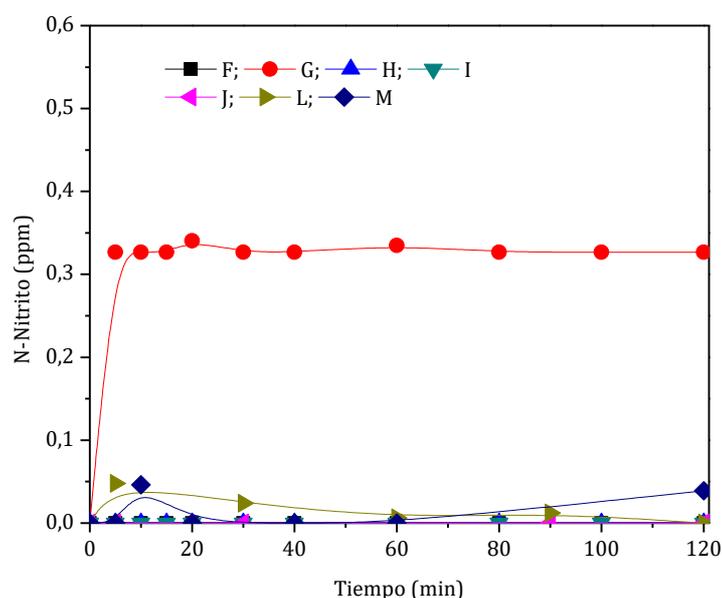


Figura 4. 13. Formación de nitrito en función del tiempo de reacción. Condiciones de reacción, ver Tabla 4.3.

En la Figura 4.13 se observa, la formación de nitrito en cantidades mínimas durante los 120 minutos de evaluación. A pesar del nitrito ser un producto intermediario, que va siendo consumido conforme transcurre la reacción, se observa que en G, la cantidad formada se mantuvo hasta el final del tiempo de evaluación. Eso podría estar relacionado con alguna desactivación en la superficie del catalizador o la inaccesibilidad de los sitios de Pd que se encuentran saturados con las especies producto de la descomposición del AF.

En la Figura 4.14 se muestra la formación de amonio en función del tiempo de reacción, para diferentes condiciones de operación (ver Tabla 4.3).

Finalmente, los resultados de conversión obtenidos, no estuvieron de acuerdo con los reportados por otros autores. Prüsse y Vorlop [41] encontraron diferencias significativas en la actividad catalítica en la conversión de nitrato usando diferentes proporciones de Pd (5%) empleando Cu como promotor, soportado en alúmina y usando ácido fórmico como agente reductor. Utilizando la relación 10:1, los autores obtuvieron la mejor actividad. Esto sugiere que la diferencia en los resultados puede deberse a la menor carga de metal utilizada en los catalizadores del presente estudio, al tipo de soporte utilizado y además a la diferencia entre los promotores utilizados.

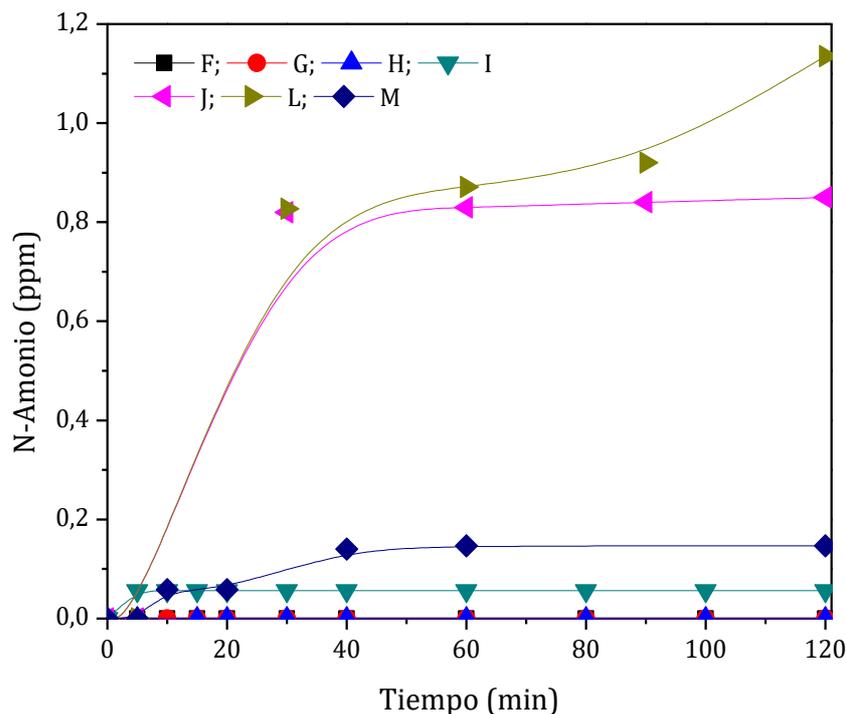


Figura 4. 14. Formación de amonio en función del tiempo de reacción

4.1.2.2.4 Aspectos sobre la Selectividad

La Tabla 4.4 muestra las velocidades iniciales, selectividades y conversiones iniciales obtenidas por los catalizadores en cada reacción.

Tabla 4. 4. Tasa de reacción, selectividades, conversiones y concentraciones a 120 min de reacción, obtenida en la reducción de nitrato con ácido fórmico como agente reductor.

[NO ₃] Inicial (ppm)	Reacción	-v _i (ppm/min)	SN ₂ 10%	SN ₂ 120'	%X _{120'}	[NH ₄] 120'	[NO ₂] 120'	[NO ₃] 120'
25	F	1,1	100	100	34,4	n. d.	n. d.	16,2
	G	1,5	100	99,9	32,0	n. d.	0.3	16,6
	H	1,5	99,9	99,7	15,1	n. d.	n. d.	21,0
	I	1,5	100	99,9	31,0	0,1	n. d.	17,0
	J	0,1	99,9	99,2	33,9	0,9	n. d.	16,4
100	L	2,8	99,9	98,9	21,1	1,1	n. d.	80,0
	M	2,1	100	99,8	13,6	0,1	n. d.	86,3

En la Tabla 4.4 se puede observar que con una conversión del 10%, todos los catalizadores obtuvieron selectividades para N₂ superiores al 99,2%, lo que representa una selectividad superior a N₂ que las encontradas en la literatura en el mismo nivel de conversión [1, 41, 42, 112, 113]. A los 120 minutos, la selectividad se mantuvo por encima del 98.9% para nitrógeno gaseoso, en todas las condiciones bajo estudio.

Se estima que, si se logra optimizar el contacto entre el agente reductor y la fase metálica activa, se pueden lograr mejores conversiones. Los mismos catalizadores no resultaron tan selectivos para la producción de nitrógeno gaseoso cuando se empleó H_{2(g)} como agente reductor. A los 120 minutos, con un catalizador de Pd:In 10:1, en proporción molar, se encontró 84% de selectividad al nitrógeno gaseoso; usando 4:1 se obtuvo 80% y con 2:1 Pd:In, se encontró un 71% (descrito anteriormente en el ítem 4.1.1).

4.1.2.2.5 Otros efectos sobre el catalizador

En relación a los resultados de la actividad catalítica, encontrados en este capítulo utilizando el ácido fórmico, resultaron mejores que los resultados informados por varios estudios en la literatura, logrando una menor formación de amonio. Prüsse y Vorlop [41] utilizando una cantidad inicial de nitrato de 100 mg/L y en niveles similares de actividad catalítica obtuvieron una mayor selectividad al amonio.

Cuando AF es usado como agente reductor, se observa menos actividad que cuando H_{2(g)} es el agente reductor [112], pero el AF mejora la selectividad hacia el nitrógeno,

aproximadamente en un 99%. Usando como soporte del catalizador la alúmina [37, 103, 113, 214], se logran mejores conversiones de nitrato, pero hay una cierta pérdida en la selectividad. Por otro lado, las ACF logran conversiones cercanas a las reportadas por otros autores (ver Tabla 4.5), pero usando concentraciones iniciales más altas de nitratos y menor carga de metal en el catalizador. Esas dos cosas introducen una ventaja económica, ya que podría tratarse una mayor concentración de agua contaminada en un tiempo más corto con un bajo costo de producción de catalizador (debido a la baja carga de metal).

En la Tabla 4.5 se muestra una relación entre la masa de metal utilizada en los catalizadores y el nitrato convertido en reacciones catalíticas usando AF como agente reductor.

Tabla 4. 5. Relación entre la masa de metal utilizada en los catalizadores y el nitrato convertido en reacciones catalíticas usando ácido fórmico como agente reductor.

Concentración de catalizador [mg/L]	Carga de metal (M) [mgM/100mg cat]	NO₃⁻ convertido [ppm]*	(Masa de catalizador en el medio x carga de Pd) / NO₃⁻ convertido	Referencia
1000	6,25	48,1	1,04	Choi et al. [39]
640	6,5	99,2	1,61	Garron y Epron [42]
2000	6,25	100	1,00	Prüsse y Vorlop [41]
2000	1,50	80	0,25	Ding et al. [140]
2500	2,70	38,1	1,77	Reacción F
2500	1,98	35,4	1,39	Reacción G
2500	2,70	16,7	4,03	Reacción H
2500	2,70	34,3	1,96	Reacción I
2500	2,70	37,5	1,80	Reacción J
2500	2,70	93,4	0,72	Reacción L
2500	2,70	60,2	1,12	Reacción M

*Datos expresados en ppm de NO₃⁻.

En la Tabla 4.5, se puede ver que los resultados obtenidos en la reacción M son comparables con los resultados obtenidos por Prüsse y Vorlop [41]. Además, las reacciones F, G, I y J tienen una relación similar en masa de metal y nitrato convertidos a los utilizados en el trabajo de Garron y Epron [42].

También se puede comparar con los resultados obtenidos por Yuranova et al. [46]. Estos autores utilizaron fibras de carbono para la reducción catalítica de nitratos y bromatos en agua. Obtuvieron 40% de conversión de nitrato con fase activa de Pd, Cu (1:2)%p/p, en modo continuo. En el modo semi-continuo, se obtuvo una conversión de 35% de nitrato y una conversión total de bromato en 3 horas de reacción, usando H₂ como reductor. En este sentido, dado que el uso de ácido fórmico promovió conversiones similares, podrían alentarse los estudios con este agente reductor como sustituto. Por lo tanto, el AF se puede considerar como una buena posibilidad para actuar como un reductor en esta reacción, pero es necesario una optimización en las condiciones de reacción para obtener conversiones más altas.

4.1.2.3 Reducción de nitritos con catalizadores de Pd,In (1,8:x)%p/p

En este punto se describirán los resultados obtenidos para la reducción de nitritos en medio acuoso, utilizando las fibras sintetizadas por deposición autocatalítica. La concentración de nitrito inicial también es 100 ppm de N-Nitrito, de forma a evaluar condiciones en que se trataría concentrado de efluentes de procesos de tratamiento que generan ese tipo de concentración, como ED y OI.

En la Figura 4.15 se puede observar la concentración de nitritos en función del tiempo de reacción, utilizando catalizadores con diferentes cargas metálicas de In, empleando la concentración estequiométrica de AF:NO₂⁻, es decir 5:2, pH 3 y 100 ppm de N-Nitrito iniciales.

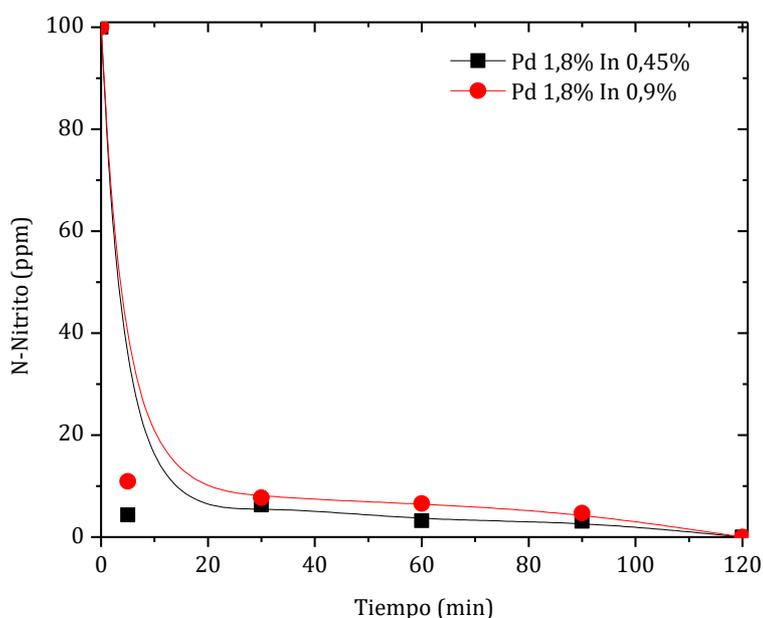


Figura 4. 15. Concentración de nitritos en función del tiempo de reacción Condiciones: concentración de AF:NO₂⁻ 5:2, pH 3 y 100 ppm de N-Nitrito iniciales.

En la Figura 4.15 se puede observar la rápida conversión de nitritos en los primeros 5 minutos de reacción. Ambos catalizadores presentaron total conversión en 120 minutos, en las condiciones estudiadas. El catalizador que posee la proporción metálica Pd:In igual a 4:1, mostró un desempeño levemente superior.

Con relación a los productos de reacción, no se detectó la formación de amonio con ninguno de los catalizadores. Sin embargo, se observó la formación de nitrato durante la reducción de nitrito. La formación de nitrato se muestra en la Figura 4.16.

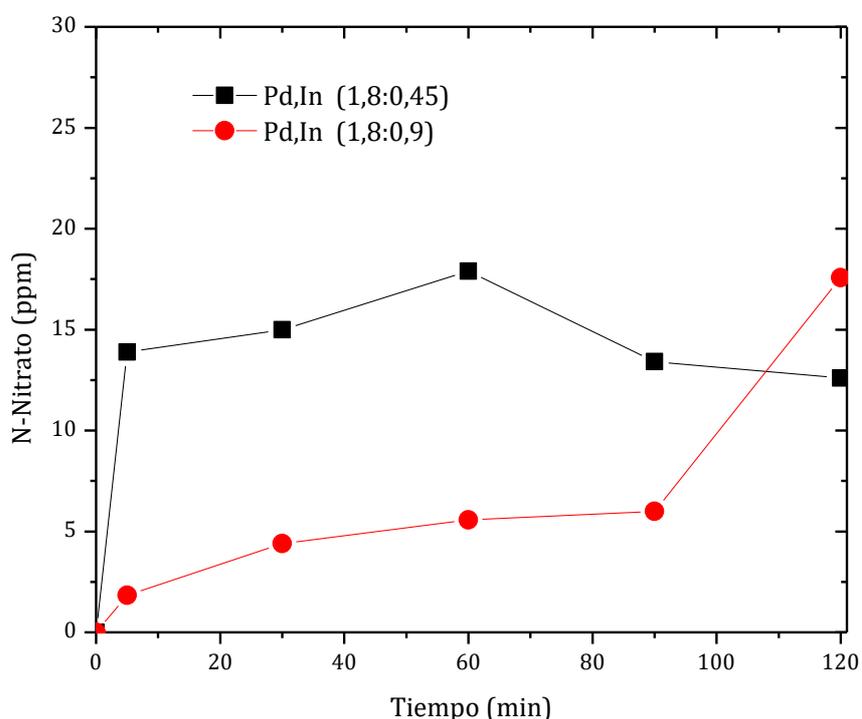
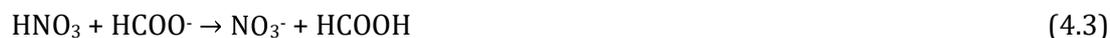


Figura 4. 16. Formación de nitrato durante la reducción de nitrito. Condiciones: concentración de AF:NO₂⁻ 5:2, pH 3 y 100 ppm de N-Nitrito iniciales.

Ese comportamiento observado ya fue reportado por Garron y Epron (2005) [42], que afirman que pequeñas cantidades pueden transformarse en nitrato y eso se da al inicio de la reacción.

En la Figura 4.16 se puede observarse que la cantidad de nitrato formada al inicio se mantuvo aproximadamente constante hasta el final de la reacción al utilizar el catalizador de proporción metálica Pd:In 4:1. Al utilizar el catalizador con Pd:In igual a 2:1, la concentración de

nitrato aumentó al final de la reacción. Esa formación de nitrato puede explicarse en términos de las siguientes reacciones, de acuerdo a lo reportado por Garron y Epron[42]:



En cuanto a la selectividad hacia gases de nitrógeno, en la Figura 4.17 se muestran los valores obtenidos.

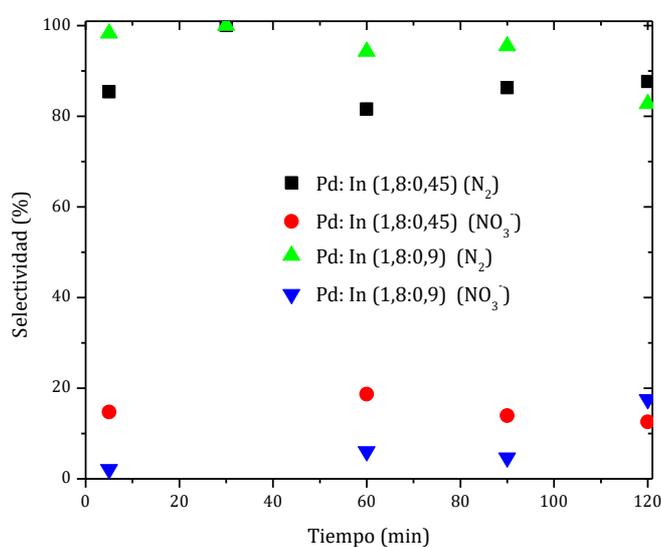


Figura 4. 17. Selectividades a gases de nitrógeno y a nitrato en función del tiempo de reacción. Condiciones: concentración de AF:NO₂- 5:2, pH 3 y 100 ppm de N-Nitrito iniciales.

En la Figura 4.17 se puede observar que el catalizador que contiene más indio en su composición logra una mejor selectividad hacia N₂, obteniendo porcentajes próximos a los 100% durante los primeros 90 minutos de reacción. Considerando que los dos catalizadores tienen actividades catalíticas comparables, sería más conveniente elegir para el proceso el catalizador más selectivo hacia N₂, el decir, el de Pd,In (1,8:0,9)%p/p.

Considerando el hecho de que el nitrito en agua es mucho más tóxico que el nitrato (evidenciado por su menor límite permitido en agua para consumo), su conversión a nitrato durante el uso del ácido fórmico podría resolverse, agregándose una etapa posterior con otro reactor batch. En ese caso, se usarían las condiciones de mejor desempeño catalítico para tratar el nitrato generado, ya descriptas en los incisos anteriores.

4.1.3 Fibras sintetizadas por impregnación húmeda

Dado que el tipo de interacción o arreglo logrado de las fases activas durante la síntesis de los catalizadores depende de como se produce el proceso, se exploró la deposición de las fases metálicas sobre las fibras con el método mas simple, que era el que se había empleado en la síntesis de los catalizadores preparados sobre alúmina.

A continuación, se presentan, las reacciones de evaluación catalítica, utilizando AF como agente reductor, pero para seguir las secuencias anteriores, inicialmente se muestran los resultados de descomposición del AF.

4.1.3.1 Descomposición del ácido fórmico

En la Figura 4.18 se muestra la relación entre C/C_0 vs tiempo de la evaluación del comportamiento de la concentración del AF en contacto con la fibra sintetizada por impregnación húmeda de carga metálica Pd:In (0,5:0,2)%p/p.

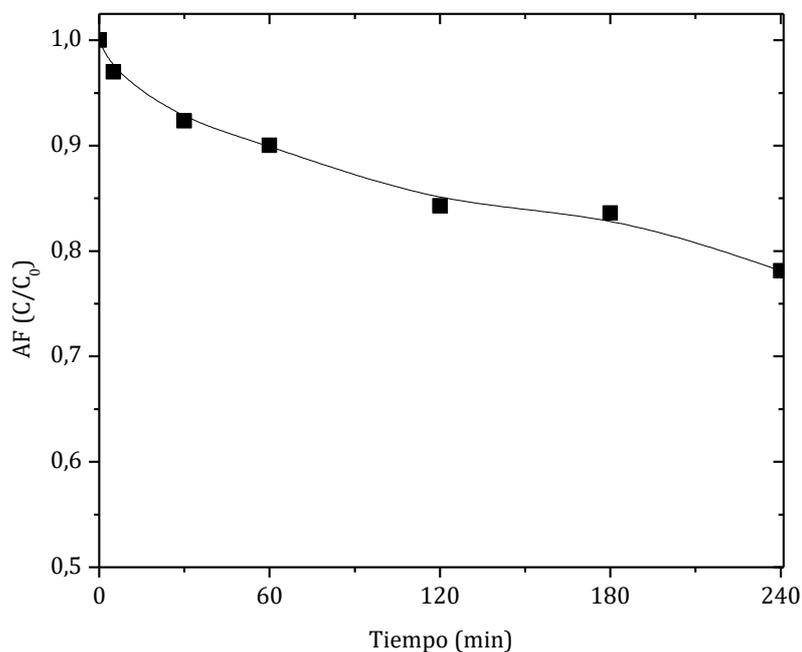


Figura 4. 18. Relación C/C_0 de AF vs tiempo de contacto con el catalizador de Pd:In (0,5:0,2)% p/p. Concentración inicial de AF: 828 ppm.

De la observación de los resultados, se ve que a los 120 minutos la concentración de AF es aproximadamente 85% de su concentración inicial. Esto implica que el catalizador es activo para promover la descomposición del AF.

A continuación, habiéndose probado que el catalizador podía descomponer el AF se procede a realizar en primer lugar la evaluación de la eliminación de los nitratos y luego la de los nitritos.

4.1.3.2 Reducción de nitratos

En la Figura 4.19 se muestra la reducción catalítica de nitrato, utilizando un catalizador sintetizado por impregnación húmeda, con carga metálica de Pd,In (0,5:0,2)%p/p, utilizando AF como agente reductor.

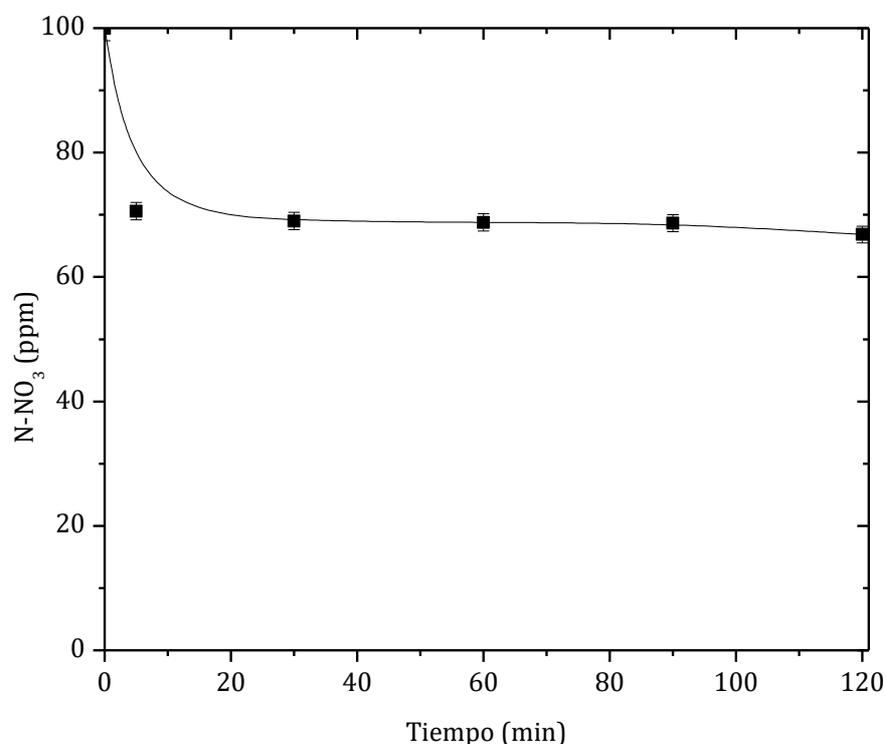


Figura 4. 19. Concentración de nitrato en función del tiempo de reacción. Condiciones de reacción pH 5, concentración de ácido fórmico AF:NO₃ igual a 5:2. Carga metálica del catalizador: Pd:In (0,5:0,2) % p/p.

Se puede observar en la Figura 4.19 que, durante la reacción, se logra convertir aproximadamente 33% de la concentración inicial de nitrato. También se puede ver que en los

primeros 30 minutos de evaluación, la concentración de nitrato se estabiliza, en forma similar al observado en los catalizadores con deposición autocatalítica.

Esa conversión fue mayor que la alcanzada cuando se evaluó con la fibra sintetizada por deposición autocatalítica en mismas condiciones (20%). Además, la carpa de Pd obtenida para este catalizador fue menor (Pd:In (0,5:0,2) % p/p), lo que implicaría un mejor rendimiento ya que emplea menos cantidad de metal noble.

Dado las diferencias del catalizador, se pensó que podía haberse consumido totalmente el AF y que por eso a los 30 min se había detenido la conversión, por lo que, pasados los 120 min, se agregó la misma cantidad de ácido fórmico que había sido agregada a tiempo cero y se evaluó el comportamiento del sistema por 120 minutos mas. Los resultados obtenidos están expuestos en la Figura 4.20.

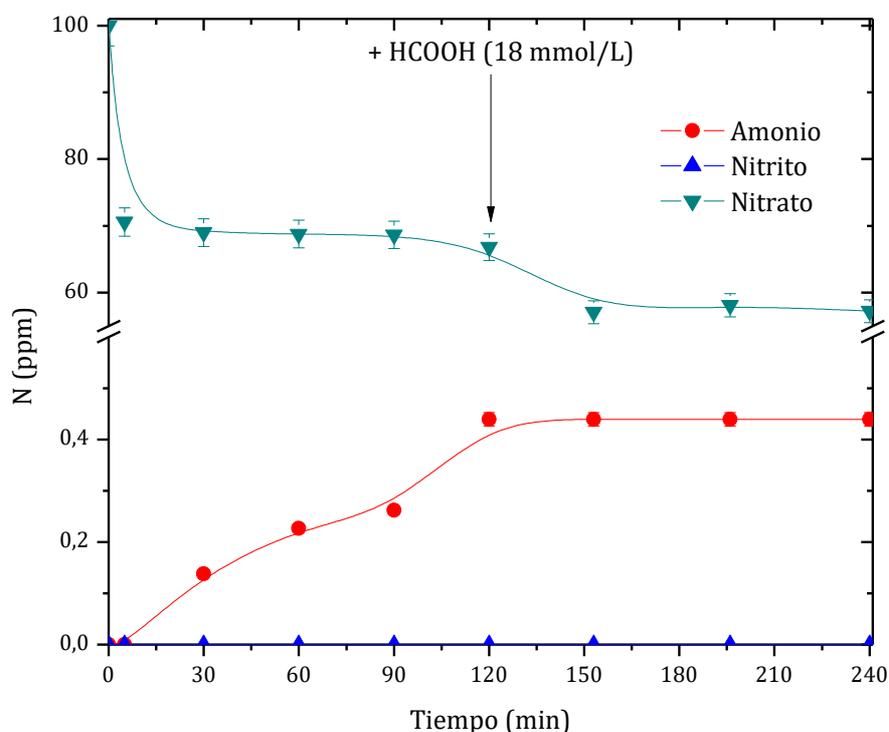


Figura 4. 20. Concentraciones de nitrato, nitrito y amonio en función el tiempo de reacción.

Se puede observar en la Figura 4.20 un aumento en la concentración de amonio hasta aproximadamente 0,4 ppm. A los 120 minutos, con el agregado de AF, la concentración de amonio se mantuvo en el mismo valor, hasta los 240 minutos. No se detectó la presencia de nitrito y solo se produjo una ligera disminución en la concentración de nitratos.

La selectividad hacia gases de N estuvo próxima al 100%, por lo que es altamente deseable, a pesar de la que conversión sea baja, puesto que la la misma se puede mejorar realizando ciclos de reacciones batch.

Si comparamos con los resultados expuestos anteriormente, utilizando los catalizadores sintetizados por reducción autocatalítica, se obtienen conversiones comparables. La selectividad hacia gases de N también es comparable, con valores próximos a 100% en los dos casos.

La ventaja del método de impregnación húmeda, sería con relación a su simplicidad de síntesis. Además, se obtuvo valores de actividad catalítica más altos y selectividades comparables utilizando una carga metálica menor, lo que implica en una ventaja económica, por tratar la misma cantidad de agua con menor costo empleado en la fase activa, si comparamos con el método de deposición autocatalítica.

En la Figura 4.21 está expuesto el comportamiento del pH durante el tiempo de evaluación.

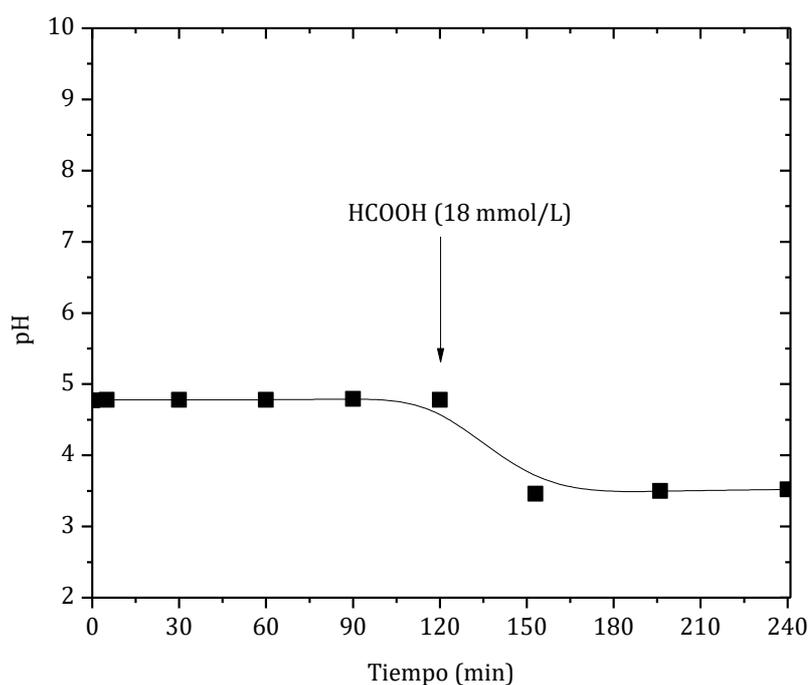


Figura 4. 21. pH durante el tiempo de evaluación catalítica de la reacción descrita en la Figura 4.20.

A partir de los 120 minutos, no se corrigió el pH a 5. Al agregar el ácido fórmico, el pH, que estaba próximo a 5, cayó a 3,5, como se puede observar en la Figura 4.21. Se puede ver que

después de la caída del pH, este se mantiene aproximadamente en el mismo valor, mismo sin efectuar la corrección del pH durante la reacción. Eso muestra una buena capacidad de *buffering* del sistema, durante el tiempo de evaluación en las condiciones estudiadas. Pero este aumento en la concentración de formiatos, también podría estar bloqueando las conversiones ulteriores del sistema.

4.1.3.3 Reducción de nitritos

Siguiendo con el estudio sistemático de las reacciones, se realizó la evaluación del catalizador frente al nitrito. Se muestran en la Fig. 4.22, los resultados utilizando catalizadores monometálicos de Pd y bimetálicos Pd, In. En la Figura 4.22 se exhibe una comparación entre dos catalizadores monometálicos de Pd y uno bimetálico, de Pd, In preparados sobre las fibras de carbono.

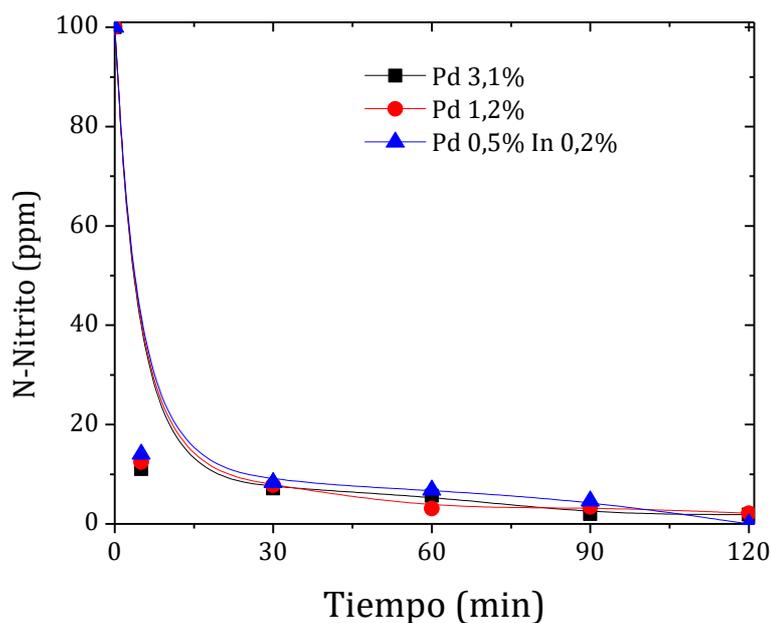


Figura 4. 22 Concentración de nitrito en función del tiempo de reacción. Condiciones de operación. Concentración de AF:NO₂⁻ estequiométrica, pH 3.

Se puede ver en la Figura 4.22 que en los primeros 5 minutos de reacción, más del 80% del nitrito inicial ya fue convertido. De los 3 catalizadores en estudio, el bimetálico es el único

que logra convertir totalmente las 100 ppm N de nitrito. El catalizador con 1,2% p/p Pd convirtió 97,8% y el Catalizador de Pd 3,1%p/p convirtió 98,1% del nitrito.

La mejor conversión de nitrito, lograda por el catalizador bimetalico con relación al monometálico está de acuerdo a otros estudios y lo que en este caso tambien se detecta es la produccion de nitratos (Ver Figura 4.23).

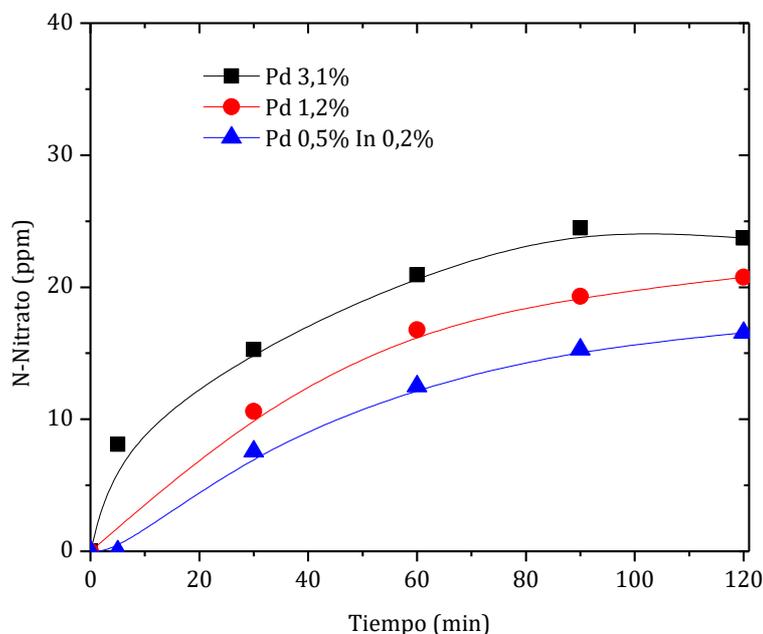


Figura 4. 23. Formación de nitrato versus tiempo de reacción.

Al analizar la formación de nitrato tiene una relación con la cantidad de paladio del catalizador. El catalizador que presenta más Pd ocasionó mayor formación de nitrato, aunque las curvas de conversión de nitrito versus tiempo de los 3 catalizadores son muy próximas.

Con relación a la formación de amonio, el catalizador de Pd1,2%p/p obtiene el máximo de 0,67 ppm a los 120 minutos; el de Pd 3,1%p/p forma 1,5 ppm y el catalizador bimetalico forma 1,4 ppm de amonio a los 120 minutos. En la Figura 4.24 se muestran los valores de selectividad obtenidos durante la reducción de 100 ppm iniciales de nitrito.

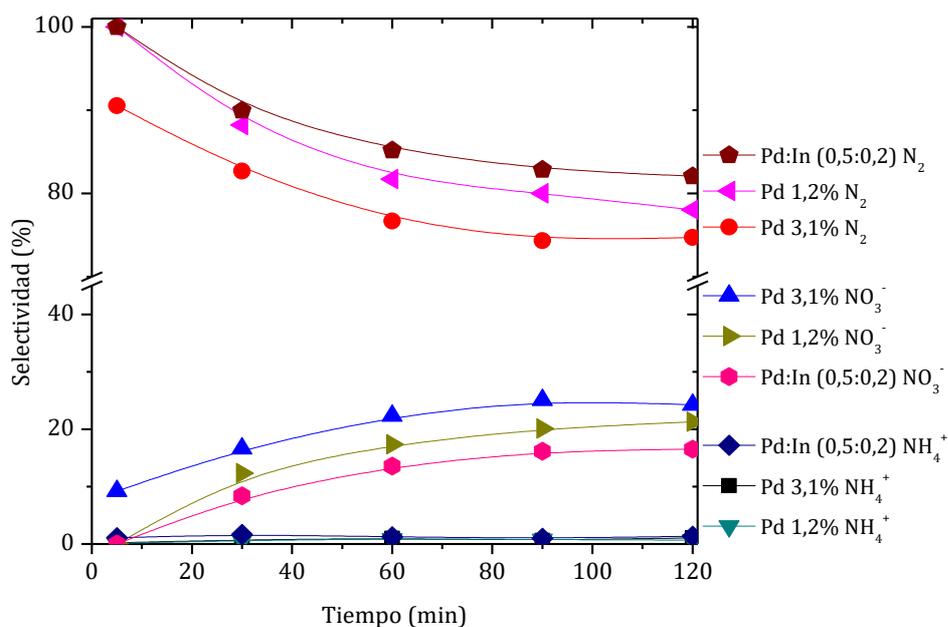


Figura 4. 24. Selectividades versus tiempo de reacción, calculadas para los catalizadores utilizados en la reducción de nitritos

En la Figura 4.24 se evidencia que la presencia de In mejora la selectividad a N₂. Es claro que más estudios en este sentido deberían continuarse haciendo, en particular para determinar a través de que mecanismo se produce una reacción de oxidación en un medio que teóricamente es reductor.

4.2 Caracterización de las fibras sintetizadas por deposición autocatalítica

4.2.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

4.2.1.1 Fibras utilizadas en reacción con H₂ como agente reductor

Las imágenes que se muestran en ese inciso, fueron adquiridas en forma digital empleando el sistema SemAfore. La observación se realizó bajo el modo de imágenes de electrones secundarios utilizando tensiones de aceleración de 20 kV.

Las muestras se examinaron con un Microscopio Electrónico de Barrido, JEOL, JSM-35C, equipado con un sistema dispersivo en energía, EDAX, que permite realizar análisis químico elemental por rayos X. Esta técnica, conocida como Microanálisis de Rayos X por Sonda de Electrones (EPMA), permite detectar sólo aquellos elementos cuyo número atómico esté comprendido entre 11 (sodio) y 92 (uranio) inclusive.

Para la observación las muestras de ACF, las fibras se adhirieron con cinta adhesiva doble faz a un portamuestras metálico y para el análisis químico elemental por EPMA otras fibras de cada muestra se adhirieron con pintura de grafito a un portamuestras del mismo material. Los preparados se recubrieron con oro (para SEM) y con carbono (para EPMA) empleando un Sistema de Deposición Combinado metal/carbono, SPI SUPPLIES, 12157-AX, operado en atmósfera de Argón.

En las imágenes SEM se pueden ver las morfologías de las muestras de fibras de carbono con Pd y Pd-In inmobilizadas (Figura 4.25). La imagen de una muestra con baja carga de Pd (0,14% en masa) también se incluye para comparación (Figura 4.25-a). Se puede observar que la concentración de Pd aumenta con una carga de Pd creciente, cuando la Fig. 4.25-a se compara con la Figura 4.25-b. Para la muestra de Pd con 1,8% en masa de Pd (Figura 4.25-b), se distinguieron pocas partículas individuales y se detectó la formación de una capa de nanopartículas.

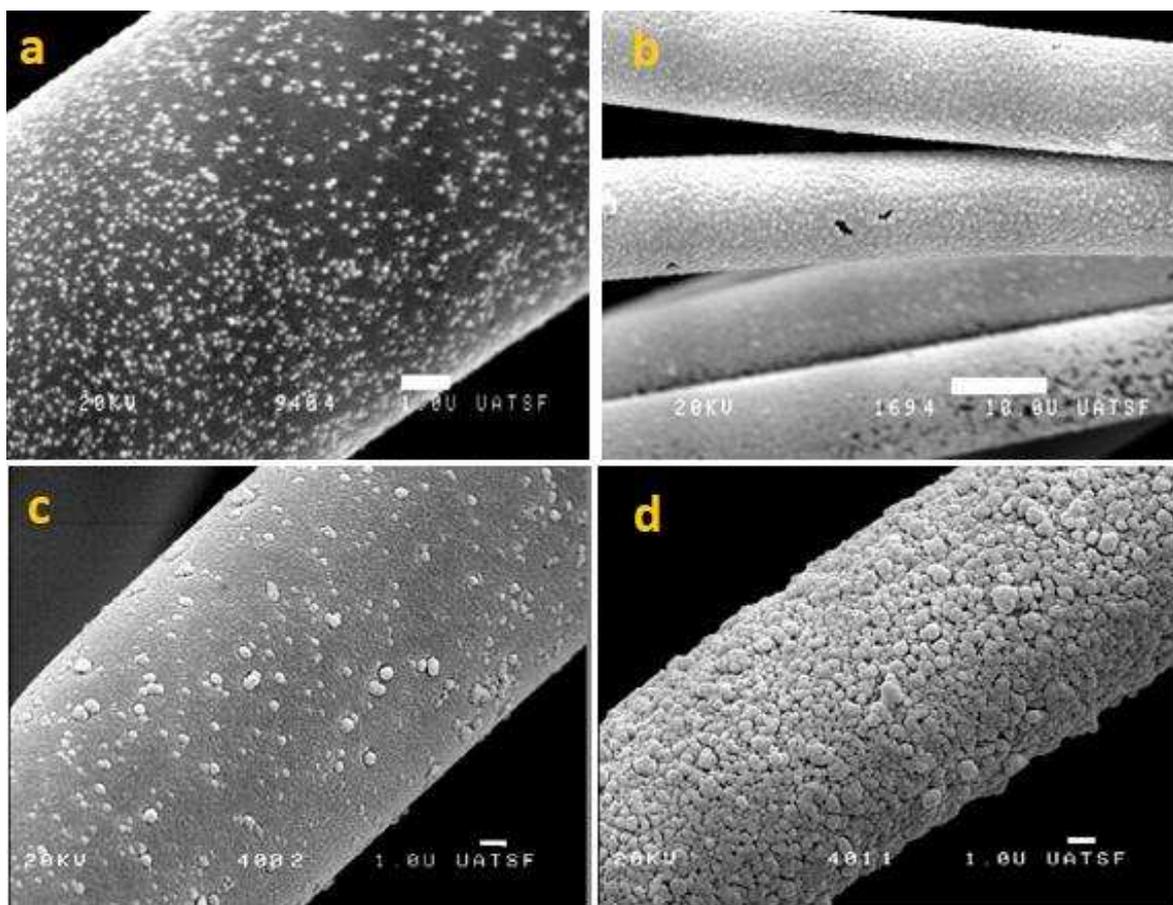


Figura 4. 25. Imágenes SEM de las fibras de carbono. a) fibra de carbono con Pd 0,14 %; b) fibra de carbon con Pd 1,8%; c) catalizador Pd 1,8% In 0,9% fresco; d) Catalizador Pd 1,8% In 0,9% usado.

Cuando la carga de Pd fue igual a 0,14% en masa, se observó una dispersión alta de partículas de Pd con una distribución de tamaño de cristal entre 65 y 150 nm (Figura 4.25-a). En la Figura 4.25-c y d se muestran micrográficas del catalizador C, frescos, y usados en tres pulsos de nitrato consecutivos (360 min de tiempo en flujo). Se puede ver que la estructura de la película catalítica cambió después del contacto con los medios de reacción. Como consecuencia de este cambio, se observó una importante disminución de la selectividad de N₂.

Dado que no se detectó la presencia de In por EPMA, se evaluó nuevamente una de las muestras, utilizando otro Microscopio de SEM PHENON WORLD-PRO, con las características técnicas descritas en el capítulo 2. A partir de ese ítem, todas las muestras se evaluaron en ese equipo.

En la Figura 4.26 se exhiben imágenes de la misma fibra del catalizador C, Fresca y usada en reacción, al utilizar menor potencia del haz de electrones (15 kV).

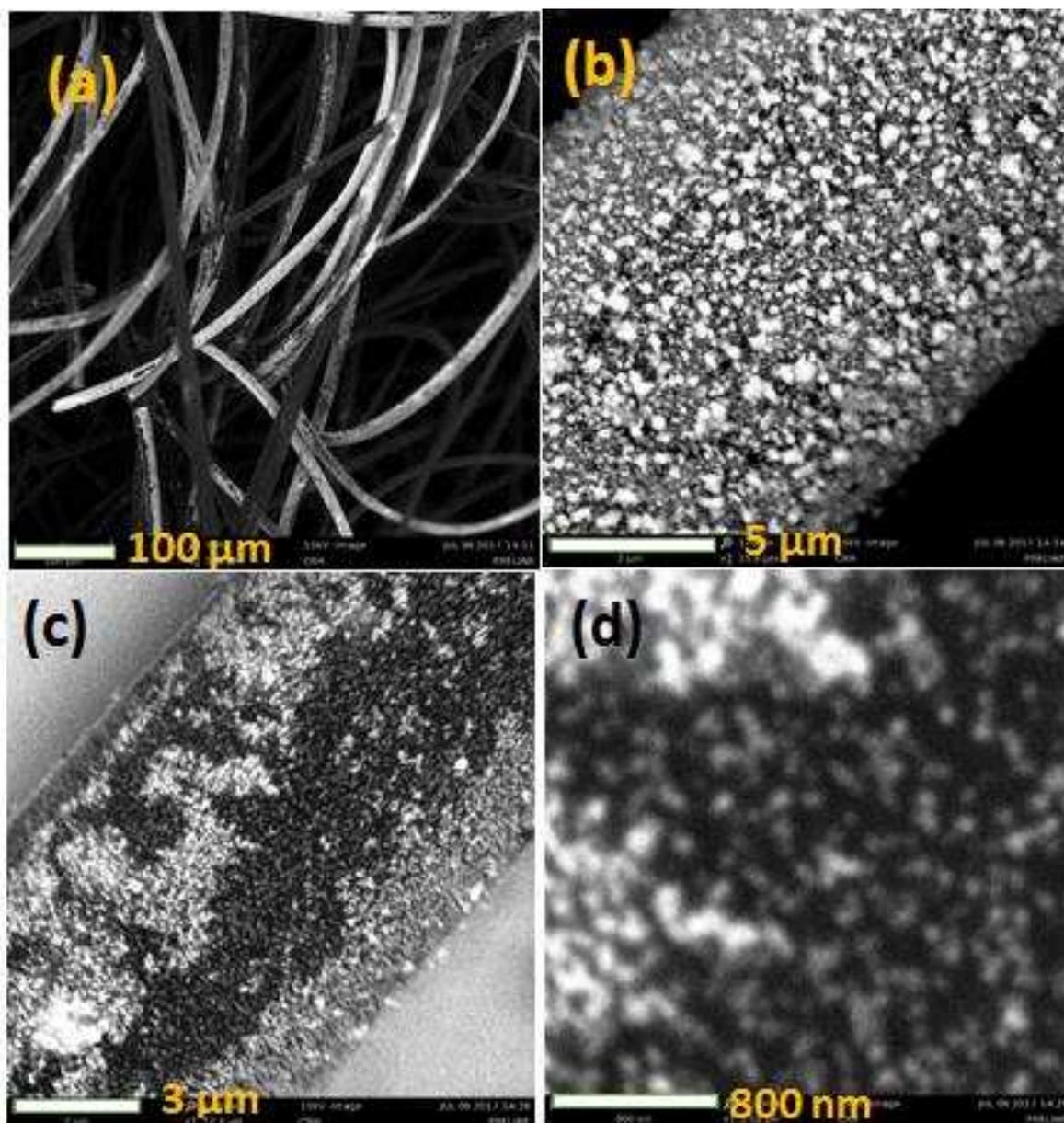


Figura 4. 26. imágenes SEM del Catalizador C usado. (a) Aspecto general del Catalizador C (1,8% In 0,9%) usado; (b) Fibra del catalizador C; (c) Otra fibra del mismo catalizador; (d) Ampliación de la fibra mostrada en (c).

En la Figura 4.26(a) se puede ver que el cubrimiento de las fibras no es uniforme en toda su extensión, es decir, hay fibras que aparecen con más carga de partículas y otras que aparecen con menos partículas y con partes del soporte expuestas.

Para conocer mejor la composición superficial, se realizó EDS en varios puntos de la muestra del catalizador C usado en reacción. En la Figura 4.27 se exponen los resultados de EDS.

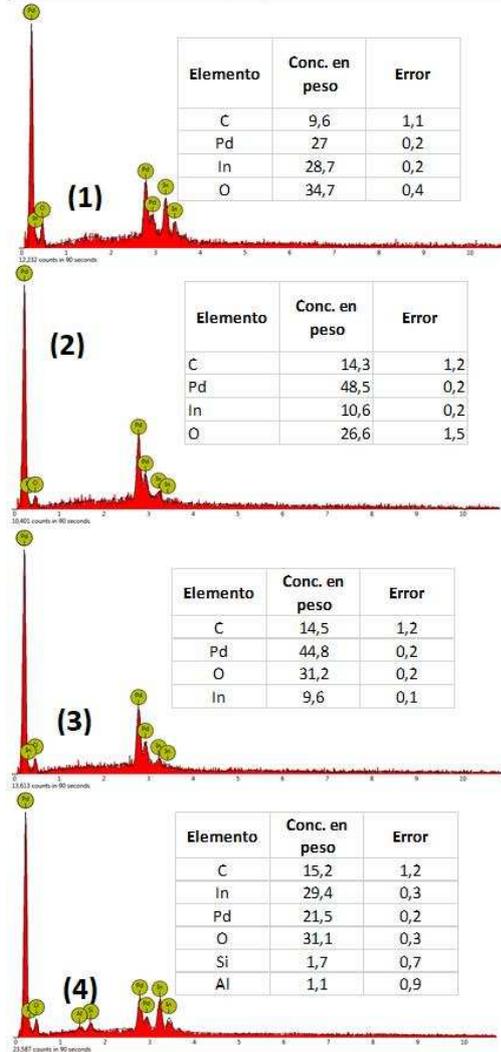
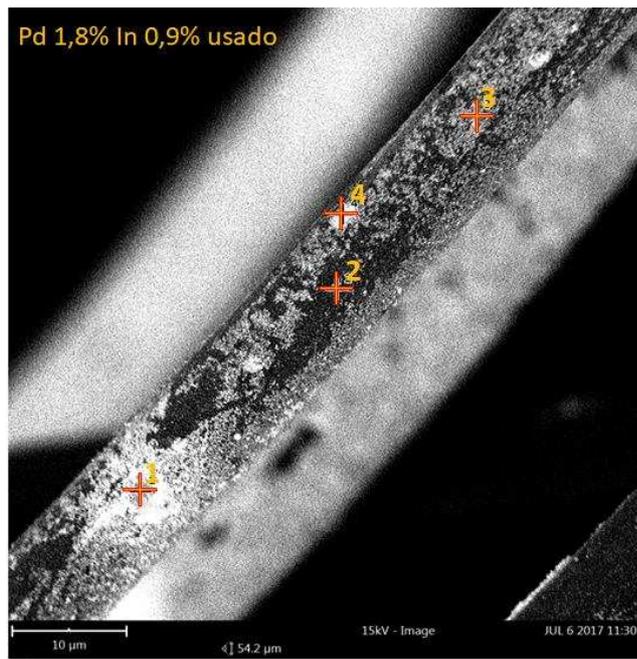


Figura 4. 27. Determinación elemental en varios puntos de una muestra del Catalizador C usado.

En la figura 4.27 se muestra la composición elemental en varios puntos de la muestra. En el punto (1), que se encuentra sobre una zona más clara, se detectaron las señales del soporte (C y O) y de la fase activa (Pd e In). Con relación a la fase activa, se detectó una proporción Pd:In de aproximadamente 1, por lo que se concluye que corresponden a sitios bimetalicos. En el punto (2) y (3) se detectó una proporción de la fase metálica de Pd:In de aproximadamente 5:1. En el punto (4) se observa la presencia de In mayor que la de Pd. Además, se detectaron señales de Si y Al, que no participan del proceso de síntesis, entretanto son los elementos comunes de detectar en pequeñas cantidades.

Por lo tanto, por EDS se determinó que los centros más claros corresponden a sitios bimetalicos, lo que no se pudo confirmar utilizando el microscopio anterior (JEOL).

4.2.1.2 Fibras utilizadas con AF como reductor

En esa sesión se presentan imágenes SEM de las fibras usadas en la reducción catalítica utilizando AF como agente reductor. Además, se muestran los resultados obtenidos por EDS y mapping superficial.

La técnica SEM se utilizó para evidenciar la morfología de los catalizadores de fibra de carbono. La distribución y el tamaño de partículas se calcularon con el software ImageJ (distribución gratuita). La Figura 4.28 muestra la morfología de los catalizadores ACF frescos y usados.

El catalizador fresco se puede observar en Figura 4.28 (a) (e) y (f). En este observa una distribución uniforme de partículas en la superficie (tamaño inferior a 20 nm para alrededor del 70% de las partículas) además de la presencia de conglomerados (tamaño mayor que 100 nm). Las partículas de Pd están muy dispersas y bien separadas en el rango de tamaño nanométrico.

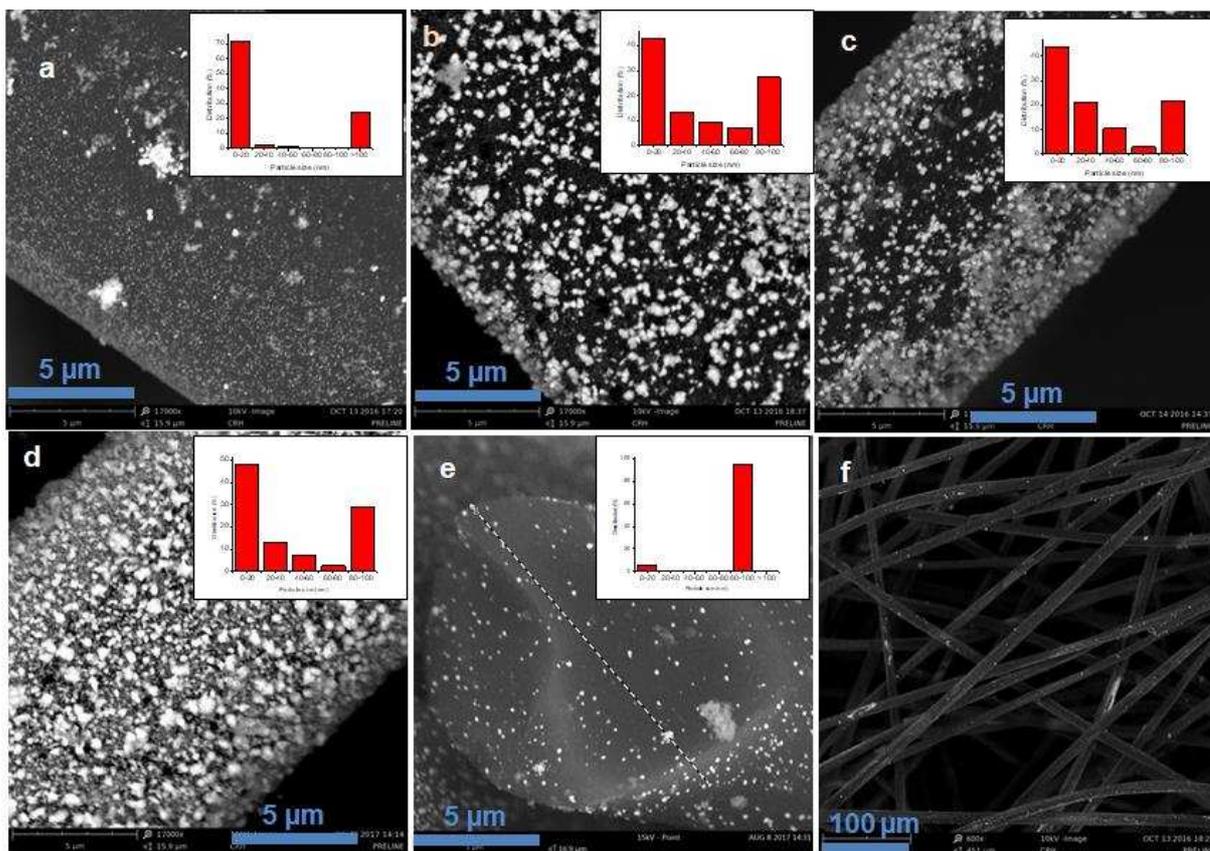


Figura 4. 28. (a) Catalizador Fresco Pd 1,8% In 0,9%; (b) catalizador utilizado en la reacción H; (c) catalizador utilizado en la reacción M; (d) catalizador utilizado en reacción con H₂ como agente reductor; (e) Corte de la fibra fresca con Pd,In (1,8:0,9)%p/p; (f) Vista general del catalizador Pd,In (1,8:0,9) %p/p .

Después de la reacción con el ácido fórmico, la geometría de las partículas en la superficie es diferente (Figura 4.28 (b), (c) y (d)). Las partículas en forma de cubo podrían estar asociadas con la formación de óxido de indio [218].

Es importante mencionar que incluso en las partes oscuras de las fibras, donde no es posible visualizar las partículas, Pd e In, éstas fueron detectados por EDS, lo que indica la formación de al menos una monocapa durante el proceso de síntesis.

Se puede observar una alta formación de conglomerados (menos del 50% de las partículas son mayores a 20 nm) si se compara con la fibra fresca. Este mismo comportamiento se observó en la reacción de reducción de nitrato cuando se usa H₂ como agente reductor (Figura 4.28 (e)).

A continuación se muestra en la Figura 4.29 el mapeo elemental del Catalizador fresco Pd,In (1,8:0,9)%p/p .

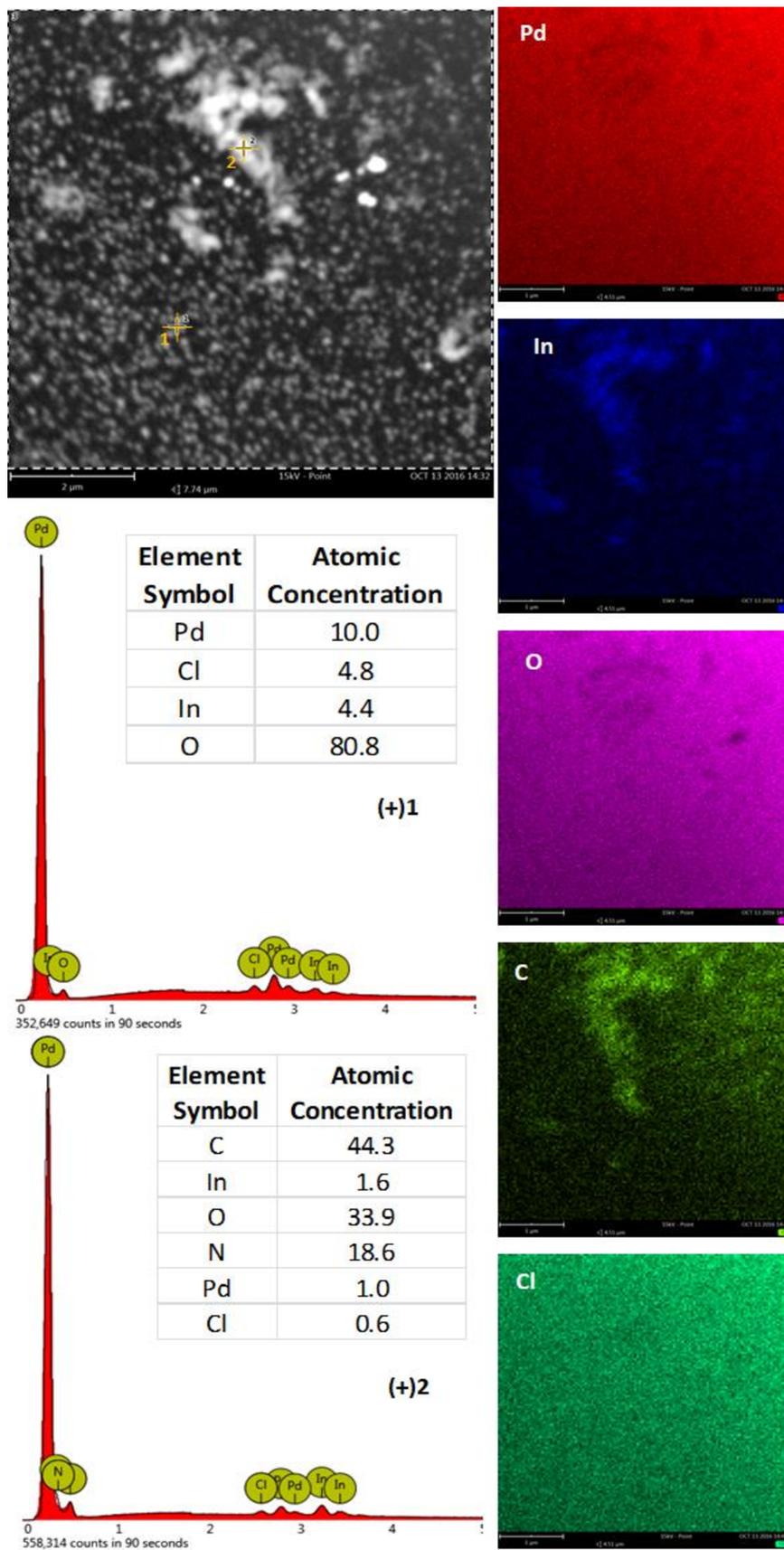


Figura 4. 29. Mapeo elemental del Catalizador fresco Pd:In (1,8:0,9) %p/p.

El mapeo elemental superficial (Figura 4.29) muestra que la fibra está completamente cubierta por la fase activa, incluso en las partes visualmente oscuras donde se esperaría una fibra parcialmente descubierta.

En la Figura 4.29, en el punto (+1) se puede ver que la composición elemental es Pd e indio, en la relación cercana a la relación molar obtenida por análisis químico. Este punto representa la composición superficial promedio, que corresponde a lo que está impregnado atómicamente (una proporción de 2: 1 Pd: In). También se puede observar que hay un porcentaje de cloro, posiblemente como resultado de precursores utilizados en el proceso de síntesis. En el punto (+2) las señales de carbono y oxígeno son las más altas. En este punto, la cantidad de indio es más alta que la del paladio. En el mapeo, Pd, O y Cl se pueden identificar distribuidos homogéneamente en la superficie del soporte. El indio está bien distribuido, pero aparece en mayor cantidad en los cúmulos. Por otro lado, la señal C aparece uniformemente distribuida, pero desaparece donde se ubican los clústeres o están ocultos para la detección por el clúster de In.

La Figura 4.30 presenta los resultados de EDS para los catalizadores utilizados en las reacciones H y M. La figura 4.30-I muestra tres proporciones diferentes de la fase activa. En el punto (+1), ubicado en un conglomerado, la relación Pd: In es mayor que 8, lo que puede confirmar que el paladio forma aglomerados durante la reacción. En el punto (+2), la relación Pd: In es 2, que corresponde a la relación *bulk*. El punto (+3) está ubicado en una parte oscura, donde la relación Pd: in es 1: 1. Por lo tanto, se puede inferir que una parte de los metales se agrupan durante la reacción, pero también que Pd e In se mantienen en proporciones equivalentes en toda la superficie de la fibra.

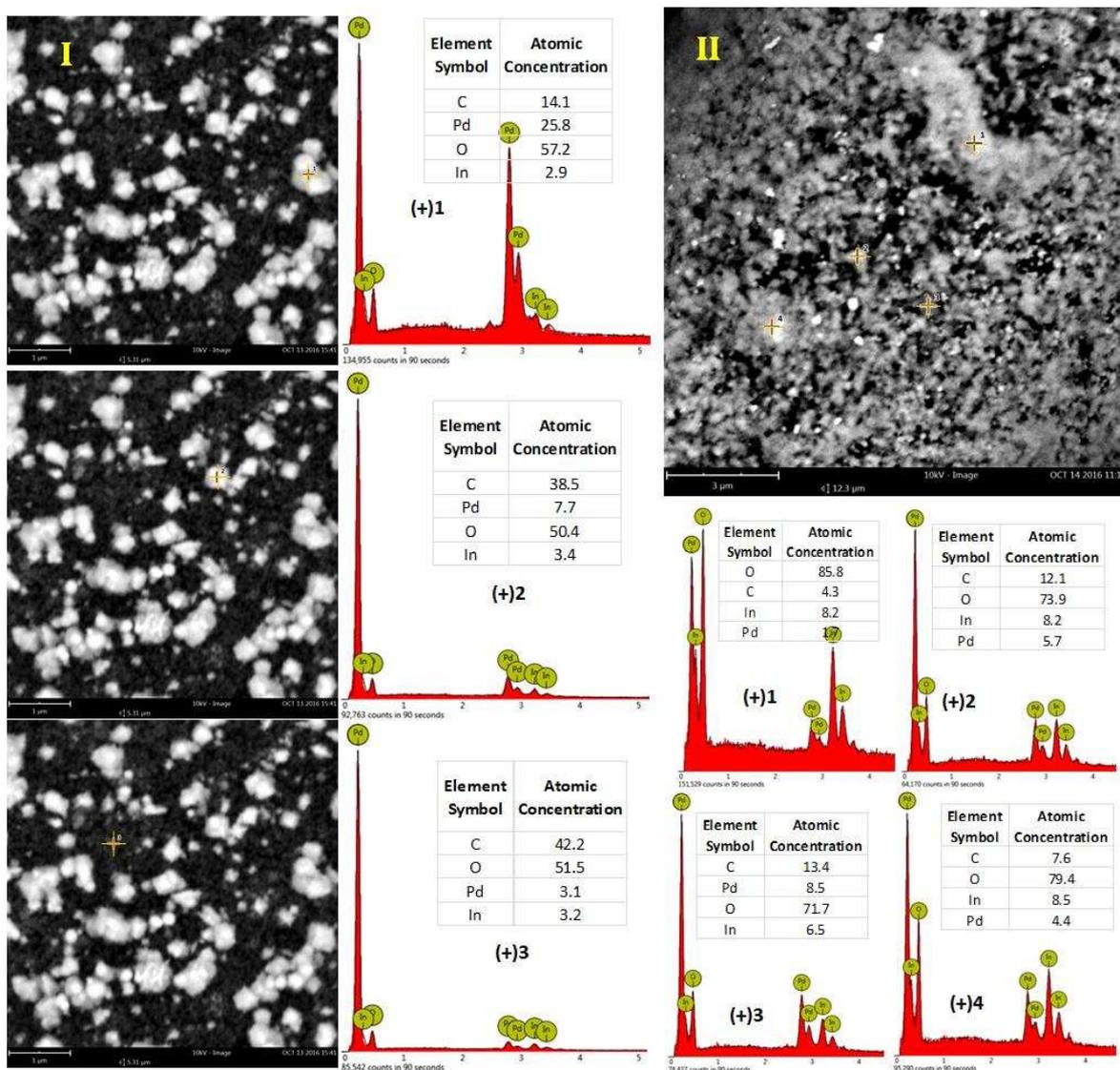


Figura 4. 30. Imágenes EDS de los catalizadores utilizados en la reacción H (I) y utilizados en la reacción M (II).

En el catalizador utilizado en la reacción M (4 veces la cantidad estequiométrica de FA), se puede observar que la superficie está más cargada de clústeres que la reacción H (cantidad estequiométrica de FA). En los puntos (+1), (+2) y (+4) hay más indio que paladio. Este resultado confirma que la superficie está enriquecida en indio, después del contacto con el medio de reacción. Este comportamiento ya se observó en el estudio anterior, con el mismo soporte y la misma fase activa. Después de la reacción de hidrogenación de nitrato, la superficie se enriqueció con indio (ítem 4.1.1).

4.2.2 Difracción de rayos X (DRX)

4.2.2.1 Catalizadores utilizados en reacción de hidrogenación de nitrato

En la Fig. 4.31, se pueden ver los patrones DRX de las fibras sin cubrimiento, el catalizador C fresco y usado. Las muestras A y B presentaron difractogramas con las mismas características a los descritos para C. Las muestras frescas y usadas del Catalizador C mostraron las principales de las difracciones de la estructura del paladio cúbica centrada en las caras (fcc). Estas difracciones aparecen en $40,1^\circ$, $46,7^\circ$, $68,1^\circ$, $82,1^\circ$ [179].

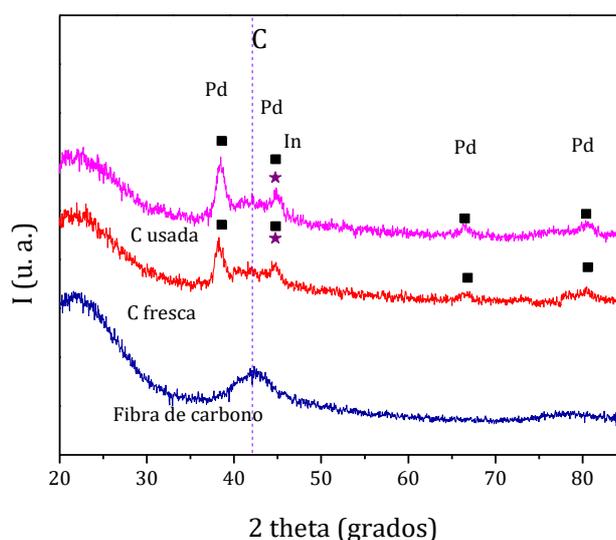


Figura 4. 31. Patrones de DRX de las fibras sin cubrimiento, el catalizador C fresco y usado.

Las señales de difracción del In no aparecen en ninguno de los catalizadores, sin embargo, estos picos no pueden distinguirse claramente porque el pico de Pd de $46,7^\circ$ es más intenso que la señal de In. Esto también puede deberse a la baja carga de In y/o a la alta dispersión de las partículas en la muestra. Los picos característicos de óxido de paladio no se observan en ninguna de las muestras, lo que sugiere que Pd está en la forma reducida a pesar de la exposición al aire.

4.2.2.2 Fibras utilizadas con ácido fórmico como reductor

Finalmente, la Figura 4.32 muestra resultados de XRD en catalizadores frescos y usados.

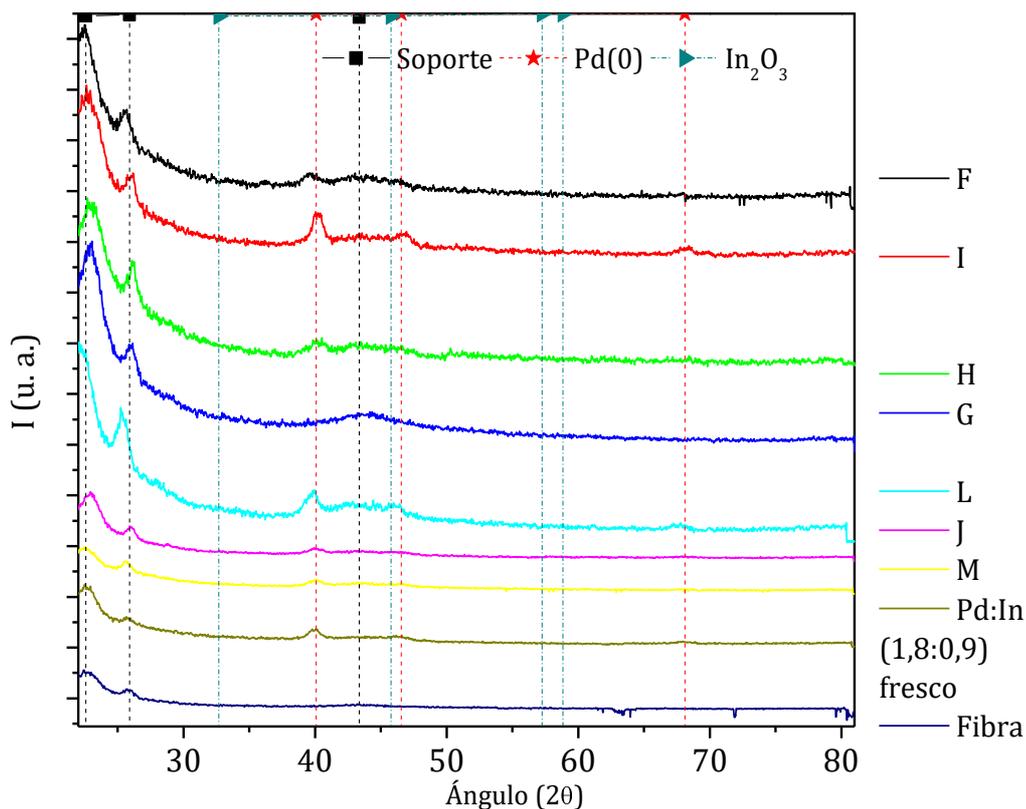


Figura 4. 32. Difractogramas obtenidos por DRX para catalizadores frescos y usados.

La Figura 4.32 muestra los difractogramas correspondientes al soporte (fibra limpia) y a los catalizadores frescos y usados. Todos los catalizadores usados muestran espectros similares. Las principales señales del soporte de carbono se pueden ver en ángulo bajo.

Las señales en los ángulos $22,4^\circ$ y $25,8^\circ$ están relacionadas con la estructura de la fibra de carbono [48]. Por otro lado, dado que la fibra está constituida por un material parcialmente amorfo, se observa un fondo en la región de $20^\circ - 30^\circ$. Si bien no se detectan señales de PdO, se pueden observar difracciones de paladio metálico a $40,1^\circ$, $46,7^\circ$ y $68,1^\circ$ [179].

La señal del paladio metálico a $82,1^\circ$ no aparece, probablemente debido a la baja carga de metal y su alta dispersión. Para todos los catalizadores, las señales de reflexión de indio metálico no se distinguen claramente, ya que el pico de Pd a $46,7^\circ$ es más intenso que la señal de indio.

Después de la reacción, se observó la formación de cúmulos en la superficie de las fibras mediante microscopía SEM, lo que debería favorecer la observación de las reflexiones cristalinas por XRD. Sin embargo, no se detectan señales de In_2O_3 en los ángulos característicos $32,7^\circ$, $45,6^\circ$, $57,2^\circ$ y $58,2^\circ$ [48].

4.2.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

4.2.3.1 Caracterización de las fibras usadas con hidrógeno como reductor

En la Tabla 4.6 se contempla el análisis superficial de las fibras de carbono frescas y usadas en reacción de hidrogenación de nitratos.

Tabla 4. 6. Análisis superficial por XPS de las fibras frescas y usadas.

Catalizadores de Pd-In	Energías de enlace (eV)		(Pd/In)	(Pd/In)
	Pd 3d _{5/2}	In 3d _{5/2}	superficial	Bulk
A fresca	335,7 (63%)	445,39	3,53	9,47
	337,5 (37%)			
A usada	336,0 (74%)	446,51	4,37	9,47
	337,9 (26%)			
B fresca	335,0 (68%)	445,08	0,32	3,54
	337,2 (32%)			
B usada	335,0 (61%)	445,35	0,12	3,54
	336,7 (39%)			
C fresca	335,3 (73%)	443,61	0,20	1,99
	337,2 (28%)			
C usada	334,7 (67%)	445,16	0,13	1,99
	336,4 (33%)			

En la Tabla 4.6 se puede ver que la energía de enlace (EE) para el pico característico Pd 3d_{5/2} no presentó un cambio significativo con respecto a la del Pd metálico (EE de 335,1 a 335,7 eV) [215], y sólo el catalizador C usado mostró energías ligeramente menores que 335 eV, Este valor corresponde a Pd metálico, lo que sugiere que Pd no se oxidó cuando los sólidos fueron expuestos a condiciones ambientales. Teniendo en cuenta que el paladio fue obtenido por deposición autocatalítica y depositado en su forma reducida, este comportamiento es predecible.

La energía de enlace para el pico característico In 3d_{5/2} presenta un desplazamiento con respecto al de In metálico (EE de 443,1 a 444,6 eV) [215] 445,08 eV en la muestra B; 443,61 en

la muestra C y 445,39 eV en la muestra A. Una energía de enlace más alta indica que el metal puede estar parcialmente oxidado y que los cambios pueden estar asociados a la oxidación a In_2O_3 debido al proceso redox de reducción del nitrato.

Puede verse que la relación de superficie Pd/In es aproximadamente diez veces menor que el valor global para los catalizadores B y C, lo que indica que In se deposita selectivamente sobre partículas de Pd durante el procedimiento de deposición autocatalítica. Después de la reacción, esta relación es aún menor para las dos muestras más activas.

4.2.4 Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS)

La técnica de ICP fue utilizada para determinar el porcentaje en peso de fase activa (Pd e In) en cada muestra.

La diferencia entre las síntesis de los catalizadores soportados en fibras para los que fueron soportados en alúmina (descritos en el capítulo 3) está en la temperatura de calcinación. La alúmina se calcina a 500°C, mientras que la fibra se calcina a 350°C.

También se realizó una calcinación de prueba en el soporte de fibra de carbono y a los 500 °C se pierde 98% de su masa inicial. La calcinación a 350°C permite mantener 95% de la masa inicial, por lo que fue la temperatura seleccionada en la síntesis.

En la Tabla 4.7 se muestran los resultados de ICP obtenidos para las fibras sintetizadas por impregnación húmeda, calcinación a 350°C y reducción con hidracina.

Tabla 4. 7. Concentraciones de la fase activa obtenidas por ICP.

Carga nominal Pd (%)	Carga nominal In (%)	Carga real Pd (%)	Carga real In (%)	Impregnación Pd (%)	Impregnación In (%)
1	0,25	0,5	0,2	50	80
2,5	-	1,2	-	48	-
5	-	3,1	-	62	-

Se puede observar en la Tabla 4.7 que, al utilizar la impregnación como técnica de síntesis de la fibra, el promedio del Pd que se adhiere es 50%. Mientras que al usar el soporte de alúmina el porcentaje que se adhiere es aproximadamente 100%, con la fibra eso no ocurre.

Si bien la temperatura de calcinación puede haber sido uno de los motivos para la menor carga de Pd obtenida, eso no pasa con el In. El porcentaje de impregnación del In fue del 80%,

por lo que se puede decir que interfiere en la adherencia de la fase activa al soporte en menor proporción.

4.2.5 Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X (EDX o FRX)

La técnica de fluorescencia de Rayos X fue utilizada para conocer la concentración de cada elemento en el bulk de los catalizadores. Se utilizaron dos equipamientos, uno Modelo EDX-720, marca Shimadzu, y el otro EDXRF TermoFisher Scientific, modelo XL3t GOLDD+.

Tabla 4. 8. Concentraciones elementales en las relaciones *bulk*, obtenidas por FRX.

Muestra	Pd (\pmd. s).	In (\pmd. s).	Pd/In nominal	Pd/In
Pd 1,8% In 0,18%	89,9 \pm 5,44	10,1 \pm 6,97	10	8,9
Pd 1,8% In 0,45%	77,8 \pm 3,17	22,2 \pm 4,53	4	3,5
Pd 1,8% In 0,9%	65,8 \pm 1,93	32,7 \pm 3,20	2	2,0
Pd 1,8% In 0,9% S1*	12,3 \pm 0,26	4,2 \pm 0,16	2	2,9
Pd 1,8% In 0,9% S2*	39,8 \pm 0,37	17,1 \pm 0,37	2	2,3
Pd 1,8% In 0,9% S3*	8,7 \pm 0,13	2,6 \pm 0,08	2	3,3
Reacción F*	13,9 \pm 0,31	5,2 \pm 0,19	2	2,7
Reacción I*	26,6 \pm 0,81	11,6 \pm 0,45	2	2,3
Reacción H*	32,1 \pm 0,94	9,3 \pm 0,39	2	3,5
Reacción G*	14,9 \pm 0,62	2,2 \pm 0,28	10	6,8

*Análisis realizadas con equipo EDXRF TermoFisher Scientific, modelo XL3t GOLDD+. d. s. : desviación standard.

En la Tabla 4.8 se puede verificar que la relación *bulk* obtenida por FRX para el catalizador fresco 1,8% In 0,9% evaluado en diferentes síntesis no es igual en toda su extensión.

Las tres primeras muestras exhiben el porcentaje relativo de los dos metales, siendo su sumatoria 100%. Por otra parte, los análisis hechos con el equipo EDXRF, consideran todos los elementos detectados, y por eso la sumatoria de Pd + In no muestra 100%.

Las muestras de fibras Pd 1,8% In 0,9% S1, S2 y S3 corresponden al mismo catalizador, cuando se hicieron repeticiones de la misma síntesis. Se puede observar que hay variabilidad en los resultados, que pueden ser debido a las mediciones en diferentes puntos de la fibra.

La relación *bulk* es levemente superior a la relación obtenida por ICP en 3 de las muestras del catalizador fresco (S1, S2, S3).

Se puede observar que el Catalizador de proporción molar Pd: In igual a 10:1, contiene una relación Pd/In *bulk* menor que la nominal. Lo mismo ocurre con la muestra usada (Reacción G).

4.2.6 Oxidación en Temperatura Programada (TPO)

La Figura 4.32 exhibe los perfiles de TPO del catalizador Pd 1,8% In 0,9% fresco y los usados en reacción.

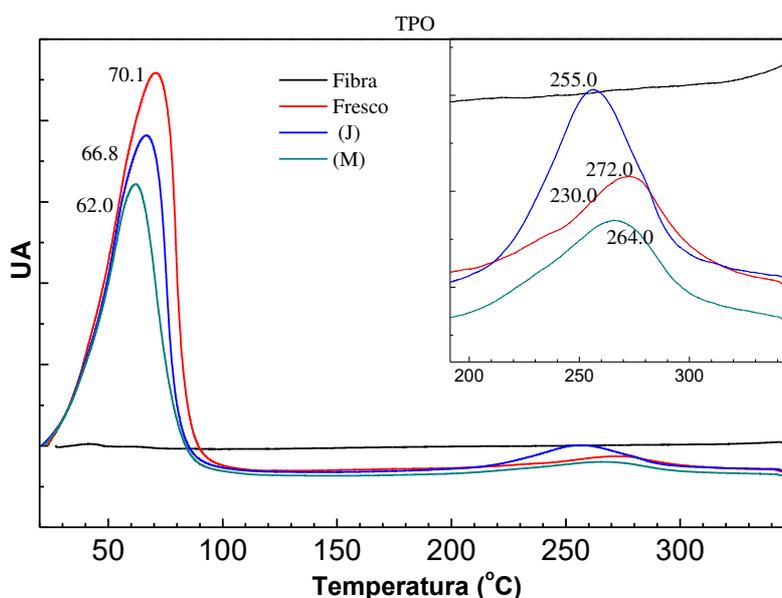


Figura 4. 33. Perfiles de TPO obtenidos con los catalizadores frescos y usados en reacción.

La Figura 4.33 muestra los TPO obtenidos para las fibras frescas (Fibra) y para las fibras que contienen Pd e In, donde “Fresco” es el catalizador Pd 1,8% In 0,9% fresco, J es la fibra utilizada en la reacción que produjo la mejor conversión (en el grupo de conversiones comparables) y M es la reacción que produjo la conversión más pobre. En comparación, los tres TPO obtenidos para los catalizadores muestran regiones de oxidación muy similares. El catalizador fresco muestra el área más grande para la oxidación de especies de Pd (temperaturas de alrededor de 30 a 100 °C), y esta área disminuye para los catalizadores usados (J) y es la más

baja para el catalizador que produjo la conversión menor (M). Esto está en línea con la idea de que un catalizador sufra un proceso de oxidación más rápido que el otro. La segunda región de picos de oxidación probablemente corresponde a aquellas partículas oxidadas más difíciles, y aquí hay una clara diferencia entre ambos catalizadores. El que tiene una mejor actividad muestra una banda más alta en la región con oxidación a temperatura más pequeña. Esto sugiere que el catalizador puede oxidarse y reducirse más fácilmente que el otro, lo que podría ser la explicación de las diferentes actividades observadas.

4.2.7 Reducción en Temperatura Programada (TPR)

A continuación, se muestran los resultados de TPR de catalizadores nuevos y usados (Figura 4.34) del catalizador Pd 1,8% In 0,9% fresco y usado en reacción.

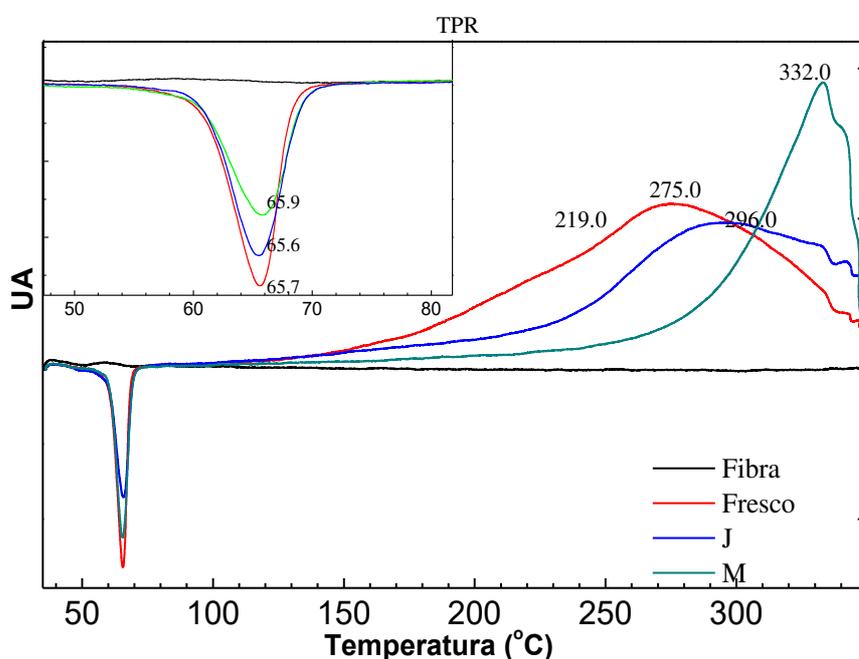


Figura 4. 34. TPR de la fibra sola, catalizador Pd 1,8% In 0,9 fresco, y catalizadores usados en reacción.

El TPR se llevó a cabo con la misma muestra después del análisis de TPO. Como se oxidaron en la misma extensión, se esperaba que presentasen respuestas similares a la reducción. Pero, nuevamente, claramente quien muestra la peor actividad M tiene la reducción más difícil. De hecho, su temperatura de reducción se produce a una temperatura más altas que el otro catalizador utilizado en la reacción. Esto es consistente con la imposibilidad de volver a regenerar fácilmente los sitios activos para continuar con la reacción de reducción.

4.2.8 Quimisorción dinámica de H₂

La Tabla 4.9 presenta los resultados de la dispersión del catalizador, obtenida por quimisorción dinámica de H₂, de catalizadores frescos y usados en reacción.

Tabla 4. 9. Valores de dispersión de Pd para catalizadores nuevos y usados obtenidos por Quimisorción dinámica de H₂.

Muestra	Dispersión
Pd 1.80% In 0.90%	60,0
Reacción J	38,7
Reacción M	14,1

Como se esperaba, las fibras exhiben una alta dispersión. La deposición autocatalítica promueve partículas mejor distribuidas en la superficie del sustrato. La dispersión disminuye drásticamente (pérdida de dispersión del 75%) en el peor resultado de conversión (reacción M). En el caso de la reacción J, la caída en la dispersión es de alrededor del 35%, señalando cambios en la superficie después del contacto con el medio de reacción, pero estos son menos drásticos en comparación con la reacción M.

4.3 Caracterización de las fibras sintetizadas por impregnación húmeda

En la Figura 4.35 están expuestas las imágenes de SEM obtenidas del catalizador de carga nominal Pd 1%, In 0,25%, sintetizado por impregnación húmeda. Se puede observar en la figura 4.34 que en la fibra calcinada no se observan partículas o aglomeraciones.

En el punto marcado en (a) se observa una relación Pd:In igual a 4:1, de acuerdo a la proporción bulk deseada. También se detectan las señales del soporte (C y O) y del Cl, que proviene de los precursores utilizados en la impregnación.

En el punto (b) de la Figura 4.35, ubicado arriba de un conglomerado, se encuentra una proporción Pd: In igual a 2: 1, por lo que representa una superficie enriquecida en In. A su vez, en la Figura 4.35 (c) se muestran las diferentes proporciones de fase activa encontradas en un corte efectuado en la fibra. En el punto (1) es posible visualizar el borde de la fibra con una proporción de fase activa Pd:In igual a 11:3, rica en fase activa con relación al total detectado. En los puntos (2), (3) y (4) ubicados más al interior de la fibra, la cantidad de fase activa disminuye considerablemente, si comparado al punto (1)

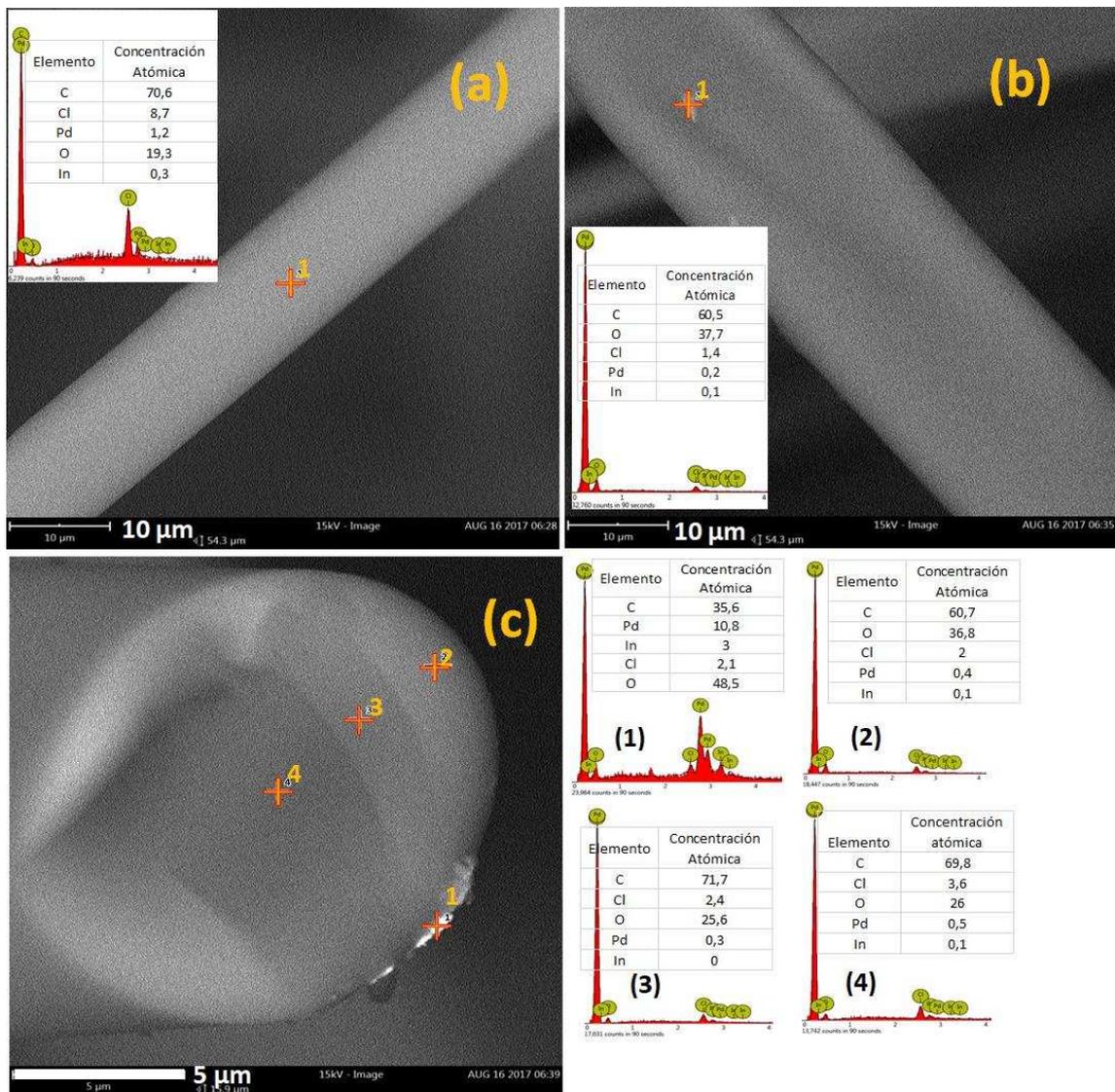


Figura 4. 35 Imágenes SEM y EDS del catalizador de Pd, In sintetizado por impregnación húmeda. Fibra calcinada a 350 C. (a) EDS de una fibra; (b) EDS de otra fibra; (c) varios puntos de una misma fibra.

En la Figura 4.36 se puede observar la morfología del catalizador después de la etapa de reducción en la síntesis.

En la Figura 4.36 se observa claramente puntos claros y oscuros en la fibra, en donde los más claros representan elementos de mayor masa atómica que la parte oscura (soporte, compuesto principalmente de C y O).

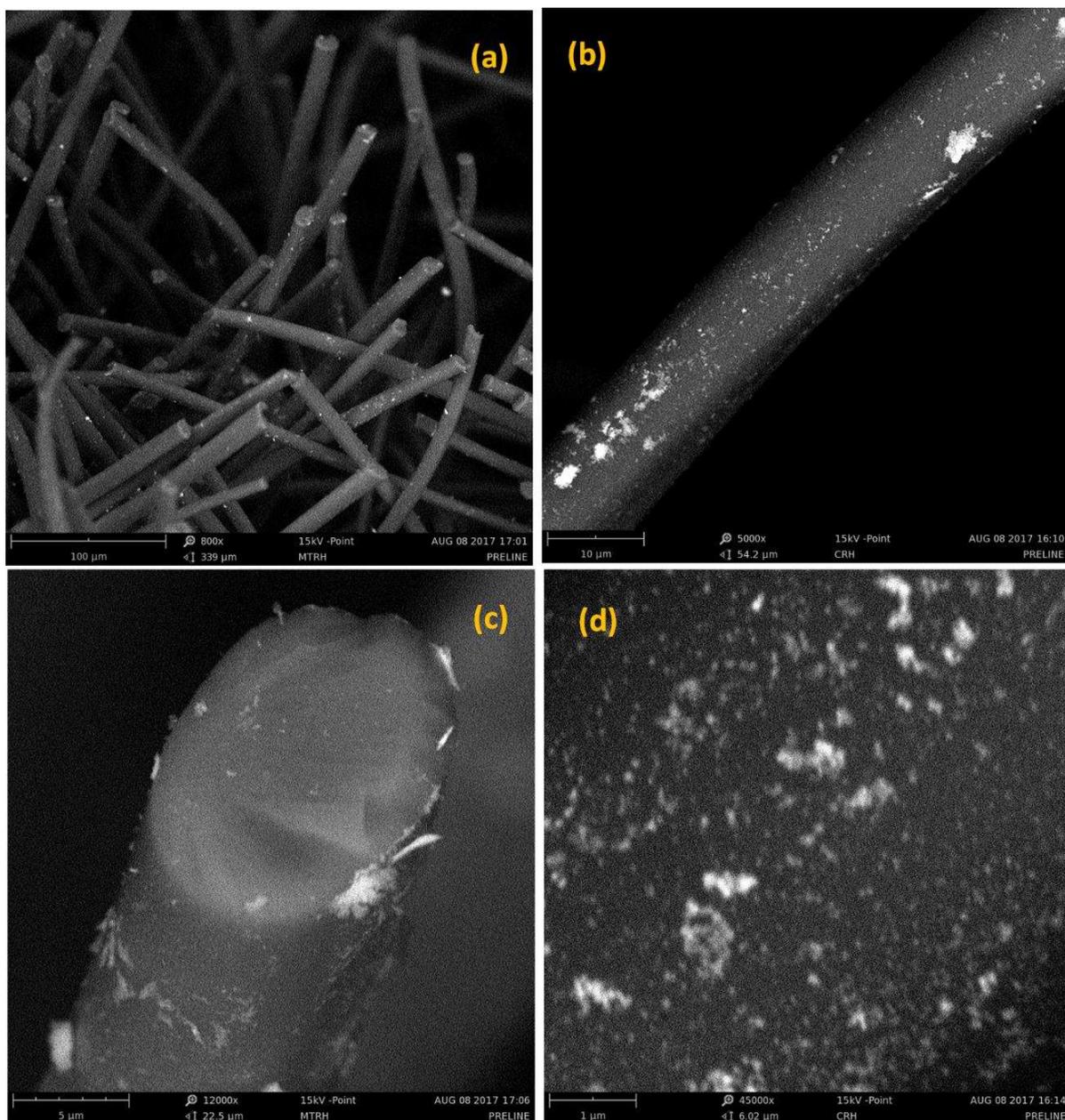


Figura 4. 36 Imágenes de SEM del catalizador sintetizado por impregnación húmeda. (a) aspecto general de las fibras en la magnificación de 600 x, después de la reducción catalítica en la etapa de síntesis. (b) detalle de una fibra, magnificación 5000 x. (c) detalle para el corte de una fibra, magnificación 12000 x (d) amplificación de la fibra mostrada en "b", magnificación 45000 x.

En Fig. 4.36(c) se puede observar que una pequeña cantidad de los metales migra para el interior de la fibra durante la síntesis. Esa información es de suma importancia pues tiene influencia en la reacción catalítica. Si una parte de la fase activa queda en el interior de los poros de las fibras, diferentes agentes reductores accederán a esas partículas en velocidades distintas. En ese sentido se podría pensar que el aporte de H₂ directamente en el medio tendría una ventaja si comparamos con el ácido fórmico, que es una molécula de mayor tamaño.

Se puede observar en 4.36(d) que la morfología se compone de partículas menores de aproximadamente 20 nm y aglomerados de mayor tamaño, entre 100-700 nm.

En la Figura 4.37 están mostrados 4 puntos distintos de la fibra en donde se realizó el barrido elemental de la fibra Pd:In (0,5:0,2) % p/p.

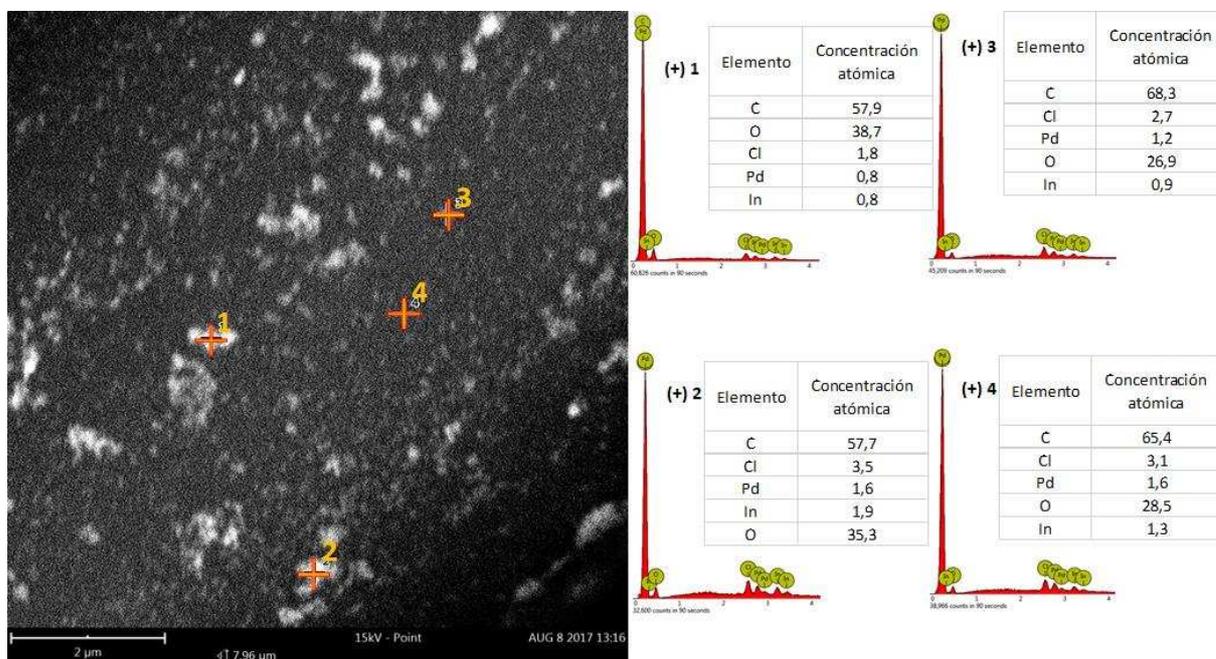


Figura 4. 37. EDS en diferentes puntos del catalizador fresco de carga Pd:In (0,5:0,2) %p/p.

En la Figura 4.37 se puede observar la presencia de la fase activa en los cuatro puntos elegidos, así como señales del soporte y de los precursores empleados en la síntesis. Los puntos seleccionados incluyen partes claras, que corresponden a aglomerados de partículas metálicas y partes oscuras. En todos los puntos se observa la proporción molar de Pd: In de aproximadamente 1:1 es decir que en esos puntos la superficie está enriquecida en indio, con relación a la proporción bulk (Pd: In igual a 2:1).

En la Figura 4.38 se puede observar en detalle un corte realizado en una de las fibras, con el objetivo de averiguar si las partículas de fase activa también se encuentran en el interior del soporte.

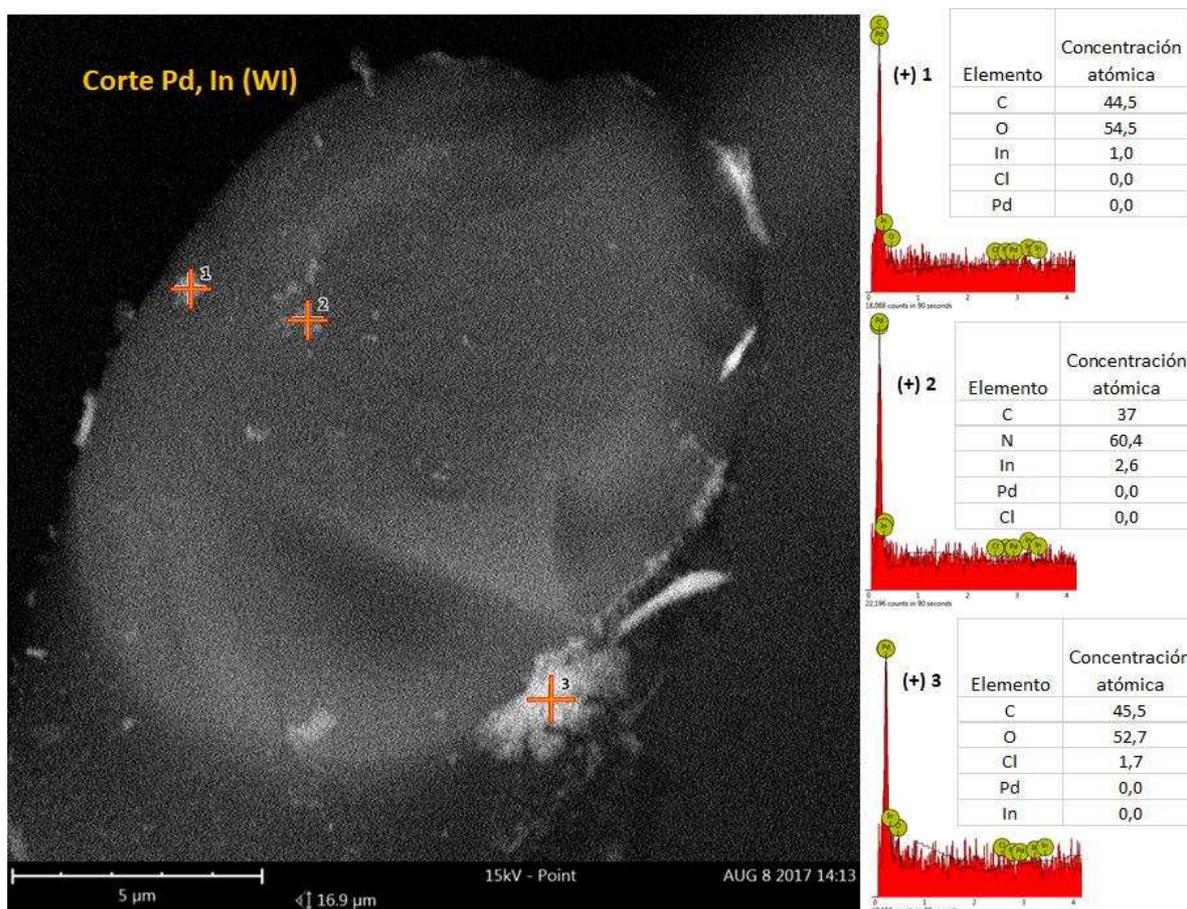


Figura 4. 38. EDS del corte de la fibra Pd: In (0,5:0,2) % p/p sintetizada por impregnación húmeda.

En los puntos 1 y 2 de la Figura 4.38 se puede observar la ausencia de Pd. Por otra parte, en el punto 3, no se detectó la fase activa, lo que indica que la mancha clara corresponde a alguna sal cristalizada proveniente de los precursores. De estos, se detectan el Cl y el N.

A la continuación, se exhibe el mapeo lineal realizado sobre el corte de otra fibra del mismo catalizador. A primera vista, se observa que la fibra contiene mayor carga de partículas. Como dicho anteriormente, por SEM se ha constatado que no hay una completa uniformidad en la deposición catalítica, considerando aquí, las técnicas de síntesis empleadas.

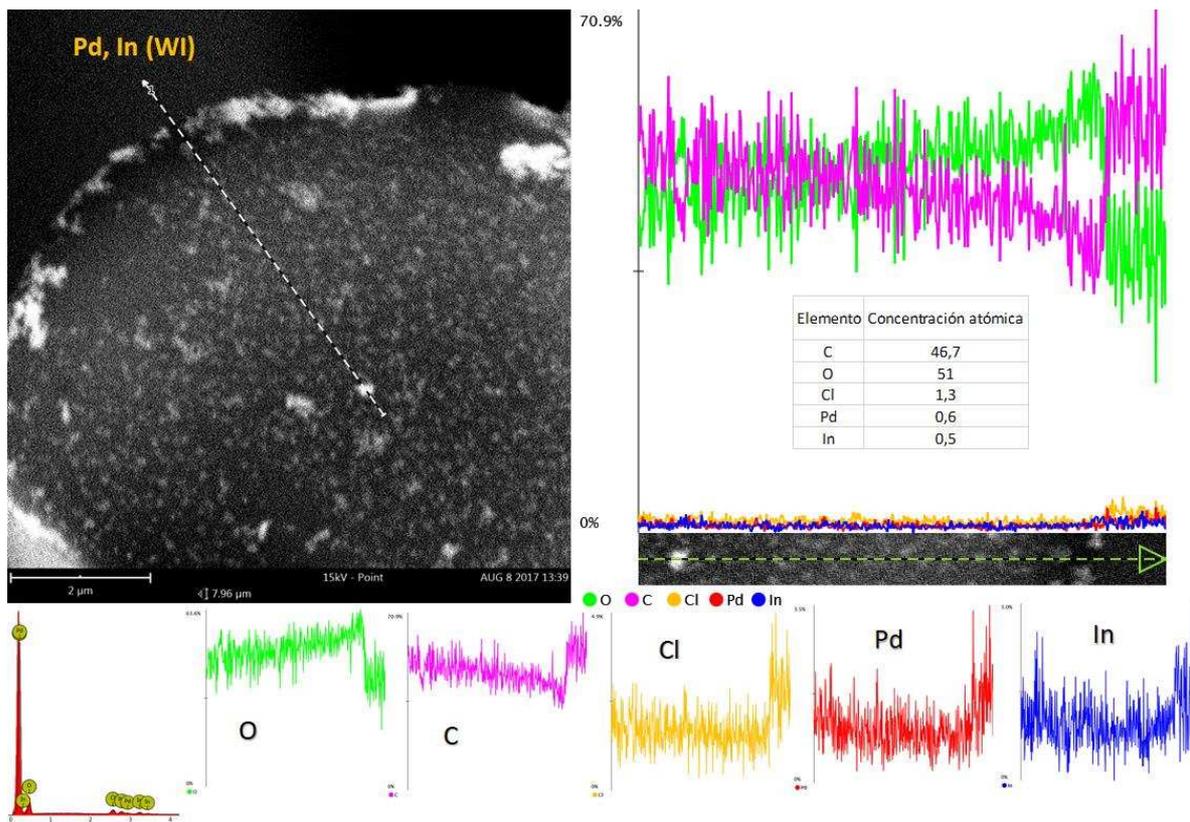


Figura 4. 39. Mapeo lineal elemental del corte de una fibra, compuesta por “Pd 1%, In 0,5%”.

En la Figura 4.39 se puede observar que las señales principales corresponden a los elementos del soporte (C y O). Sin embargo, también se observa que el punto que contiene un cluster, en donde pasa el barrido, expone un aumento en la concentración de Pd e In. Lo que indica que esos metales componen la superficie en ese punto.

4.4 Conclusiones parciales

Las fibras recubiertas con Pd e In fueron preparadas, caracterizadas y aplicadas en la reducción catalítica de nitrato. Se emplearon dos diferentes técnicas de síntesis, la deposición autocatalítica secuencial y la impregnación húmeda.

Las fibras sintetizadas por deposición autocatalítica fueron activas para la reducción de nitratos en medio acuoso utilizando el hidrógeno como agente reductor. El aumento del contenido de In en el catalizador mejoró la actividad catalítica. Las selectividades hacia el N_2 son mejores que las obtenidas en la literatura con la misma fase activa.

Al utilizar el ácido fórmico como agente reductor, se logró mejorar la selectividad hacia N_2 considerablemente, a valores próximos de los 100%. Sin embargo, hubo caída en la actividad catalítica cuando se compara con el uso del hidrógeno como agente reductor.

El mecanismo propuesto, es decir, la reducción de nitrato usando ácido fórmico, consta de dos etapas: en primer lugar, la reducción de nitrato se produce debido al hidrógeno generado a través de moléculas de formiato en la superficie del catalizador; en segundo lugar, por el hidrógeno generado por la descomposición del ácido fórmico en ausencia de hidrógeno producido en la primera etapa.

La estructura del catalizador cambia después de la reacción en todos los casos. En general se observa un aumento del tamaño de partícula. Los cambios en la superficie catalítica fueron determinados por XPS. Por medio de esa técnica se puede observar un enriquecimiento de la superficie en In en las reacciones que utilizaron el hidrógeno como agente reductor directo.

Las fibras sintetizadas por impregnación húmeda presentaron menor carga metálica que la carga nominal esperada. Sorprendentemente, al utilizar el ácido fórmico como fuente de H_2 in situ, el catalizador bimetálico sintetizado por esta técnica logró una actividad catalítica comparable a del catalizador de misma proporción de fase activa sintetizado por deposición autocatalítica

En la reducción de nitritos (100 N ppm), utilizando el ácido fórmico como agente reductor, se evaluaron fibras monometálicas de Pd y bimetálicas de Pd:In sintetizadas por impregnación húmeda. En las condiciones evaluadas, se observó la conversión total de nitritos con el bimetálico Pd:In (0,5:0,2)% p/p. El catalizador con 1,2% Pd convirtió 97,8% del nitrito y el catalizador de Pd 3,1% convirtió 98,1% del nitrito. Parte del nitrito se convirtió en nitrato durante la reacción. Esa particularidad, exigiría que el nitrato vuelva a ser tratado en una etapa posterior, en el caso que el uso atribuido al agua sea para consumo humano. Eso podría realizarse con el mismo catalizador bimetálico.

Del análisis de los resultados surgen las siguientes preguntas, cuyas respuestas escapan al alcance de este trabajo de tesis: porqué cuando se utiliza ácido fórmico como agente reductor la conversión de los nitratos se detiene en valores relativamente bajos de conversión luego de un cierto tiempo de reacción y no sucede lo mismo con los nitritos? Porqué parte de los nitritos se convierte en nitratos en un medio reductor?

Capítulo 5. Degradación del ácido fórmico por Procesos oxidativos avanzados

En ese capítulo se describirá la degradación del ácido fórmico utilizando diferentes procesos avanzados de oxidación. En primer lugar, se presenta un estudio de una solución de ácido fórmico, y en seguida, se presenta una evaluación de esa solución de ácido fórmico en presencia de nitrato.

5.1 Oxidación del ácido fórmico

En ese inciso se presentan los resultados de la utilización de 4 procesos avanzados de oxidación para la oxidación del ácido fórmico: Fotólisis directa (FD), Fotocatálisis Heterogénea (FH), Oxidación Electroquímica (OE) y Fotoelectrooxidación (FEO).

Los procesos se utilizaron para oxidar el ácido fórmico. Las concentraciones utilizadas fueron AF 18 mmol/L. El pH se midió durante los experimentos, y se obtuvo valores entre 2,7 a 3,2 en todos los procesos. Se utilizó el sulfato de sodio como electrolito soporte, en la concentración de 1g/L, en todos los experimentos.

El segundo estudio consiste en evaluar los 4 procesos para la misma solución de ácido fórmico, con el electrólito soporte y en presencia de una solución de nitrato, en concentración de 100 ppm de N-NO_3^- .

En los ensayos de FD y FH se utilizó una lámpara de 250W, que emite radiación en 254 nm, es decir, en la región UVC-.

En todos los ensayos electroquímicos de esta tesis, se utilizó el potencial constante de 5V. Con respecto al ánodo de trabajo, los ADE® son electrodos de óxidos metálicos depositados sobre un sustrato metálico. Entre los sustratos metálicos más utilizados en la fabricación de los ADE®, se puede nombrar el titanio. Uno de los óxidos activos más conocidos es el RuO_2 , de estructura rutilo.

De acuerdo a Silva (2013) [219], ese ánodo tiene propiedades electroquímicas selectiva y la capacidad para aumentar la estabilidad del material de base y también se considera un electrocatalizador activo para la reacción de evolución de oxígeno y alta actividad presente, ser

eléctricamente inerte, tener equilibrio ideal entre la conductividad de protones y la electrónica. En conjunto con el Ti forma un óxido mixto del tipo $Ti / Ti (1-x) Ru_xO_2$ ($0 \leq x \leq 1$), siendo que con la composición entre 0-70% de Ti, la resistividad del $Ti / Ti (1-x) Ru_xO_2$ no se modifica. Este tipo de ánodo presenta alta resistencia mecánica, elevada área superficial y larga vida útil. Además, estos óxidos presentan como característica una morfología homogénea, con una gran área activa.

5.1.1 Caracterización

En primer lugar, es importante mencionar que la concentración de ácido fórmico en las soluciones de trabajo fue evaluada por espectrometría UV-VIS. Se realizó una calibración utilizando soluciones de ácido fórmico con diferentes concentraciones. El pico de absorción característico del ácido fórmico está expuesto en la Figura 5.1

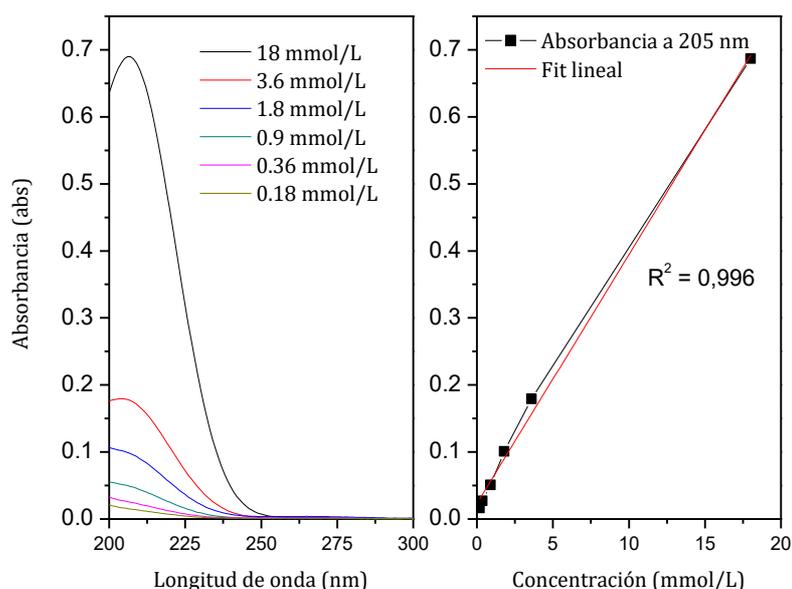


Figura 5. 1. Absorbancias del ácido fórmico versus longitud de onda, medida por espectrometría UV-VIS.

En la Figura 5.1 se puede observar un pico a 205 nm, que corresponde al pico característico del ácido fórmico.

La siguiente caracterización de la solución fue por voltametría cíclica (VC). El experimento está bien descrito en el capítulo 2. En la Figura 5.2 se exponen las curvas características de densidad de corriente versus potencial aplicado de la solución de ácido

fórmico y de una solución con ácido fórmico más la solución de sulfato de sodio, debido a que, en todos los experimentos realizados en ese capítulo, se utilizó esta solución para mejorar la conductividad del medio. Se puede ver que la adición del electrolito de soporte aumenta la densidad de corriente, considerando un mismo valor de potencial.

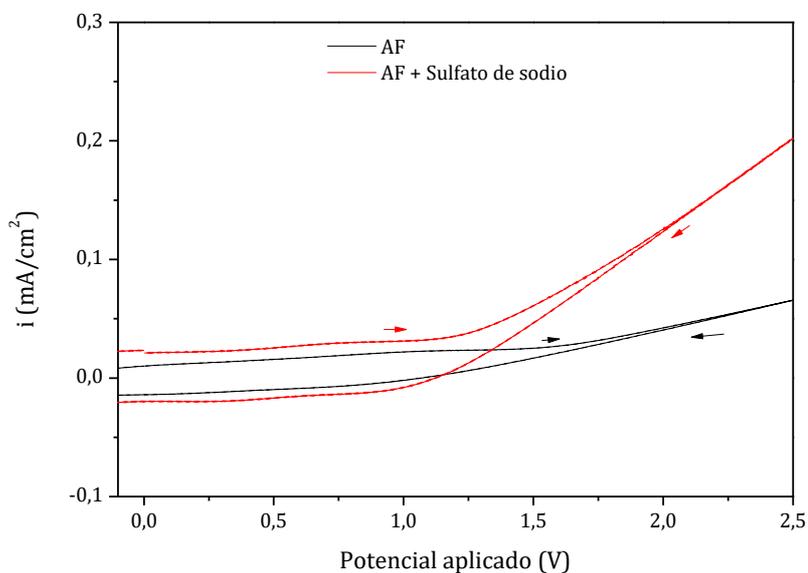


Figura 5. 2. Densidad de corriente versus potencial. Solución de ácido fórmico 0,8 g/L; Solución de sulfato de sodio 1 g/L .

En la Figura 5.2 solo se evalúa el comportamiento la parte anódica, es decir, la zona de Potencial entre 0,0 y 2,5 V pues queremos saber el camino por el cual ocurre la oxidación. A través de la observación de la curva VC se puede determinar cuál es el tipo de oxidación (directa o indirecta) que ocurre cuando la solución de ácido fórmico está en contacto con el ánodo en un dado valor de potencial.

La ausencia de picos de densidad de corriente en el sentido anódico indica que el tipo de oxidación que ocurre no es directo. Entonces, el mecanismo por el cual se da la oxidación es mediado, que sucede cuando el compuesto se oxida por los radicales $\text{HO}\cdot$ formados, o $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en el caso en que hay sulfato en la solución [157, 165].

A seguir se exponen los resultados de los diferentes procesos por el cual se evaluó la eliminación del ácido fórmico.

Para determinar la eliminación del AF, se evaluó su degradación por espectrometría UV-VIS. A su vez, con el análisis de carbono orgánico total, fue posible determinar la cantidad de carbono que se ha convertido en CO_2 y agua, es decir, la cantidad que se ha mineralizado.

5.1.2 Fotólisis directa

A continuación, en la Figura 5.3 se exponen los resultados de absorbancia versus longitud de onda en diferentes tiempos de tratamiento, empleando la fotólisis directa del ácido fórmico. Es importante mencionar que aún que la fotólisis directa no sea un método de oxidación avanzado, se evaluó el uso de este proceso.

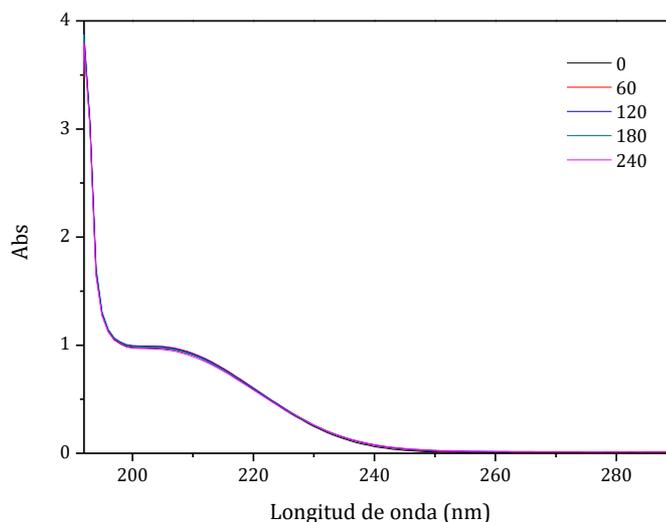


Figura 5. 3. Absorbancia versus longitud de onda en diferentes tiempos de tratamiento. Degradación del ácido fórmico por fotólisis directa.

Se puede observar en la Figura 5.3 que el espectro del tiempo cero es similar al espectro obtenido después de 240 minutos de tratamiento con iluminación UV. En ausencia de un fotocatalizador, la concentración de AF no cambia, lo que demuestra que la degradación del ácido fórmico no se produjo en nuestras condiciones experimentales. Este resultado es esperado, una vez, que la absorbancia de radiación del AF se da en 205 nm, y la longitud de onda empleada en este experimento es de 254 nm, o sea, es una radiación diferente de la que podría oxidar el AF para generar reacción química correspondiente a su degradación. El AF se podría degradarse en estas condiciones si la lámpara empleada transmitiera la energía a 205 nm.

Ese resultado está reportado por Dey et al (2009) [170] que relata que la fotodescomposición/fotodegradación de HCOOH/HCOO⁻ debida a la luz (luz de 350 nm) en ausencia de TiO₂ es cero. Además observan que la absorción del ácido fórmico por encima de 300 nm es despreciable.

La fotodisociación del ácido fórmico fue estudiada por Adams y Hart (1962) [220]. Con el fin de investigar más completamente la idea de excitación directa del ácido fórmico y su conversión en monóxido de carbono (CO), ellos realizaron un estudio comparativo de la radiólisis y fotólisis de rayos- γ de soluciones de ácido fórmico usando luz con longitudes de onda de 185 y 254 nm. La fotólisis del ácido fórmico resultó en sus productos de degradación cuando en el medio se utilizó mezclas con soluciones de oxígeno, peróxido de hidrógeno, formaldehído y yoduro. En ausencia de cualquier aditivo, la concentración de ácido fórmico fue igual a la inicial, usando la irradiación 254nm, la misma del presente trabajo. Sin embargo, los autores no exponen cual fue el tiempo de evaluación del experimento, aunque ellos plantearon mecanismos en los cuales se da la formación del CO o CO₂ como subproductos de la fotólisis del AF.

A seguir, en la Figura 5.4 se exhiben los resultados de COT obtenidos en los diferentes tiempos de tratamiento por FD.

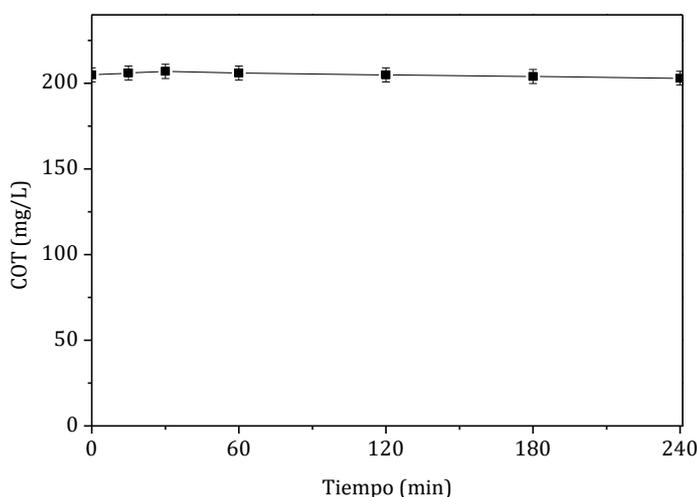


Figura 5. 4. Concentración de Carbono Orgánico total versus tiempo de tratamiento. Mineralización del AF por Fotocatálisis heterogénea.

Se puede observar en la Figura 5.4 que la concentración de carbono en la solución se mantiene igual durante el tiempo de tratamiento. Ese resultado apenas confirma lo que ya fue observado en la Figura 5.3. Ese comportamiento está relatado en la literatura, como ya fue comentado en el capítulo 1, que el ácido fórmico no se degrada por la fotólisis, aunque sea capaz de acelerar la degradación de otros contaminantes orgánicos que se encuentren en el medio [221]. Hamandi et al. (2017) [159] también encontraron que la fotólisis directa del ácido fórmico es despreciable bajo irradiación UV en las condiciones evaluadas.

5.1.3 Fotocatálisis heterogénea

En la Figura 5.5 se muestran los resultados de absorbancia versus longitud de onda en diferentes tiempos de tratamiento con fotocátalisis heterogénea.

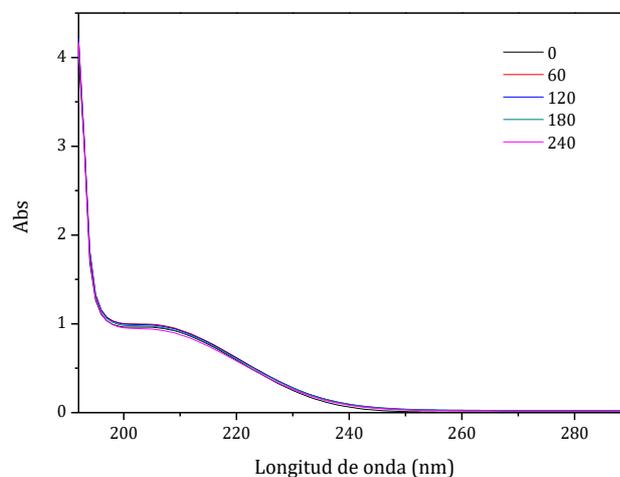


Figura 5. 5. Absorbancia versus longitud de onda en diferentes tiempos de tratamiento de la solución de ácido fórmico por fotocátalisis heterogénea.

Se puede observar en la Figura 5.5 que los espectros a tiempo cero y tiempo 240 minutos son muy similares, lo que lleva a concluir que, con la fotocátalisis heterogénea, tampoco se obtiene degradación de la solución de AF.

El mismo comportamiento se observó en el estudio de Gazsi et al. (2013) [160]. En dicho estudio se utilizó TiO_2 dopado con N y promovido por Au para la producción de hidrógeno a partir del ácido fórmico. Ellos constataron que el AF no se descompone solo en la presencia de TiO_2 puro a 300 K y que la iluminación induce una reacción lenta en esa temperatura. En ese sentido, ellos describen la disminución de la band-gap con el dopaje aniónico del TiO_2 con nanopartículas de Au., tornando posible la ocurrencia de reacciones hasta mismo en luz visible. Silva (2013) [219]. También afirma que el aumento de la actividad fotocatalítica de ánodo TiO_2 puede alcanzarse a través de la disminución de su intervalo de band-gap. La disminución del gap puede ser alcanzada a través del uso de dopantes aniónicos y catiónicos.

El fotocatalizador en presencia de la luz activa genera pares de electrón-hole en su superficie, que provocan la aparición de reacciones redox de las especies adsorbidas. De acuerdo a Parrino et al. (2014) [222] este método se ha utilizado con éxito para el tratamiento de aguas residuales y es adecuado para realizar la degradación completa de contaminantes orgánicos e inorgánicos, la reducción de iones metálicos y la inactivación de muchas bacterias. Sin embargo,

en el presente estudio, el proceso logró descomponer apenas 10% de la concentración inicial de ácido fórmico.

A continuación, en la Figura 5.6 se puede ver los resultados de COT versus tiempo de tratamiento por FH.

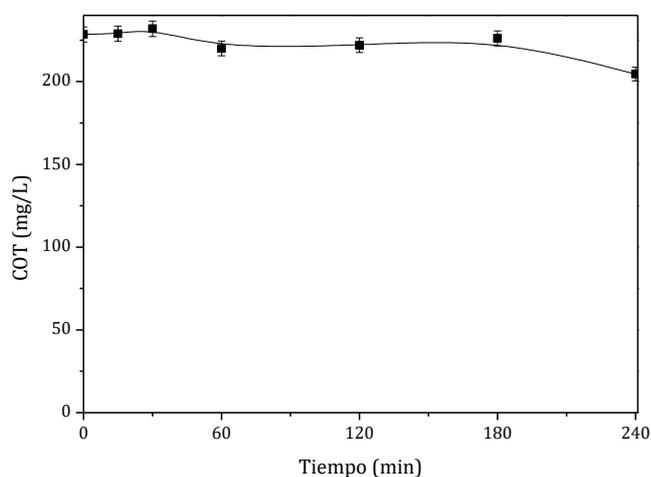


Figura 5. 6. Concentración de COT versus tiempo de tratamiento por fotocatalisis heterogénea.

Se puede observar en la Figura 5.6 que a los 240 minutos de tratamiento aproximadamente 10% del carbono fue consumido con relación a su concentración inicial. Se puede inferir que la presencia de los electrodos permitió la generación de radicales libres. Estos, a su vez, son los responsables por la degradación del AF.

Parrino et al (2014) [222] estudiaron la FH en presencia de ozono en la degradación de formiatos y ácido fórmico ya que son moléculas pequeñas cuya ruta de degradación es simple, de modo que es posible un análisis más directo de los fenómenos fundamentales que tienen lugar en el sistema. Ellos usaron concentraciones iniciales de AF de 0,1 y 1 mM, es decir, mucho menores que la concentración del presente estudio (18 mM). Ellos concluyeron que el ozono disuelto es capaz de oxidar el ion formiato y el ácido fórmico. Además, ellos determinaron que el proceso integrado es particularmente eficaz para la eliminación de contaminantes de agua ya que la velocidad de oxidación del compuesto orgánico aumenta sustancialmente con respecto a la suma de las velocidades que se pueden obtener con los dos procesos que actúan en serie. Los resultados obtenidos en las condiciones estudiadas fueron menos eficaces que los resultados de Parrino et. al. (2014). A los 240 minutos, ellos lograron el consumo de aproximadamente 15% de la concentración inicial de formiato. La conversión total de formiato se logró después de 33h

de tratamiento, sin embargo, los autores no relataron datos de la misma reacción utilizando el ácido fórmico en lugar del formiato.

Zhang et al. (2015) evaluaron la degradación fotocatalítica selectiva del ácido fórmico sobre nanofibras de TiO_2 decoradas con nanopartículas de AuPd hacia la producción de hidrógeno de alto rendimiento [223]. Ellos utilizaron una solución de ácido fórmico 2,7 M para evaluar la producción de hidrógeno, en un reactor de cuarzo de capacidad volumétrica de 40 mL y utilizaron 10 mL de medio de reacción. El TiO_2 solo no fue capaz de degradar eficientemente el HCOOH en las condiciones estudiadas pasadas 4h de evaluación. La tasa de producción de H_2 fue de 4 $\mu\text{mol/h}$. Por otra parte, al usar solo 5 mg de las nanofibras AuPd/ TiO_2 que contienen 0,75% de Au y 0,25% de Pd, ellos alcanzaron una tasa de generación de H_2 óptima de 88,5 $\mu\text{mol/h}$, con un rendimiento cuántico aparente de 365 nm de 15,6%, que es más alto que la de las nanofibras Pd/ TiO_2 y Au/ TiO_2 por un factor de 1,6 y 4,5, respectivamente. La eficiente descomposición fotocatalítica del ácido fórmico para la generación de H_2 podría atribuirse al efecto de sumidero de electrones más fuerte de las nanopartículas de la aleación AuPd, la alta selectividad del Pd para la deshidrogenación de ácido fórmico y el efecto de resonancia de plasmón superficial de Au. Más importante aún, ellos demostraron que los procesos fotocatalíticos permiten la reactivación de las nanopartículas de AuPd que fueron envenenadas por CO durante la descomposición térmica del ácido fórmico. Como tal, las nanofibras de AuPd/ TiO_2 presentadas son materiales prometedores para la regeneración de H_2 en condiciones suaves a partir de un almacenador de hidrógeno.

A continuación, Hamandi et al., (2017) [159] estudiaron el sinergismo entre las fases anatasa y rutila del TiO_2 en la degradación fotocatalítica del ácido fórmico. La mejor actividad fotocatalítica se obtuvo el catalizador compuesto por la proporción de las fases de 88% de anatasa y el 12% de rutila en las condiciones estudiadas.

Los estudios de fotólisis sobre ácido fórmico (HCOOH) e ion formiato (HCOO^-) en presencia de TiO_2 , como fotocatalizador, en suspensión en agua se llevaron a cabo por separado utilizando luz ultravioleta de 350 nm. Los productos, tales como H_2 , CO, CO_2 y CH_4 , generados durante los experimentos se controlaron variando el ambiente, el tiempo de exposición a la luz y la concentración de HCOOH / HCOO^- [170]. Los autores describen las reacciones globales redox fotocatalíticas sobre TiO_2 como se entiende se presentan a continuación, donde el radical $\text{HO}\cdot$ (oxidante fuerte) y e^- (reductor fuerte) son las especies reactivas generadas durante la fotólisis de ácido fórmico o formiato en presencia del TiO_2 en medio acuoso. En un entorno ácido, los electrones fotogenerados se convierten en átomos de H, que generan diferentes productos, como

H₂, H₂O₂, etc., después de la reacción posterior con los solutos disponibles en los sistemas. Mediante el uso del eliminador apropiado de HO• / h⁺ o e⁻, se puede estudiar el sistema que contiene TiO₂ para usarlo como condiciones de reacción de reducción u oxidación.

Dey et al concluyen que, en sistemas aireados, los rendimientos de CO fueron más altos en contraste con los sistemas desoxigenados (purgados con aire) operando en condiciones idénticas. Ellos plantean que la formación de CO tiene lugar durante la reducción química del CO₂ generado in situ, un producto foto-mineralizado de HCOOH / HCOO⁻, pero no a través de la fotodescomposición directa o fotodeshidratación (CO + H₂O) de las moléculas de soluto.

5.1.4 Oxidación electroquímica

En la Figura 5.7 se exponen los resultados de absorbancia versus longitud de onda en diferentes tiempos de tratamiento con oxidación electroquímica.

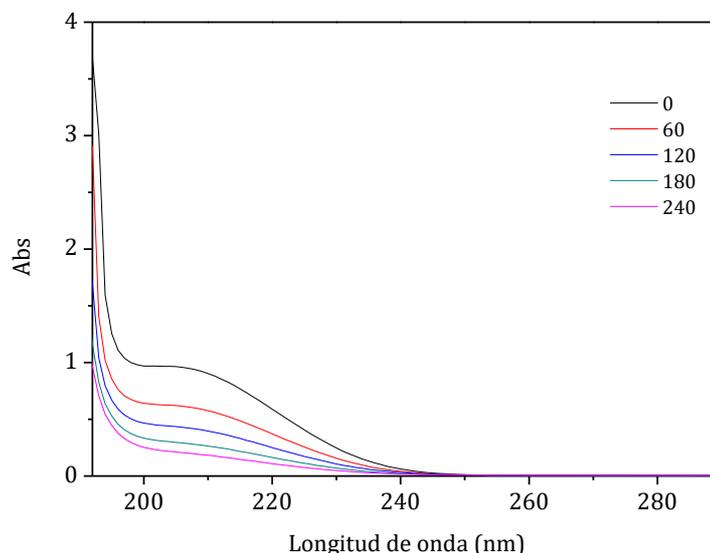


Figura 5. 7. Absorbancia versus longitud de onda en diferentes tiempos de tratamiento. Degradación del ácido fórmico por oxidación electroquímica.

En la Figura 5.7 se puede ver la disminución de las bandas de absorción en función del tiempo. Eso nos da la información de que el ácido fórmico se degradó como función del tiempo de tratamiento electroquímico. A los 240 minutos, la banda de absorción fue el 18% de su valor inicial, lo que muestra la degradación de 82%

En la Figura 5.8 es posible observar la concentración de COT de la solución de ácido fórmico durante el tratamiento por OE.

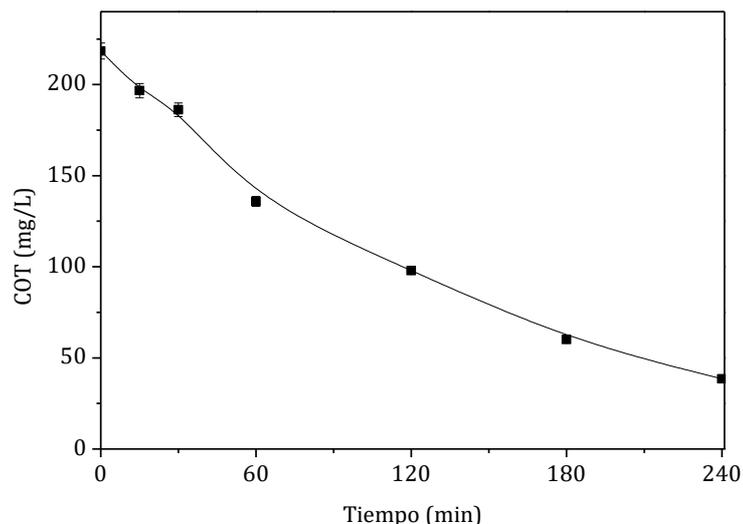


Figura 5. 8. Carbono Orgánico Total versus tiempo de tratamiento del ácido fórmico por oxidación electroquímica.

Se puede observar en la Figura 5.8 la disminución de la concentración de carbono en función del tiempo de tratamiento. La mineralización fue de 82% de la concentración inicial, indicando que todo el ácido fórmico degradado se mineralizó.

Ya está relatado que el pH ácido contribuye a la degradación de los compuestos, como en el caso de la degradación del colorante naranja metílico, por ejemplo [221]. En segundo lugar, el pH de la solución también puede afectar el potencial redox del sistema $\text{HO}\bullet / \text{H}_2\text{O}$.

En la literatura, la oxidación del ácido fórmico por procesos electroquímicos ha estado siendo estudiada, debido a la posibilidad de ese compuesto ser un buen almacenador de H_2 . En ese sentido, Zhu et al. (2014) [163] estudiaron el efecto de la adición de un tercer metal a catalizadores bimetalicos de PdSn soportados en carbon, en la oxidación de ácido fórmico e del etanol. Los autores verificaron que la adición de un tercer metal de transición, incluidos Ag, Ni y Co, puede mejorar de forma significativa las actividades electrocatalíticas del catalizador PdSn/C para la electrooxidación del etanol y ácido fórmico. Además, las reacciones de oxidación de etanol y ácido fórmico utilizando el catalizador de PdSnAg/C están controladas por difusión y representan una buena correlación lineal con las concentraciones de etanol y ácido fórmico. La incorporación de Sn junto con los terceros aditivos de transición en estos catalizadores basados en Pd permitió que las especies que contienen oxígeno adsorban en la superficie del catalizador a un potencial menor. Además, cambió la característica electrónica del Pd, lo que debilita la adsorción de productos intermedios y aumenta la reactividad de la superficie. [163].

5.1.5 Fotoelectrooxidación

A continuación, en la Figura 5.9 se exponen los resultados de absorbancia versus longitud de onda en diferentes tiempos de tratamiento del ácido fórmico utilizando Fotoelectrooxidación.

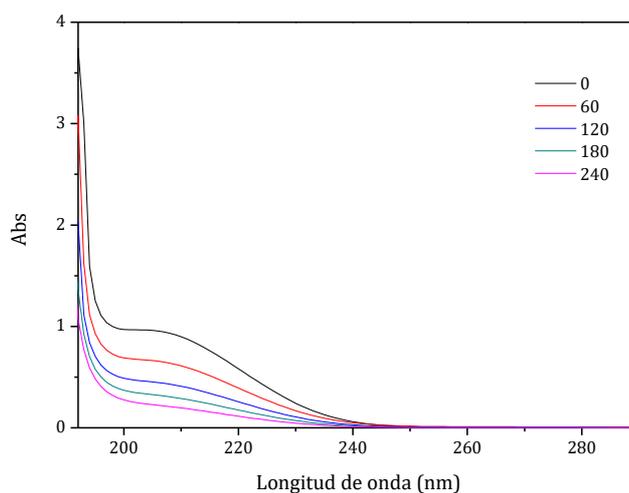


Figura 5. 9. Bandas de absorbancia del ácido fórmico versus longitud de onda en diferentes tiempos de tratamiento. Degradación del AF por fotoelectrooxidación.

En la Figura 5.9 se puede ver la disminución de las bandas de absorción del ácido fórmico en función del tiempo de tratamiento. La disminución de las bandas de absorción, correspondientes en 205 y 192 nm, indican la degradación del ácido fórmico. Se puede observar que a los 240 minutos aún tiene una absorción de aproximadamente 0,2 en 205 nm, que correspondería a una parte que no fue degradada durante el tratamiento.

En literatura se encontró poca información sobre oxidación del ácido fórmico utilizando el proceso FEO. Mojumder et al. (2014) [224] estudiaron la oxidación del ácido fórmico utilizando la oxidación electroquímica juntamente con la fotocatalisis a través de la utilización de nanotubos de TiO_2 (T_NT) recubiertos con nanopartículas de Pt.

Los resultados obtenidos de la implementación de técnicas fotoelectroquímicas ofrecen información mecanicista sobre los efectos de la fotoiluminación en varias aplicaciones. Así como en el presente estudio, los autores realizaron la FH e OE separadamente, para desacoplar el proceso fotoeléctrico del proceso electrocatalítico, las mediciones de oxidación de ácido fórmico

se realizaron por separado en condición de fotoiluminación oscura (electroquímica) y fotoiluminiscencia UV (fotoelectroquímica). Ellos observaron una corriente insignificante en ausencia de fotoiluminación, lo que indica que la actividad electrocatalítica de la T_NT es casi inexistente. Por otra parte, la reacción electrocatalítica en Pt sigue dos mecanismos: una vía directa de 1 paso (deshidrogenación) y vías indirectas de 2 pasos (deshidratación o vías de formiato).

En comparación, el ánodo de $\text{Ti/Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$ utilizado en el inciso de esta tesis permitió una alta actividad electroquímica para la reacción de oxidación del ácido fórmico, y a su vez, poca actividad fotoelectroquímica, resultado inverso al mismo encontrado por Mojumber et al. (2014).

A continuación, en la Figura 5.10 está expuesta la concentración de carbono, medida por COT versus tiempo de tratamiento por FEO.

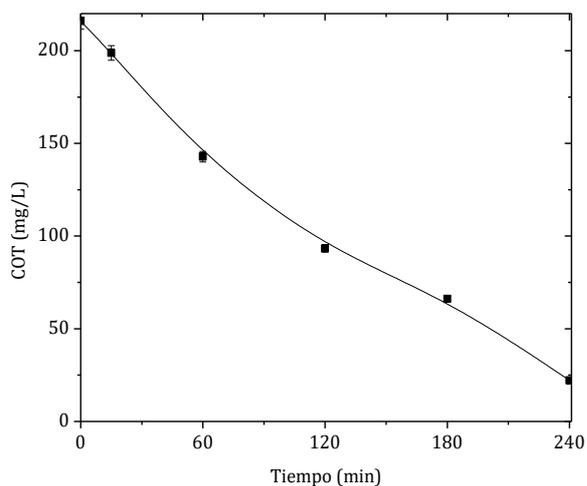


Figura 5. 10. Carbono Orgánico Total de la solución de AF versus tiempo de tratamiento por fotoelectrooxidación.

En la figura 5.10 se puede ver que la concentración inicial de COT de 215 mg / L cae a 24 mg / L. Este resultado expresa el 88,5% de la mineralización.

También si se comparan las figuras 5.6 y 5,10, se puede ver que la suma de la aplicación de los procesos de oxidación electroquímica y fotocátalisis heterogénea por separado es próxima a la de fotoelectrooxidación.

Finalmente, en la Figura 5.11 se exhiben los resultados promedio de mineralización del ácido fórmico, obtenidos en los procesos avanzados de oxidación estudiados en este inciso.

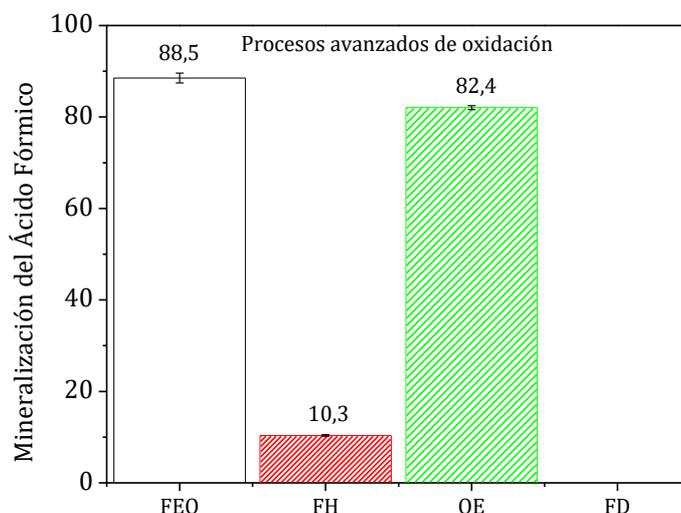


Figura 5. 11. Eficiencia de mineralización de cada proceso avanzado de oxidación, visto por separado y también fotólisis directa.

En la Figura 5.11 se puede observar una diferencia de 4 puntos porcentuales a más de mineralización, por parte de la suma de FH + OE en comparación al FEO, lo que indica que el rendimiento de la corriente eléctrica y la luz, en conjunto no son exactamente similares al de los procesos vistos por separado, pero sí, que hay una diferencia significativa en el uso de los procesos combinados con relación a los procesos utilizados en separado.

Además, se puede hacer hincapié en la alta reproductibilidad de los experimentos, realizados en triplicado, por lo que muestra la consistencia del uso de los procesos avanzados de oxidación para la eliminación del ácido fórmico o su descomposición con fines industriales, como por ejemplo en las celdas de producción y almacenamiento de hidrógeno.

5.2 Oxidación del ácido fórmico en presencia de nitrato

En esa sesión se exhiben los resultados obtenidos de la eliminación del ácido fórmico utilizando procesos avanzados de oxidación en presencia del nitrato. Las concentraciones utilizadas son las mismas utilizadas en estudios realizados empleando los procesos catalíticos, es decir, 100 ppm de $N-NO_3^-$ y la concentración de ácido fórmico de 828 mg/L, es decir

aproximadamente 18 mmol/L, o sea, la concentración estequiométrica de la reacción catalítica de reducción de nitrato.

5.2.1 Caracterización

En la Figura 5.12 están mostradas las bandas de absorción versus longitud de onda de una solución de KNO_3 , medidas por espectrometría UV-VIS.

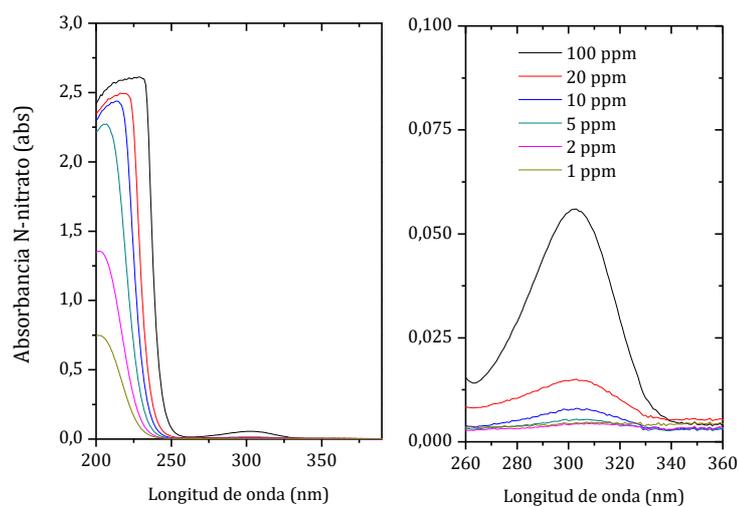


Figura 5. 12. Bandas de absorción versus longitud de onda características de la solución de KNO_3 , en diferentes concentraciones. Medición por espectrometría UV-VIS.

En la Figura 5.12 se puede observar que la región de mayor absorción de nitrato está en 220 nm, es decir, en la misma región de absorción del ácido fórmico, mostrada en la Figura 5.1. También hay un pico de pequeña absorción en la región de 300 nm. De esta forma no es posible evaluar las bandas de absorción del ácido fórmico en función del tiempo de tratamiento.

En el Anexo 5, se muestran las curvas de absorbancia versus longitud de onda de nitrato de potasio y ácido fórmico. En la Figura 5.13 se exhibe los valores de densidad de corriente versus potencial aplicado en diferentes soluciones: ácido fórmico, ácido fórmico más el electrólito soporte, ácido fórmico más electrólito soporte más nitrato.

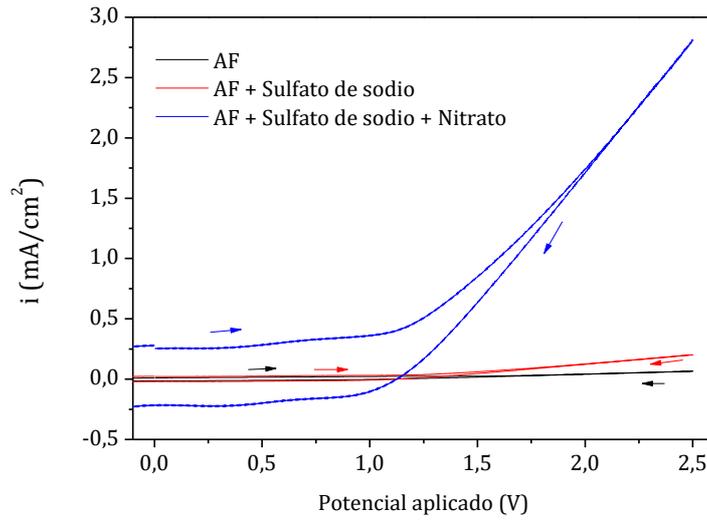


Figura 5. 13. Densidad de corriente versus potencial aplicado en diferentes soluciones: ácido fórmico, ácido fórmico más el electrólito soporte, ácido fórmico más electrólito soporte más nitrato.

Es posible observar que la presencia de nitrato aumenta considerablemente densidad de corriente en el medio. Eso es debido a la mayor carga iónica presente en el medio acuoso.

5.2.2 Fotólisis Directa

En la Figura 5.14 se exhibe la concentración de COT de la solución de AF con nitrato en función del tiempo de tratamiento por fotólisis directa

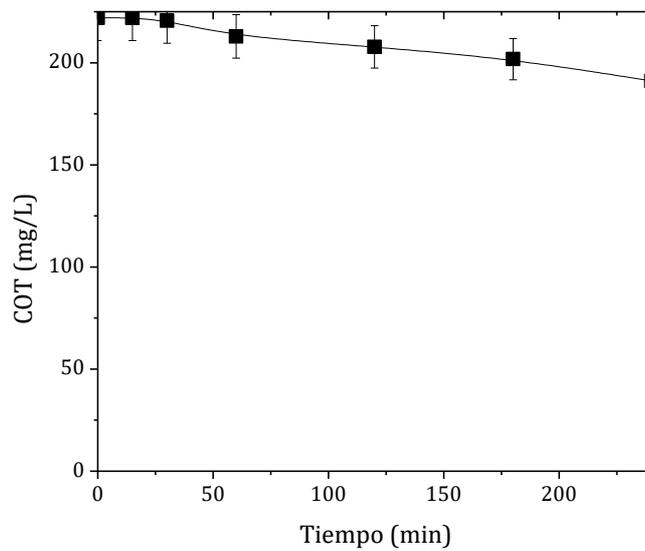


Figura 5. 14. COT versus tiempo de tratamiento del ácido fórmico en presencia de nitrato por FD.

Se puede ver en la Figura 5.14 que hay mineralización de la solución de AF en 240 minutos de evaluación. En ausencia de nitrato, no hubo cambio en la concentración de ácido fórmico, como fue mostrado anteriormente, por lo que la presencia de nitrato en el medio aceleró de alguna forma la eliminación del ácido fórmico. Por otra parte, con relación a la concentración de ese anión en función del tiempo de tratamiento, esta no cambió, por lo que en el tratamiento con luz UV no es eficiente para degradar el nitrato en las condiciones estudiadas.

En literatura no se encuentra información sobre la fotólisis del ácido fórmico en presencia del nitrato, sin embargo, se puede citar el estudio de Mark et al. (1996) [225], en el cual, estudiaron la fotólisis de soluciones acuosas de nitrato a 254 nm en ausencia de aditivos oxidables. Los autores afirman que el radical $\text{OH}\bullet$ tiene una posición de central importancia en la fotólisis del nitrato en medio acuoso, ya que el fragmento primario $\text{O}\bullet$ se protona para producir el radical $\text{HO}\bullet$.

Los radicales $\text{HO}\bullet$ pueden reaccionar con una molécula de ácido fórmico, auxiliando en su oxidación, y por lo tanto justificando los resultados obtenidos en la fotólisis en presencia de nitrato, a su comparación con la fotólisis en ausencia de ese anion.

En ese sentido, el pH tiene un efecto pronunciado sobre la fotólisis. Mark et al. (1996) [225] afirman que los rendimientos cuánticos⁵ máximos a nitrito (generalmente del orden de 0,1) se encuentran en la región alcalina, mientras que debajo de aproximadamente pH 6 en ausencia de un aditivo oxidable los rendimientos cuánticos de nitrito son mucho más bajos. En todos los experimentos de este capítulo el pH siempre se mantuvo alrededor de 2,8 a 3,1, por lo dificultaría la producción de nitrito.

5.2.3 Fotocatálisis heterogénea

En la Figura 5.15 se muestra la concentración de COT de la solución de ácido fórmico con nitrato en función del tiempo de tratamiento por fotocatálisis heterogénea.

⁵ El rendimiento cuántico (Φ) de un proceso inducido por radiación es el número de veces que un evento específico ocurre por fotón absorbido por el sistema. El "evento" es típicamente un tipo de reacción química.

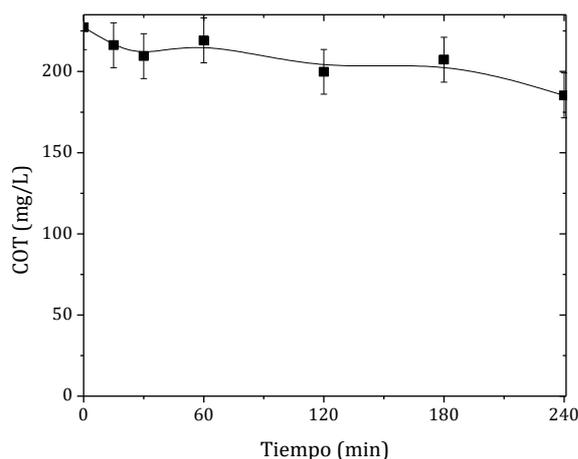


Figura 5. 15. Carbono Orgánico Total de la solución inicial de AF versus tiempo de tratamiento por fotocátalisis heterogénea.

Se puede observar en la figura 5.15 que hubo un consumo de COT en 240 minutos de tratamiento. El promedio obtenido en los experimentos fue del 15,7% de mineralización del ácido fórmico. Con relación al mismo tratamiento en ausencia de nitrato, se puede decir que la mineralización sigue un comportamiento similar al observado en el ítem 3.1.3 presentando una pequeña mejora en la conversión. Esa mejora puede estar asociada a formación de radicales HO•, si comparamos con la fotólisis, una vez que aquí hay la presencia de los electrodos en el medio.

En la Figura 5.16, es posible observar la variación de la concentración de nitrato en función del tiempo de tratamiento de la solución por fotocátalisis heterogénea. Acá, como ejemplo, se presentan repeticiones del mismo experimento, de forma a presentar el comportamiento y la reproductibilidad en cada proceso.

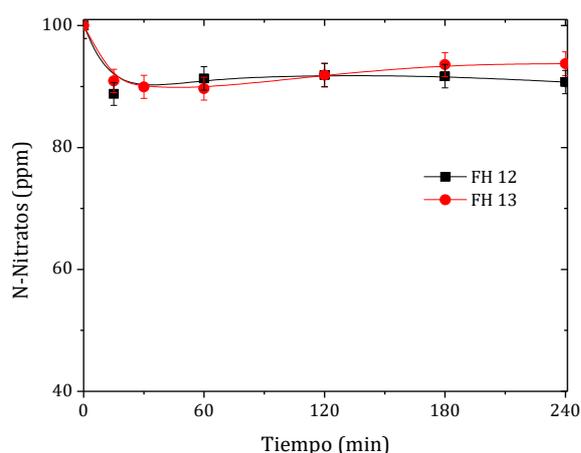


Figura 5. 16. Concentración de nitratos versus tiempo de tratamiento por fotocátalisis heterogénea.

En la Figura 5.16 se puede observar que aproximadamente 9% el nitrato inicial es consumido durante el tratamiento. El consumo promedio de nitrato fue el $(7,8 \pm 2,1)$ %. Además, esa concentración fue consumida al inicio del proceso y después se mantuvo estable hasta el final de los 240 minutos. No se detectó la presencia de nitrito y tampoco de amonio durante el tiempo de evaluación. Se puede inferir que el nitrato fue convertido en gases de nitrógeno.

La reducción del nitrato por fotocatalisis heterogénea fue estudiada por Sá et al. (2009) [226]. En su trabajo, el objetivo era remover el nitrato utilizando la fotocatalisis. Los autores al inicio hacen hincapié a que la mayoría de la literatura publicada explota la capacidad de oxidación del TiO_2 , una función relacionada con los agujeros fotogenerados o especies que reaccionaron con este último. Sin embargo, como principio básico de la fotocatalisis para cada agujero creado, también se forma un electrón que permite la reducción de la especie. Ellos utilizaron Cu, Fe y Ag soportados en materiales basados en titania y un rango de *hole scavengers*. En presencia de ácido fórmico, la eliminación completa de nitrato fue posible con todos los catalizadores. Los autores obtuvieron que el ácido fórmico fue el mejor de los *hole scavengers* testeados en su trabajo de remoción fotocatalítica de nitrato, utilizando un electrodo que contiene nanopartículas de Cu en un soporte de TiO_2 .

Ese resultado es consistente con los estudios de Zhang et al. (2005) [227]. En dicho informe se describe la síntesis de un catalizador de Ag/TiO_2 y se aplicó a la reducción fotocatalítica de nitrato como un catalizador ecológico y de bajo costo con ácido fórmico como *hole scavenger*. Ellos obtuvieron una conversión de nitrato del 98% y una selectividad para el nitrógeno de aprox. 100%, que se puede lograr después de 30 minutos de irradiación. Además, los autores afirman que la selectividad más baja en comparación con los otros *hole scavengers* es en gran medida consecuencia de la alta conversión (100%) observada durante el uso de ácido fórmico, mientras que los otros sistemas mostraron conversiones por debajo del 20%. En general, a medida que aumenta la conversión, también aumenta el grado de formación de amoníaco, lo que conduce a una disminución inevitable de la selectividad.

Otro trabajo que utiliza TiO_2 es el de Kotwittaya y Sirivithayapakorn (2014) [228]. Ellos produjeron películas delgadas de TiO_2 y Ag-TiO_2 preparadas por el método sol-gel y recubiertas sobre la superficie de láminas de acero inoxidable 304 y utilizaron esos materiales en los procesos de reducción fotocatalítica de nitrato utilizando el ácido fórmico como *hole scavenger*. Las eficiencias netas de la reducción de nitrato utilizando TiO_2 y 0,1% de Ag-TiO_2 fueron 41,4% y 70,0%, respectivamente. La carga de Ag solo influyó en la eficiencia de eliminación de nitratos sin afectar la relación estequiométrica de formiato a nitrato. La relación estequiométrica neta de

formiato a nitrato de todos los experimentos fue de 2,8: 1,0, que es cercana a la relación estequiométrica de 2,5: 1,0 de la reducción de nitrato a nitrito y luego a gas nitrógeno.

En nuestro estudio, la reducción promedio fue del 9% a la reducción de nitrato, y selectividad hacia nitrógeno de 100%, esta fue similar al estudio de Sá et. al., aunque las conversiones fueron mucho más bajas. La eficiencia en el trabajo de Sá et al. (2009) [226] se puede atribuir a la presencia de partículas metálicas aceptoras de electrones disueltas en solución, ausentes en nuestro estudio. Ellos han demostrado que tanto Fe^{3+} como Cu^{2+} en la solución pueden actuar como aceptores de electrones para electrones de banda de conducción atrapados en la titania en suspensiones de titania.

5.2.4 Oxidación electroquímica

En la Figura 5.17 se muestra la concentración de COT en función del tiempo de tratamiento de la solución de ácido fórmico más nitrato, por oxidación electroquímica.

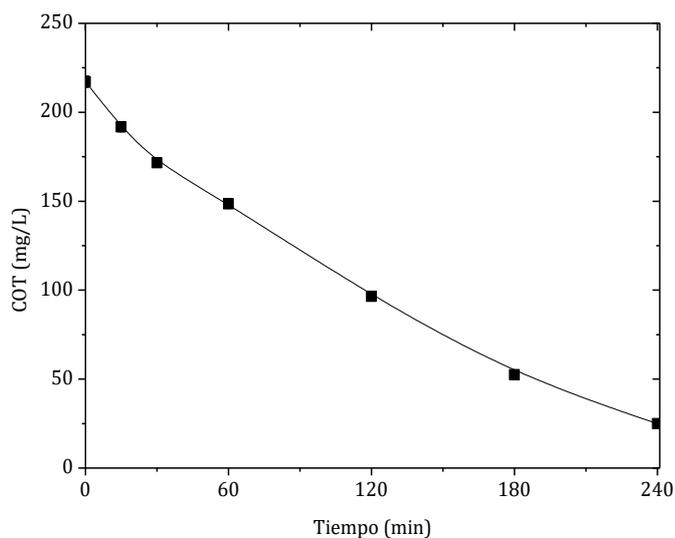


Figura 5. 17. COT versus tiempo de tratamiento de la solución de AF por oxidación electroquímica.

Se puede observar en la figura 5.17 que hubo un consumo de COT de 89,5% en 240 minutos de tratamiento. La desviación estándar es del 1,5%, por lo que no aparece visible las barras de desviación en el gráfico.

En la literatura hay diversos estudios que utilizan la electroquímica para descomponer el ácido fórmico [229-235]. Sin embargo, no se encontró un trabajo que haya estudiado la

oxidación electroquímica del ácido fórmico en presencia del nitrato. Lo que se relata en gran medida es la reducción catalítica del nitrato utilizando el ácido fórmico como agente reductor, pero sin aplicar un potencial eléctrico [39, 41, 84, 140, 236]. También se encuentran muchos trabajos que tratan de la reducción electrocatalítica de nitrato, pero, en ausencia del ácido fórmico [3, 92, 237-240].

Se puede concluir que la eliminación del AF por OE sigue un comportamiento similar al mismo observado en el ítem 5.1.4, con una mejora de 7 puntos porcentuales en la presencia de nitrato. Ese aumento es debido a la mejor conductividad de la solución, esencial para garantizar alta eficiencia del proceso electroquímico. Además, el nitrato puede estar reduciéndose, actuando como agente oxidante del ácido fórmico, con la posible generación de radicales hidroxila.

A continuación, en la Figura 5.18 se muestra la concentración de nitrato versus tiempo de tratamiento de la solución por OE.

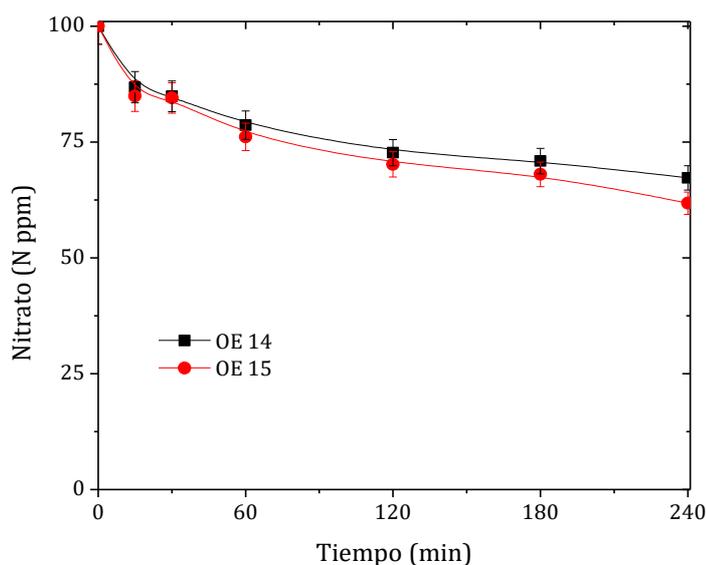


Figura 5. 18. Concentración de nitrato versus tiempo de tratamiento de la solución por OE.

Se puede ver en la Figura 5.18 que el nitrato fue consumido durante la oxidación del ácido fórmico en las condiciones estudiadas. La conversión promedio de nitrato fue del $35,5\% \pm 3,9$.

Con relación a los productos de conversión del nitrato, no se detectó la presencia de nitrito durante el tiempo de evaluación. En la figura 5.19 se puede observar la formación de

amonio versus tiempo de tratamiento del AF en presencia de nitrato por oxidación electroquímica.

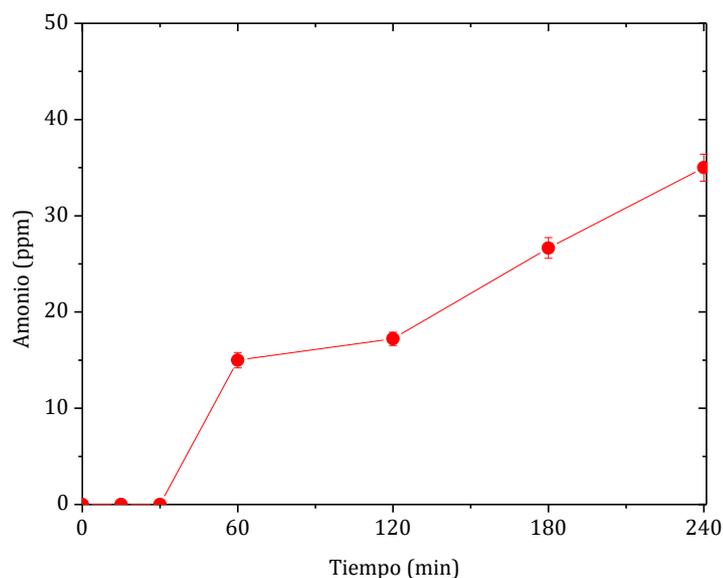


Figura 5. 19. Formación de amonio versus tiempo de tratamiento del ácido fórmico con nitrato por OE.

En la Figura 5.19 se puede observar el aumento de la concentración de amonio de forma lineal en función del tiempo. La cantidad formada indica que todo el nitrato consumido en la OE se convirtió en amonio. Por la diferencia de la forma de las curvas, se puede inferir que el consumo del nitrato fue más rápido que la formación del amonio, ya que la curva de nitrato se plancha al inicio, mientras de la curva de formación de amonio muestra el aumento de la concentración de ese catión de forma constante con el tiempo.

Al contrario de los procesos catalíticos, en donde está presente el catalizador en un medio reductor, en el tratamiento electroquímico hay una región en donde ocurren reacciones de reducción (cátodo) y otra en donde ocurren los procesos de oxidación (ánodo). Si el medio no está separado en compartimentos con membranas ion-selectivas, un mismo compuesto puede oxidarse y volver a reducirse.

Esa constatación puede indicar un tiempo en que el nitrato se encuentra adsorbido en la superficie de los electrodos hasta que sea reducido, en el cátodo. La formación de amonio puede darse en el cátodo, que es el electrodo en el cual se da la evolución de hidrógeno debido al hidrólisis del agua, o en el ánodo, debido a la descomposición del ácido fórmico que generaría H^+ adsorbidos en la superficie.

5.2.5 Fotoelectrooxidación

En la Figura 5.20 está mostrada la concentración de COT versus tiempo de tratamiento por fotoelectrooxidación de la solución de ácido fórmico en presencia de nitrato.

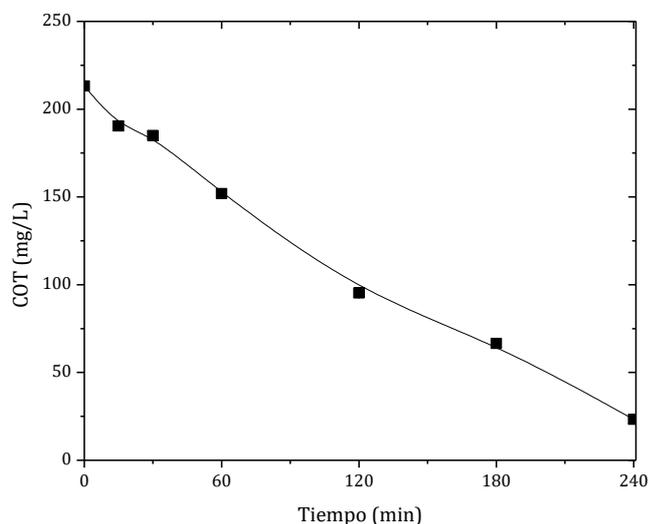


Figura 5. 20. Carbono Orgánico Total versus tiempo de reacción por fotoelectrooxidación de la solución de AF con nitrato.

Se puede observar en la Figura 5.20 la caída de concentración de COT en función del tiempo, presentando una curva aproximadamente lineal en función del tiempo. El promedio de la mineralización del AF fue del 89,1%. La desviación estándar es del 0,1%, por lo que las barras de error no son visibles en el gráfico. Se puede observar la alta reproductibilidad de la reacción de eliminación del ácido fórmico utilizando FEO.

Con relación al nitrato, la Figura 5.21 expone la concentración de nitrato versus tiempo de tratamiento por FEO, de la solución de AF con 100 ppm de N-Nitrato.

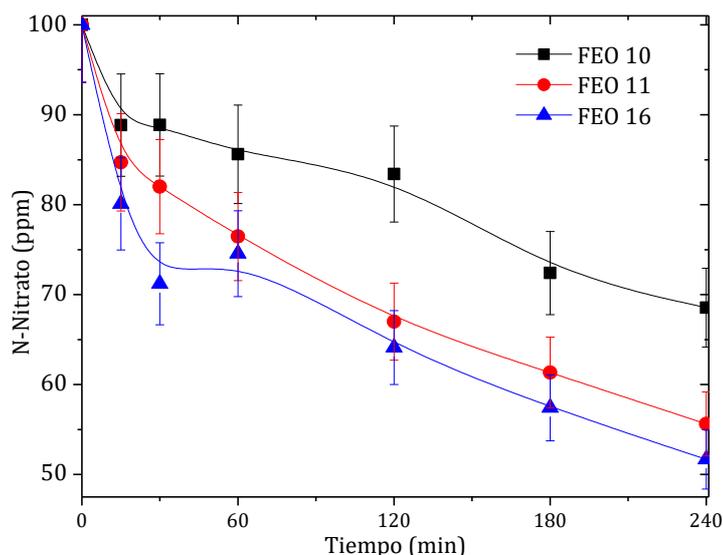


Figura 5. 21. Concentración de nitrato versus tiempo de tratamiento de la solución de ácido fórmico con nitrato por FEO.

Se puede observar en la Figura 5.21 que la concentración de nitrato disminuye en función del tiempo de tratamiento. Ese resultado se puede atribuir a la reducción del nitrato durante la oxidación del ácido fórmico. La reducción promedio de nitrato fue del 43,2%, \pm 6,4, valor comparable a la suma de las cantidades de nitrato reducidas por FH y OE.

Además, se puede observar diferencias en la concentración de nitrato en las repeticiones el mismo experimento, en mismas condiciones. Aunque eso no ocurra con el ácido fórmico, en el caso del nitrato, esta variación en las concentraciones obtenidas pueden expresar la aleatoriedad de esa molécula reducirse cerca del cátodo, en presencia de H_2 , sea este obtenido por el hidrólisis del agua o por la descomposición del ácido fórmico, y volver a oxidarse, debido a la presencia de los radicales $HO\bullet$ formados en la superficie del ánodo.

Esos radicales pueden oxidar el nitrito [241]. o amonio formado, que en el medio están en su forma iónica, para formar moléculas de nitrato. El mecanismo implica la adsorción de iones nitrito en la superficie de catalizadores estructurados, con la consiguiente interacción con $HO\bullet$ según el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood.



Con relación a los productos de reducción del nitrato, en la Figura 5.22 se expone la concentración de nitrito versus tiempo, durante el tratamiento por FEO.

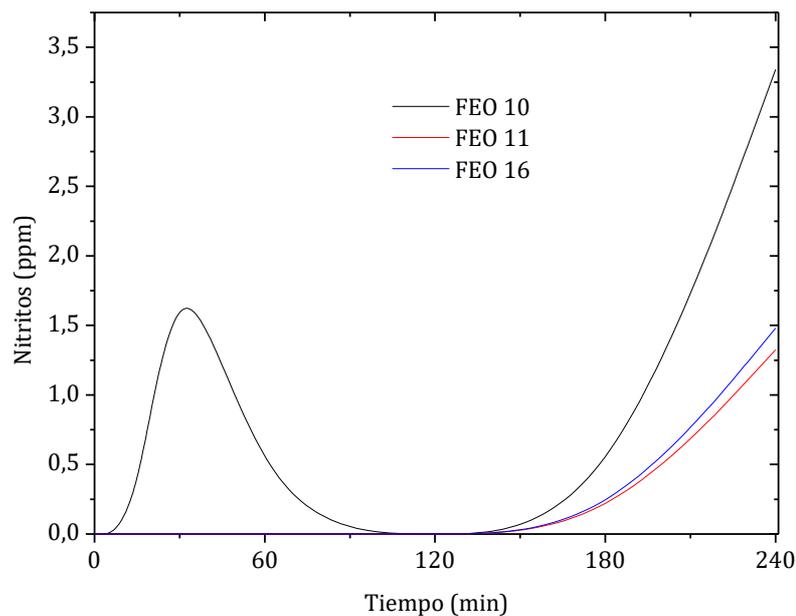


Figura 5. 22. Concentración de nitrito versus tiempo de tratamiento de la solución de ácido fórmico con nitrato por FEO.

Se puede ver en la Figura 5.22 la detección de pequeñas cantidades de nitrito durante el tiempo de tratamiento de la solución de ácido fórmico con nitrato por FEO. Así como en el proceso catalítico, el nitrito puede ser visto como un producto intermediario de la reducción del nitrato. El hecho de que no sea detectado implica que su transformación en otros productos es muy rápida, sea esos productos originados por su reducción (amonio) o por su re-oxidación (nitrato).

Es sabido que en pH menor que 3,3 el nitrito estaría en su forma de ácido nitroso, HNO_2 , siendo posible su reoxidación a nitrato en la presencia del ácido fórmico. Ese estudio se comentó en el capítulo 3 y 4 [42].

En la figura 5.23 se muestra la concentración de amonio en función del tiempo de tratamiento de la solución de ácido fórmico con nitrato por fotoelectrooxidación.

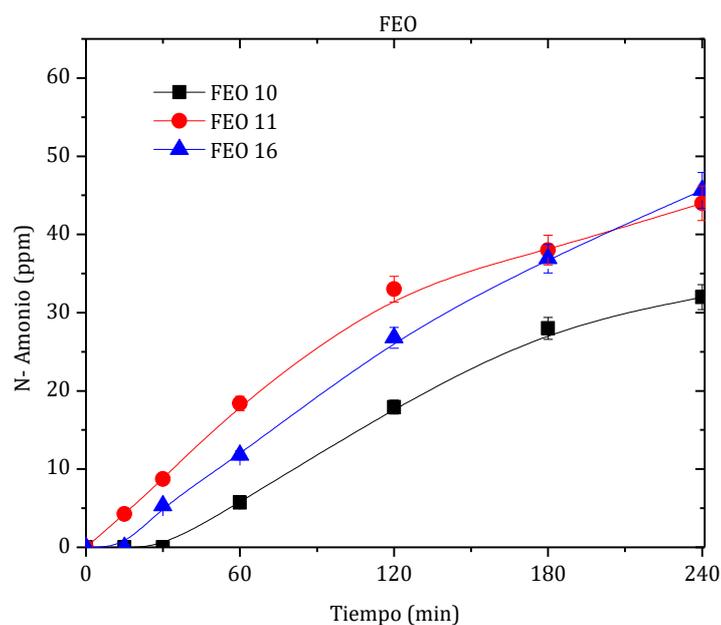


Figura 5. 23. Concentración de amonio versus tiempo de tratamiento de la solución de ácido fórmico con nitrato por FEO.

En la Figura 5.23 se puede observar el aumento de la concentración de amonio en función del tiempo de tratamiento por FEO. Las cantidades formadas en las repeticiones del mismo experimento son diferentes. Eso es posible debido a las diferentes cantidades de nitrato reducido durante esos experimentos.

Además, esas cantidades expresan la alta selectividad hacia este producto, llegando a los 100%. Se puede concluir que el nitrato se reduce preferencialmente a amonio, en lugar de gas nitrógeno.

Finalmente, en la Figura 5.24 se exhibe la comparación entre los cuatro procesos avanzados evaluados para la oxidación del ácido fórmico en presencia de nitrato.

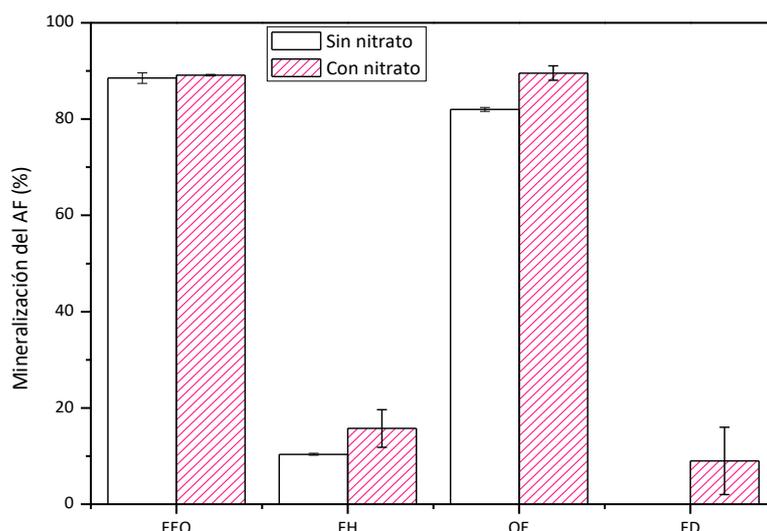


Figura 5. 24. Comparación de los procesos evaluados para la oxidación del ácido fórmico.

Se puede observar en la Figura 5.24 que la oxidación de ácido fórmico con presencia de nitrato presenta mayor conversión en los procesos de fotólisis directa, fotocatalisis heterogénea y de oxidación electroquímica, en comparación al proceso en ausencia de nitrato. En el caso de la FEO, la presencia del nitrato en el medio no implicó en mejora en la oxidación del ácido fórmico.

A su vez, comparando los procesos que componen la FEO, la principal contribución para la mineralización del ácido fórmico es de la parte electroactiva, y no de la parte fotoactiva. La presencia de nitrato resulta en un ligero incremento en la mineralización en los procesos de FH y OE, lo que se podría explicar por la mayor carga iónica en el medio y la presencia de reacciones redox, con formación de radicales. Con relación a la fotólisis directa, la presencia de nitrato posibilitó la oxidación del ácido fórmico.

Cuando se agrega nitrato al medio de reacción se puede ver que la suma de la aplicación de los procesos de oxidación electroquímica y fotocatalisis heterogénea por separado presenta diferencia significativa a la de fotoelectrooxidación, lo que indica que el rendimiento de la corriente eléctrica y la luz, en conjunto, tienen una interacción antagónica en comparación a los procesos vistos por separado.

Futuros estudios se podrían realizar utilizando electrodos que posean mejor combinación de propiedades fotoactivas, manteniendo sus propiedades electroquímicas. Otra posibilidad es evaluar el cambio de densidades de corriente a través de la aplicación de valores de potencial más altos.

5.3 Conclusiones parciales

En la primera parte del estudio, se verificó que la fotólisis directa del ácido fórmico no presenta resultados satisfactorios en las condiciones de evaluación. Por otra parte, la fotocatalisis heterogénea presentó una mineralización promedio del AF de 10,4% después de 240 minutos, mostrando que el agregado de los electrodos al reactor, actuaron generando radicales $\text{HO}\bullet$ para la oxidación del ácido fórmico.

La oxidación electroquímica del AF fue del 82% utilizando el potencial constante de 5V entre los electrodos.

A su vez, la FEO del ácido fórmico presentó 88,5% de mineralización del ácido fórmico. Comparando los procesos en separado, se puede ver que la oxidación electroquímica corresponde a una gran parte de la degradación del ácido fórmico. La utilización de la fotocatalisis corresponde al 10% de la eficiencia del proceso. La sumatoria de FH y OE en separado es superior a al proceso de FEO, lo que muestra una posible interacción antagónica al utilizar las condiciones de trabajo de este estudio. Aunque la FEO del AF obtiene mejor conversión que la OE, el ahorro de energía asociado a la no utilización de la lámpara debe ser considerado.

La presencia de nitrato tuvo influencia en la mineralización del ácido fórmico. Se observó una mejora en los 4 procesos evaluado en separado. En FD se obtuvo una conversión del ácido fórmico de 9%, y no hubo la reducción de la concentración de nitrato durante los 240 minutos de evaluación.

En la FH hubo el consumo de ambos los reactivos en la solución. Se obtuvo la mineralización de 15,7% del ácido fórmico y reducción de nitrato de 8,0%. La selectividad a gases de nitrógeno en ese proceso fue del 100%, una vez que no se detectó nitrito y tampoco amonio durante el intervalo de evaluación.

La oxidación electroquímica del AF en presencia de nitrato también tuvo una mejora, esta fue asociada a la mayor carga iónica del medio, y a la presencia de reacciones redox entre nitrato y ácido fórmico, con la posible generación de radicales $\text{HO}\bullet$. Hubo la mineralización del ácido fórmico de 89,5%. La concentración de nitrato tuvo mayor variación. El promedio de la reducción fue del 35,5%. Sin embargo, la selectividad fue predominante a amonio que es indeseado.

Utilizando la FEO la mineralización del ácido fórmico fue de 89,1%, comparable a la FEO sin el nitrato en el medio. La reducción de nitrato fue del 43,2%, valor comparable a la suma de las cantidades de nitrato reducidas por FH y OE.

Los procesos avanzados de oxidación permiten eliminar diversos compuestos orgánicos y contaminantes en medios acuosos y presenta resultados prometedores para la oxidación del ácido fórmico.

Capítulo 6. Aplicación en aguas naturales

6.1 Objetivos

En ese capítulo se estudia el comportamiento del catalizador de Pd,In/Al₂O₃ frente a otras especies químicas, en el medio de reacción. Para tal fin, se reemplaza el agua desionizada por aguas naturales provenientes de diferentes puntos de la región. Para realizar la evaluación, se emplearon las condiciones con que se lograron las mejores conversiones de nitratos y selectividades hacia gases de nitrógeno. Estas condiciones son: pH del medio de reacción igual a 4, concentración de ácido fórmico estequiométrica en relación a nitratos (5:2), corrección del pH con ácido fórmico.

Las muestras de agua fueron obtenidas por colecta directa del agua de la canilla, es decir, que se trataba de aguas provenientes de redes de agua potable, proveniente de diversas ciudades de Argentina y solo dos de fuente subterránea. Las muestras fueron caracterizadas en cuanto a su composición y concentración de cationes y aniones, con la intención de encontrar correlaciones entre los resultados obtenidos de la evaluación catalítica con sus características fisicoquímicas.

6.2 Toma de muestras

Se efectuó la toma de muestras, empleando botellas plásticas, limpias, las cuales fueron enjuagadas 3 veces con el agua que se iba a mostrar. Luego las mismas eran conservadas en heladera antes de su uso en la reacción de reducción catalítica sin el agregado de ningún conservante.

Una vez colectadas las muestras, se realizó su caracterización y las evaluaciones catalíticas. La evaluación química del agua se hizo utilizando un cromatógrafo de iones DIONEX ICS 3000 con columna CS12A y AS22 para cationes y aniones respectivamente.

Las muestras provienen de distintas localidades de la provincia de Santa Fe y otras provincias de Argentina. La región que comprende la totalidad de las muestras es conocida como región del Litoral. Esta región está comprendida por las costas y zonas cercanas al Río Paraná, Río Paraguay, Río Uruguay y las islas del Delta del Paraná ubicadas en Entre Ríos y el norte de la Provincia de Buenos Aires [242]. La principal actividad económica de la región es la agricultura, en donde predominan cultivos de algodón, arroz, maíz, soja, yerba mate, te y tabaco [243].

Las muestras provienen de: San José del Rincón (1), Santo Tome, Santa Fe (2), Paraná (3), Sauce Viejo (4), Calchaquí (5), Reconquista (6), San Benito (7), General Ramírez (8), Gobernador Crespo (9), Federal (10), Santo Tome, Corrientes (11), Coronda (12), Santa Fe, La capital (13), y López (14). En la Figura 6.1 se muestra la ubicacions de los puntos de donde se obtuvieron las muestras.

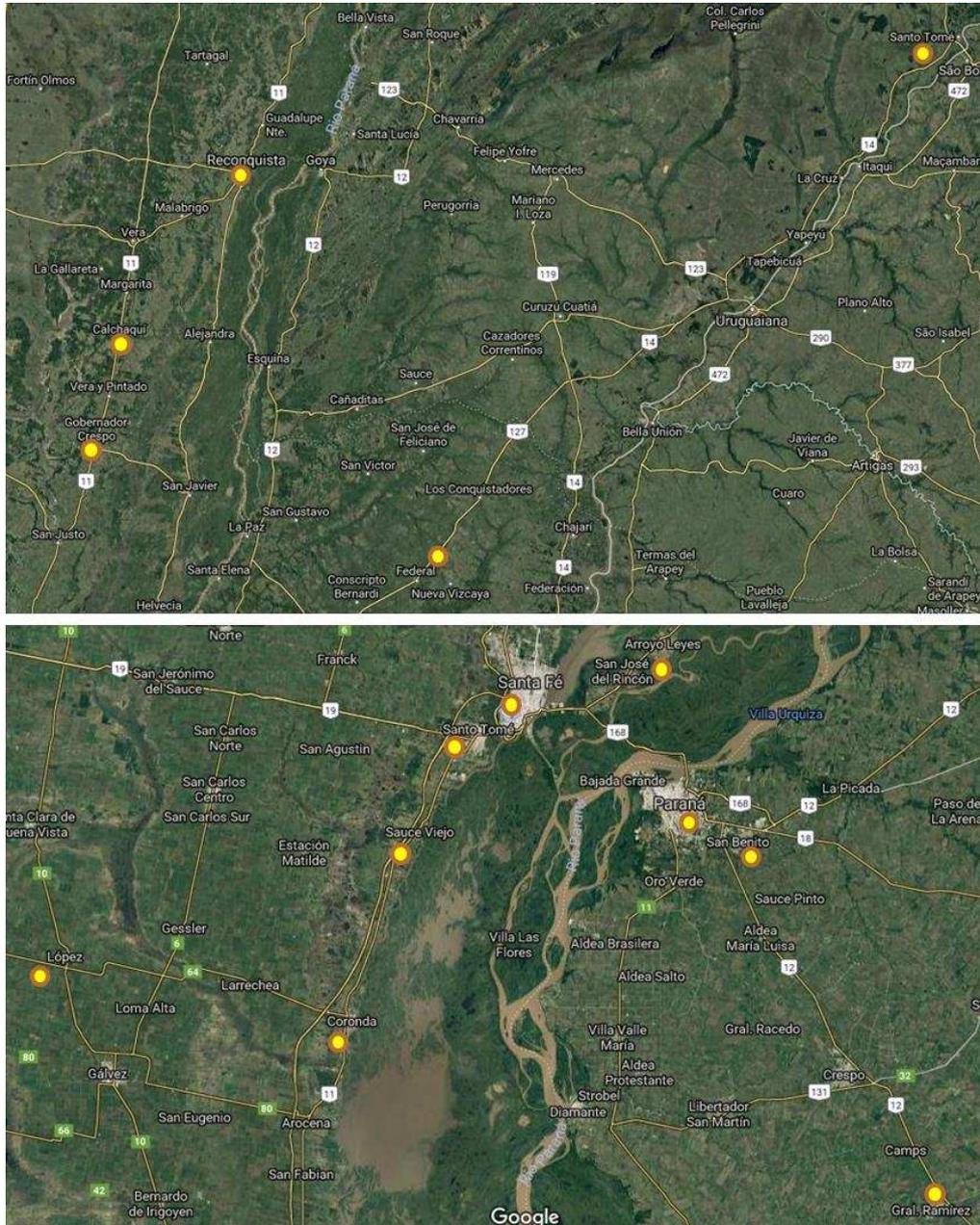


Figura 6. 1. Mapa de los puntos de toma de muestras de agua potable en Argentina.

Una vez colectadas las muestras, se realizó su caracterización y las evaluaciones catalíticas.

6.3 Resultados

Se empleó el catalizador de Pd:In/Al₂O₃ (1:0,25)%p/p, el ácido fórmico como agente reductor y en base a los resultados de actividad catalítica obtenidos en el Capítulo 3, se seleccionaron las condiciones que alcanzaron las mejores actividades y selectividades, para testear el desempeño del catalizador frente a las aguas reales. Como se describió anteriormente, con agua sintética se obtuvo conversión total de nitratos usando el ácido fórmico en concentración estequiométrica y pH 4.

Es importante mencionar que cuando se trabaja con agua deionizada, los iones presentes en el agua son sólo, los nitratos y el potasio como contra-ión. En cambio, cuando se emplean aguas reales, hay presencia de otros iones que pueden interferir en la reducción catalítica.

6.3.1 Caracterización de las aguas naturales

Todas las muestras colectadas cumplían con las características organolépticas establecidas por la OMS, visualmente, no presentaban color, olor, ni sabor, tampoco se observaba la presencia visible de sólidos en suspensión o turbidez y además sus usuarios no describían ni asociaban el desarrollo de ningún tipo de enfermedad aguda ni crónica por su consumo.

De las 14 muestras, sólo las muestras de agua de San José del Rincón y López provinieron de agua de perforación, las demás son de suministro público, de acuerdo a lo informado por las personas que hicieron la toma de muestras.

Entre las variables evaluadas inicialmente se midió el pH en todas las muestras. En la Figura 6.2 se visualiza los resultados obtenidos de la medición de pH de cada muestra.

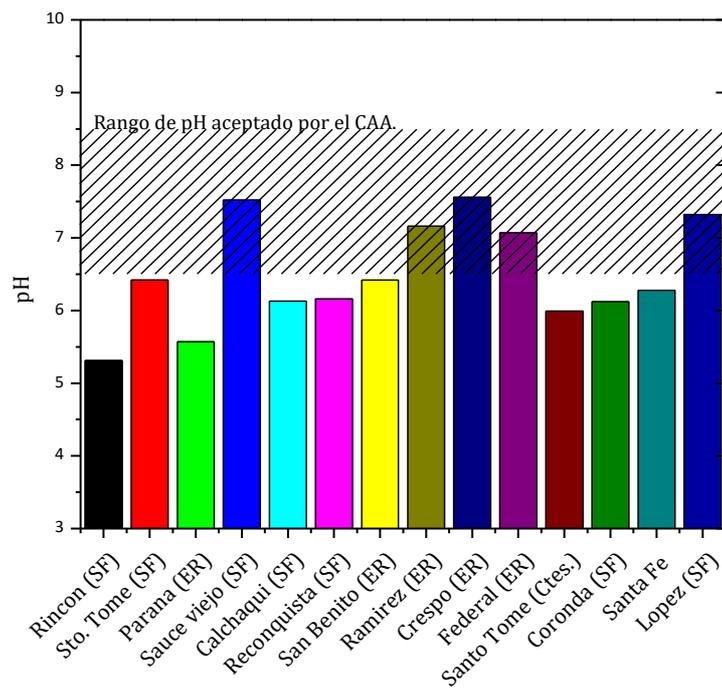


Figura 6. 2. Valores de pH de cada muestra de agua natural, colectada en diferentes lugares de Argentina.

Se puede observar en la Figura 6.2 que las muestras se encuentran en el rango de pH entre 5,3 y 7,5. De acuerdo al Código Alimentario Argentino (CAA) [50] se establece que el pH del agua potable esté comprendido entre 6,5 y 8,5. Se puede observar que, solo cinco de las muestras estarían dentro de los parámetros de calidad establecidos. Esto podría deberse a que no se midió el pH inmediatamente luego de recogida la muestra, pero este valor es simplemente demostrativo y con el objetivo de tener un valor inicial para realizar el ajuste del pH durante la evaluación catalítica.

Como se realizó en las muestras un análisis de composición química, en la Tabla 6.1 se exponen los parámetros máximos establecidos por el CAA para algunas sustancias inorgánicas presentes en el agua potable.

Tabla 6. 1 Parámetros químicos para sustancias inorgánicas en el agua potable, que establece el CAA.

Substancias inorgánicas	Máximo establecido
Amoniaco	0,20 ppm
Cloruro	350 ppm
Dureza total (CaCO₃)	400 ppm
Fluoruro*	0,7 a 1,0 ppm (para T entre 21,5 a 26,2°C)
Nitrato	45 ppm
Nitrito	0,1 ppm
Sulfato	400 ppm

*Su límite máximo depende de la temperatura del agua.

Hay que destacar que en el CAA (Tabla 6.1), para los compuestos nitrogenados, los valores se expresan en ppm del ion, y no en N ppm.

De acuerdo a Franch (2011) [43] las aguas subterráneas en general no contienen sólidos en suspensión, ni contaminantes atmosféricos, ni bacterias, ni patógenos, y por contra presenta una elevada cantidad de iones de calcio, sodio y potasio, mientras que tiene poca cantidad de hierro y magnesio.

A continuación, en la Tabla 6.2 se muestran las concentraciones de aniones detectadas en cada muestra de agua natural.

Tabla 6. 2. Concentración de aniones presentes en las muestras de aguas naturales.

Procedencia:	Concentracion de aniones (ppm, mg/L)						
Localidad (provincia)	Fluoruro	Cloruro	Nitrito	Bromuro	Nitrato	Fosfato	Sulfato
S. J Rincón (SF)	n.d.	8,93	n.d.	n.d.	16,07	n.d.	22,57
Sto. Tome (SF)	0,39	83,17	n.d.	n.d.	2,75	n.d.	131,36
Paraná (ER)	n.d.	13,34	n.d.	n.d.	1,67	n.d.	6,58
Sauce Viejo (SF)	0,95	24,35	n.d.	n.d.	0,63	n.d.	75,87
Calchaquí (SF)	0,82	56,84	n.d.	n.d.	3,45	n.d.	47,33
Reconquista (SF)	n.d.	40,95	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	17,13
San Benito (ER)	0,56	119,69	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	168,70
Gral. Ramírez	0,71	73,19	n.d.	n.d.	6,88	n.d.	140,81
Gdor Crespo (SF)	0,87	103,05	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	67,36
Federal (ER)	0,66	17,35	n.d.	n.d.	11,11	n.d.	88,73
Sto Tomé (Ctes)	n.d.	2,40	n.d.	n.d.	3,34	n.d.	2,85
Coronda (SF)	n.d.	27,91	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	9,14
Santa Fe (SF)	n.d.	16,71	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	21,35
López (SF)	2,54	143,31	n.d.	1,35	170,17	n.d.	143,60

Se puede observar en la Tabla 6.2 que todas las muestras poseen la concentración de nitrito dentro de los parámetros establecidos. Sin embargo, de todas las muestras, la muestra de la localidad de López no cumple con la norma para concentración máxima de nitrato permitida en agua potable. López es una zona donde se práctica agricultura intensiva, por lo que estos altos valores pueden atribuirse a la contaminación antropogénica, por fertilizantes. Además, la misma muestra también presenta un exceso de fluoruro, en relacion al límite máximo establecido por el CAA. Los demás aniones como cloruros, fosfato, bromuros y sulfatos, se encuentran dentro de los límites establecidos para agua potable.

En la Tabla 6.3 se muestran las concentraciones de cationes encontradas en cada muestra de agua natural.

Tabla 6. 3. Concentraciones de cationes encontradas en cada muestra de agua natural.

Procedencia:	Concentracion de cationes (ppm, mg/L)					
Localidad (provincia)	Litio	Sodio	Amonio	Potasio	Magnesio	Calcio
S. J. Rincón (SF)	n.d.	17,55	n.d.	3,91	10,96	44,13
Sto. Tome (SF)	n.d.	266,48	n.d.	13,42	17,99	35,60
Paraná (ER)	n.d.	12,29	n.d.	3,36	3,88	26,66
Sauce Viejo (SF)	n.d.	340,90	n.d.	17,76	11,46	27,29
Calchaquí (SF)	n.d.	312,06	n.d.	6,56	17,40	50,81
Reconquista (SF)	n.d.	35,71	n.d.	3,87	4,74	29,20
San Benito (ER)	n.d.	352,75	n.d.	8,59	14,13	43,12
Gral. Ramírez	n.d.	307,96	n.d.	7,14	15,61	34,25
Gdor Crespo (SF)	n.d.	401,60	n.d.	5,76	2,95	14,92
Federal (ER)	n.d.	309,79	n.d.	12,36	9,31	35,26
Sto Tomé (Ctes)	n.d.	8,20	n.d.	2,20	2,46	16,98
Coronda (SF)	n.d.	25,37	n.d.	3,17	3,69	25,76
Santa Fe, La Capital	n.d.	23,37	n.d.	4,41	5,02	35,36
(SF)						
López (SF)	n.d.	680,93	n.d.	48,26	14,80	32,89

n.d. no detectado

Se puede observar en la Tabla 6.3 que todas las muestras cumplen con el valor permitido para la presencia de amonio. Se evidencia tambien, que la muestra de López posee una alta concentración de sodio, sin embargo, no hay un límite establecido para ese catión en el agua potable ya que naturalmente el sodio es el elemento más abundante de los elementos alcalinos de la corteza terrestre (sexto lugar entre los elementos más abundantes), por lo que los niveles

de sodio en aguas subterráneas varían mucho, pero normalmente fluctúan entre 6 y 500 mg L⁻¹ dependiendo del área geográfica. Los niveles más altos pueden estar relacionados con suelos salinos. En las aguas superficiales, la concentración de sodio puede ser menor que 1 mg L⁻¹ o exceder de 300 mg L⁻¹ [244]. También se puede observar que la concentración de Ca esta por debajo del límite máximo establecido por el CAA en todas las muestras.

Otro aspecto importante a observar es la cantidad total de iones en el agua. En la Figura 6.3 se exhibe la concentración total de iones en cada muestra de agua natural. Este grafico es acumulativo, de todas las concentraciones medidas de iones, pero no es la total ya que no se midieron todos los iones posibles, ni se determinó un residuo o se midió la conductividad total. Sin embargo, a los fines ilustrativos claramente se ve que que muestran presentan una alta carga salina.

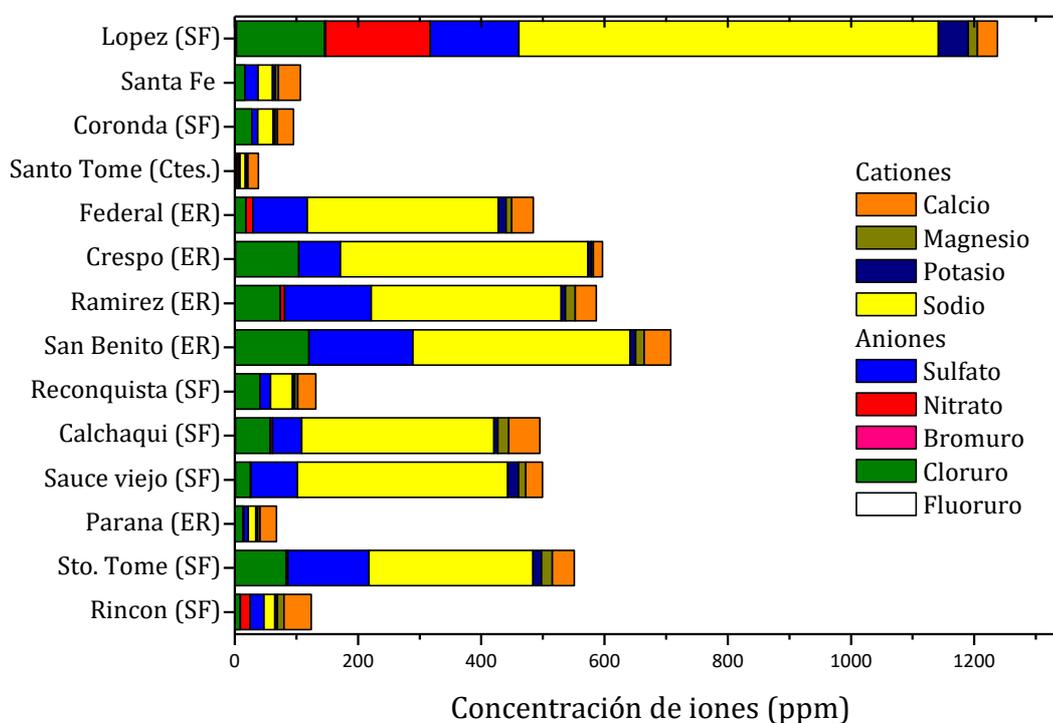


Figura 6. 3. Concentración total de iones en las muestras de agua natural.

En términos generales, se puede observar en la Figura 6.3 que, entre las 14 muestras evaluadas, las muestras provenientes de López y San Benito son las que mayor contenido de iones poseen. De la cantidad total de iones, los presentes en mayor medida son el sodio, lo que

resulta habitual dado el contenido natural de las aguas, y también se detecta un alto contenido de sulfato. No fueron detectados amonio, litio, fosfato y nitrito.

A continuación, se procede a mostrar los resultados obtenidos de la evaluación del desempeño catalítico frente a las aguas naturales.

6.3.2 Evaluación Catalítica

Para recordar los resultados obtenidos anteriormente se muestra los resultados obtenidos de la evaluación catalítica cuando se empleaba agua desionizada. En la Figura 6.4 se puede observar la concentración de nitratos, nitritos y amonio versus tiempo de reducción catalítica, utilizando el catalizador Pd:In (1:0,25)/Al₂O₃.

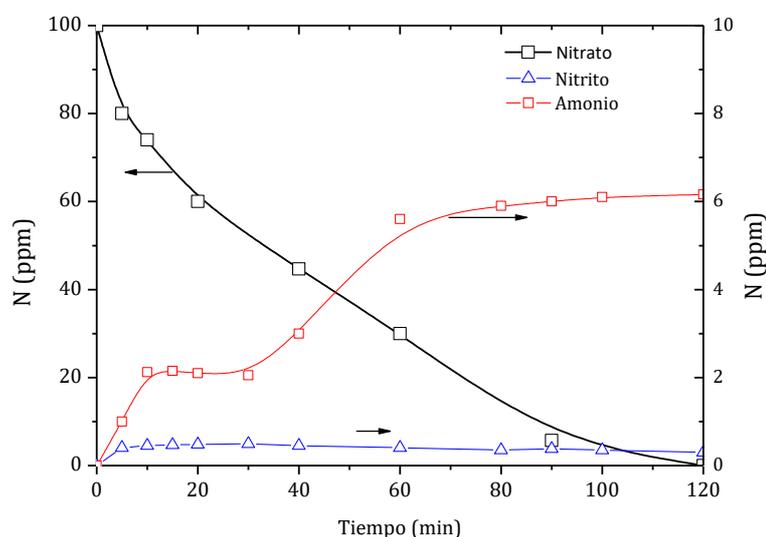


Figura 6. 4. Concentración de nitratos, nitritos y amonio versus tiempo de reducción catalítica, utilizando el catalizador Pd:In (1:0,25)/Al₂O₃ cuando se usó agua desionizada. Condiciones de reacción: pH 4; Concentración de AF:NO₃ estequiométrica; Corrección de pH con AF 0,4 M.

En la Figura 6.4 se observa la máxima conversión del nitrato en 120 minutos. Esa reacción ya se mostró en el capítulo 3, por lo que no se discutirá de nuevo sus características y si, se usará como comparación a las reacciones que se presentan en la Figura 6.5, en donde se reemplaza el agua desionizada por las aguas naturales en la reducción catalítica. A cada reacción se agregaron los 100 ppm de N-NO₃⁻, como en las anteriores hechas con agua desionizada, ya presentadas en el capítulo 3.

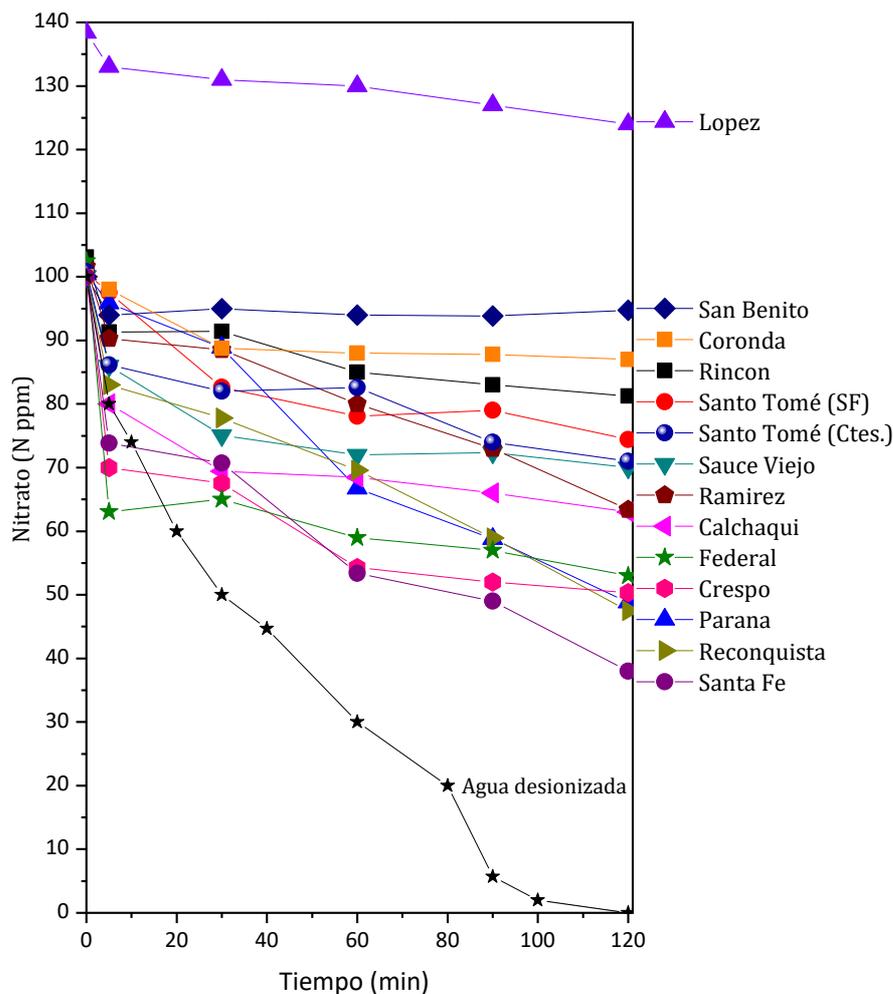


Figura 6. 5. Concentración de nitrato en función del tiempo de reacción, realizada con aguas naturales de diferentes ciudades de Argentina. Condiciones de reacción: 100 ppm de N-NO₃ (443 mg/L NO₃⁻); pH 4; Concentración de AF:NO₃ estequiométrica; Corrección de pH con AF 0,4 M.

Se puede observar en la Figura 6.5. en primer lugar, que ninguna muestra obtiene total conversión de nitrato a los 120 minutos. También se observa la discrepancia en la concentración inicial de la muestra de López, pues su concentración inicial contiene los 100 N ppm de nitrato agregados más su concentración inicial (39 N ppm de nitrato).

Para mejor visualizar las conversiones de nitrato versus tiempo, en la Tabla 6.4 se muestra las conversiones de nitrato, desde la mayor para la menor conversión.

Tabla 6. 4. Conversión de nitrato obtenida en la reducción catalítica de nitrato después de 120 minutos. Condiciones de reacción: pH 4; Concentración de AF:NO₃ estequiométrica; Corrección de pH con AF 0,4 M.

Muestra	Conversión a 120 min (%)
Reconquista (SF)	53
Santa Fe (SF)	52
Parana (ER)	51
Crespo (ER)	50
Federal (ER)	42
Gen. Ramirez (ER)	38
Calchaqui (SF)	35
Santo Tome (Ctes.)	27
Santo Tome (SF)	26
Sauce viejo (SF)	23
Rincón (SF)	22
Coronda (SF)	12
San Benito (ER)	5
Lopez (SF)	5

A continuación, se muestra en la Figura 6.6 la concentración de nitritos en función del tiempo.

Se puede observar en la Figura 6.6 que el nitrito es generado en pequeñas cantidades. La concentración máxima alcanzada ocurrió en la muestra proveniente de Paraná y es igual a 0,5 ppm. En general se puede decir que, como se viene observando en la mayoría de las reacciones, el nitrito presentó el comportamiento de producto intermediario.

En las muestras de Santo Tome (SF), Gdor. Crespo (SF), Coronda (SF) y Lopez (SF) el nitrito generado no fue consumido totalmente a los 120 minutos. Esto podría indicar alguna desactivación del catalizador, o impedimento estérico para que el nitrito acceda a los sitios de Pd y en este caso, dada la cantidad de iones en el medio de reacción hay que considerar que existe una competencia por los sitios activos y que probablemente otros iones se adsorban con mayor fuerza que el nitrito, impidiendo que este alcance el sitio activo.

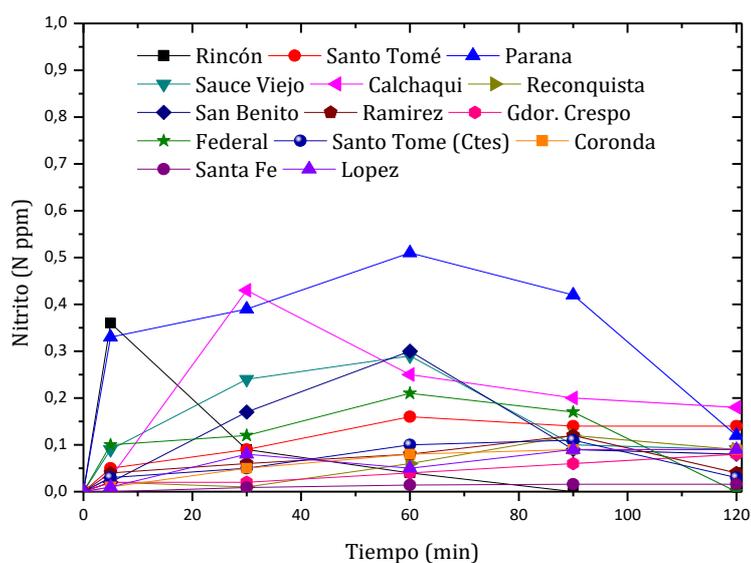


Figura 6. 6. Concentración de nitritos en función del tiempo de evaluación catalítica. Condiciones de reacción: pH 4; Concentración de AF:NO₃ estequiométrica; Corrección de pH con AF 0,4 M.

En relación a la concentración de nitritos, durante la reducción catalítica de nitratos, utilizando aguas naturales, Pintar et al (1998) [171] observaron en su estudio que para diferentes contenidos de cationes, la máxima concentración de nitrito acumulada disminuía en el orden: $K^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Al^{3+}$, disminuyendo en el mismo orden la formación de amonio. Esto se atribuía a que los cationes con elevada capacidad de polarización, permitían una rápida regeneración de la superficie del catalizador al aumentar la velocidad de desorción de los iones hidroxilo formados, aumentando la superficie accesible a nitratos y nitritos y la velocidad de reacción. Esto se ve reflejado en algunas de las muestras evaluadas en este estudio, por ejemplo, en la muestra de Lopez que tenía alto contenido de Na(I) se observa una mayor incapacidad por parte del catalizador para eliminar los nitritos.

A continuación, se muestra en la Figura 6.7 La concentración de amonio en función del tiempo de reacción.

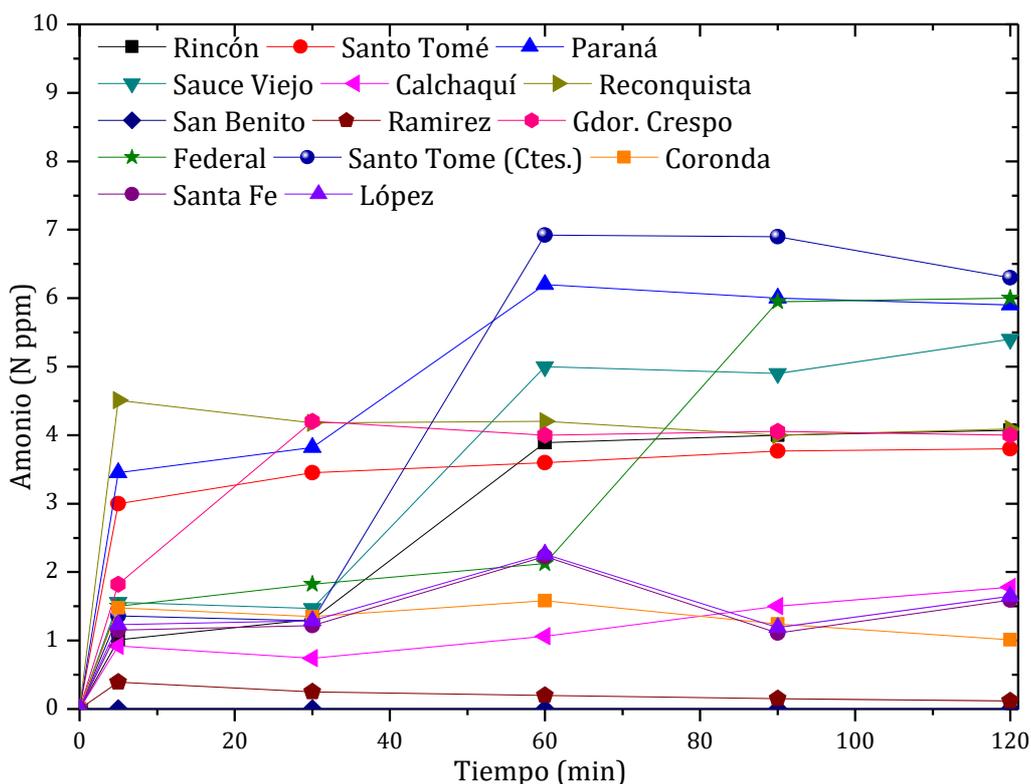


Figura 6. 7. Concentración de amonio en función del tiempo de evaluación catalítica. Condiciones de reacción: pH 4; Concentración de AF:NO₃⁻ estequiométrica; Corrección de pH con AF 0,4 M.

Se puede observar en la Figura 6.7 que el amonio generado va aumentando su concentración de forma constante con el tiempo. y los valores obtenidos resultan menores a 7 ppm de N. Se puede observar una mayor discrepancia entre los valores observados, que suelen presentar curvas lineales con el tiempo. Esa diferencia claramente está asociada a la interacción con los diferentes iones de cada muestra. Por ejemplo, la muestra de Reconquista, presenta un rápido incremento en la concentración de amonio, pero luego se mantiene constante a partir de los 60 minutos.

En la Tabla 6.5 están mostradas las selectividades a nitrito, amonio y gases de nitrógeno y concentración de los productos de reacción, obtenidos al final de reacción de reducción de nitratos.

Tabla 6. 5. Selectividades a nitrito, amonio, gases de nitrógeno y concentración de los productos de reacción, obtenidos al final de reacción. Valores de concentración en N ppm.

Muestra	[NH₄] final	[NO₂] final	S [NH₄] final	S [NO₂] final	S [N₂] final
Rincon (SF)	3,68	n.d.	17,0	n.c.	83,0
Sto. Tome (SF)	1,48	0,14	5,7	0,5	93,8
Parana (ER)	5,59	0,12	10,9	0,2	88,9
Sauce viejo (SF)	3,31	0,1	14,4	0,4	85,2
Calchaqui (SF)	1,41	0,25	4,0	0,7	95,3
Reconquista (SF)	1,09	0,09	2,1	0,2	97,8
San Benito (ER)	n.d.	0,08	0,0	1,6	98,4
Gral. Ramirez (ER)	0,12	0,04	0,3	0,1	99,6
Gdor. Crespo (SF)	2,33	0,08	4,7	0,2	95,1
Federal (ER)	1,626	n.d.	3,9	n.c.	96,1
Santo Tome (Ctes.)	0,33	0,03	1,2	0,1	98,7
Coronda (SF)	1,01	0,09	8,3	0,7	90,9
Santa Fe	1,59	0,01	3,1	n.c.	96,9
Lopez (SF)	1,65	0,09	33,0	1,8	65,2
Agua deionizada	6,16	0,35	6,2	0,3	93,5

n.d. no detectable, n.c. no calculable

Se puede observar que, en su máxima conversión, en cada catalizador, hay varios que obtuvieron mejores selectividades a cuando se usó agua desionizada. Esas mayores selectividades obtenidas están directamente relacionadas a las menores conversiones alcanzadas, cuando se trata de comparar un mismo tiempo, como por ejemplo: Santo Tomé (SF), Calchaquí, Reconquista, San Benito, General Ramirez, Gdor. Crespo, Federal y Santo Tomé (Ctes.).

En relación a las posibles modificaciones en el pH, se trabajó a pH 4 regulando con AF, pero de todos modos, hay que tener en cuenta que al trabajar con aguas naturales la movilidad iónica es menor a la lograda en agua desionizada, con lo que, aunque se controle el pH del medio, resulta más difícil neutralizar localmente los iones hidroxilo en los centros activos, por lo que la variación de selectividad al modificar el pH tiene menor influencia [43, 171].

Al mismo tiempo este parámetro (selectividad a la máxima conversión) no sirve de comparación real, pues las máximas conversiones de cada uno fueron muy distintas, implicando

en la presencia en mayor cantidad de sus subproductos de la reducción del nitrato, lo que afecta directamente la selectividad. De esta forma se exhibe en la Tabla 6.6 las selectividades alcanzadas en el mismo valor de conversión de nitratos. Esa es la forma más adecuada de hacer la comparación. Debido a que algunas muestras presentan bajas conversiones de nitratos, se eligió la conversión de 10% para hacer la comparación. Ese valor de conversión también es utilizado en el cálculo de velocidades iniciales, como ya fue dicho en capítulos anteriores, en esa conversión, en teoría, el sistema todavía no se ve afectado por sus subproductos de la reacción. Utilizando ese criterio de evaluación (X = 10%) fue posible comparar entre si, 12 de las 14 muestras de aguas naturales.

Tabla 6. 6. Selectividades a nitrito, amonio y gases de nitrógeno, obtenidos al final de reacción, calculados en misma conversión.

Muestra	S [NH₄] 10%	S [NO₂] 10%	S [N₂] 10%
Rincón (SF)	8,6	2,5	88,9
Santo Tome (SF)	31,0	0,6	68,4
Paraná (ER)	37,6	3,5	58,9
Sauce viejo (SF)	10,0	0,6	89,4
Calchaquí (SF)	4,2	0,1	95,7
Reconquista (SF)	24,8	0,1	75,1
San Benito (ER)*	n. a.*	n. a.	n. a.
Ramirez (ER)	2,8	0,2	97,0
Gdor. Crespo (SF)	6,0	0,0	94,0
Federal (ER)	4,0	0,3	95,7
Santo Tome (Ctes.)	9,0	0,2	90,8
Coronda (SF)	14,0	0,6	85,4
Santa Fe (SF)	4,7	0,0	95,3
Lopez (SF)	n. a.	n. a.	n. a.
Agua desionizada	8,0	2,1	89,9

n. a. Muestras que no alcanzaron 10% de conversión.

Se puede observar en la Tabla 6.6 que hay algunas muestras que alcanzaron selectividad a gases de nitrógeno superiores a la selectividad obtenida en la misma reacción hecha con agua desionizada. Estas muestras son: Calchaquí, General Ramírez, Gobernador Crespo, Federal y Santa Fe.

Las mayores selectividades a N₂ en la misma conversión pueden asociarse a: a) la mayor cantidad de iones en el medio en el caso de la reacción de agua desionizada, que pueden actuar interfiriendo de diferentes formas, por ejemplo, a través del impedimento estérico evitando la sobrerreducción en los sitios activos, bien impidiendo la neutralización de los oxhidrilos generados en la reacción o finalmente por adsorción de los iones irreversiblemente sobre los sitios activos.

En la Tabla 6.7 se puede visualizar las velocidades iniciales, calculadas a los 10% de conversión de nitratos.

Tabla 6. 7. Velocidades iniciales calculadas a los 10% de conversión de nitratos.

Muestra	Velocidad a los 10%X (ppm/min)
Federal (ER)	6,6
Gdor. Crespo (SF)	5,7
Santa Fe	4,8
Calchaqui (SF)	3,7
Reconquista (SF)	2,8
Sauce viejo (SF)	2,1
Santo Tome	2,1
(Ctes.)	
Rincon (SF)	1,3
Ramirez (ER)	1,1
Santo Tome (SF)	0,6
Parana (ER)	0,5
Coronda (SF)	0,3
San Benito (ER)*	-
Lopez (SF)*	-
Agua deionizada	4,0

*no alcanzó 10% de conversión en 120 minutos de evaluación catalítica.

Se observa un comportamiento anómalo e las muestras de Federal, Gdor. Crespo y Santa Fe, que poseen mayor v_i que la reacción hecha con agua desionizada. Esa mayor velocidad inicial puede ser atribuida a la sinergia entre los iones presentes en el agua. En el momento, no se tiene suficiente información para asociar de forma consistente el comportamiento obtenido por estas 3 muestras de modo de saber porque lograron mayores velocidades iniciales, pero claramente este efecto se asocia en las dos primeras muestras al alto contenido de iones di valentes.

Pintar et al. [171] presentan un estudio sobre la eficiencia de reducción del nitrato en presencia de varios cationes en solución acuosa y además investigaron los efectos de la dureza y fuerza iónica de la fase líquida sobre el proceso de reacción. Los iones de cloruro y sulfato no influyeron en las tasas iniciales de consumo de nitrato de sodio y en los rendimientos finales de ion amonio. Sin embargo, las tasas de desaparición de nitratos se suprimieron apreciablemente, y se formó más amonio en presencia de bicarbonatos; esto podría atribuirse a las estructuras idénticas de los iones NO_3^- y HCO_3^- , que se adsorben en los mismos sitios activos.

De acuerdo a Marchesini (2008) [10], la tasa de desorción de los OH^- formados en los sitios activos se incrementa con la capacidad de polarización de los cationes presentes en el agua, mientras que la adsorción de NO_3^- es independiente del potencial de ionización de los cationes. También se puede suponer que una remoción más rápida de los OH^- de los sitios activos repercute en una regeneración más rápida de los sitios activos.

6.4 Conclusiones Parciales

La concentración de iones en las aguas naturales interfiere en la actividad del catalizador para la eliminación de nitratos. Sin embargo, no se encontró un grupo específico, entre los compuestos que se caracterizaron, en el cual se pueda relacionar con los resultados de actividad catalítica encontrados.

El estudio sistemático de las aguas de la región nos permitirá establecer una norma inicial para tratar el agua con nuestro sistema.

Se observa un comportamiento anómalo en la velocidad inicial de 3 muestras de aguas naturales, que puede ser atribuido a un efecto sinérgico de uno de los componentes del agua, que no se encuentran presentes en el agua desionizada.

A pesar de que hubo variación en las conversiones de nitrato cuando se aplicó el proceso catalítico a aguas naturales, las selectividades a N_2 fueron superiores a 85% en 10 de las 14 muestras, lo que es un resultado prometedor para su aplicación futura en aguas que contienen nitratos.

Capítulo 7. Conclusiones y perspectivas futuras

La reducción catalítica demuestra ser una técnica viable para tratar altas concentraciones de nitrato. El control del pH en el proceso es esencial ya que influye directamente en la actividad catalítica y la selectividad al amonio, que es un producto indeseable. Se ha demostrado que el ácido fórmico es una alternativa interesante para reemplazar el gas de hidrógeno como agente reductor, proporcionando H_2 de una manera más controlada evitando la sobre reducción y el aumento en la selectividad al amoníaco.

Más específicamente en el capítulo 3 se concluye que el cambio del método de reducción en la etapa de síntesis cuando se utilizaron los catalizadores soportados en alúmina resultó en catalizadores activos en la reducción de nitratos en medio acuoso y con selectividad a gases de nitrógeno comparable a las reacciones con el catalizador reducido en fase gas. Además, la reducción con hidracina presenta una ventaja económica, por operar en temperatura próxima a la T ambiente, promoviendo un ahorro de energía en el proceso de síntesis.

Se determinó el mecanismo de descomposición del ácido fórmico utilizando el catalizador Pd:In (1:0,25)/ Al_2O_3 reducido en fase acuosa. El entendimiento del mecanismo por el cual el ácido fórmico se descompone en la superficie del catalizador posibilitó elegir mejores condiciones de reacción para favorecer la alta actividad catalítica y mantener un buen compromiso con la selectividad a amonio en bajos porcentajes.

Es importante mencionar que por más que se pierda algo de los productos de descomposición del AF, esta cantidad no se compara a la cantidad de exceso agregada en las reacciones con hidrógeno. Esta característica de ese reductor, es decir, su descomposición en la superficie del catalizador, promueve una reducción de manera más controlada y eso también colabora para la menor producción de amonio.

Con relación al mismo catalizador utilizado en su forma estructurada, el pellet, se observó una pérdida de actividad catalítica durante el tiempo de evaluación, lo que puede ser atribuido a que el proceso pasó a ser dominado por el control difusivo. La pérdida de actividad

catalítica, por otra parte, resultó en el incremento de la selectividad a gases de nitrógeno en valores superiores a los 99%.

La caracterización de los catalizadores frescos y usados nos da información esencial sobre la morfología, distribución y estado de oxidación de la fase activa en la superficie. Las principales diferencias estructurales cuando comparamos las diferentes etapas de reducción en la síntesis del catalizador, es con relación a su mayor dispersión y la mayor cantidad de In superficial, mucho mayor en el catalizador reducido en fase acuosa que en el catalizador reducido en fase gas.

Con relación a los estudios del capítulo 4, en donde se emplearon catalizadores estructurados soportados en fibras de carbono activado:

Las fibras recubiertas con Pd e In fueron preparadas, caracterizadas y aplicadas en la reducción catalítica de nitrato. Se emplearon dos diferentes técnicas de síntesis, la deposición autocatalítica secuencial y la impregnación húmeda.

Las fibras sintetizadas por deposición autocatalítica fueron activas para la reducción de nitratos en medio acuoso utilizando el H₂ como agente reductor. El aumento del contenido de In en el catalizador mejoró la actividad catalítica y esta actividad se mantuvo en sucesivos usos del mismo catalizador. Las selectividades hacia el N₂ son mejores que las obtenidas en la literatura con la misma fase activa.

Los cambios en la superficie catalítica fueron determinados por XPS y SEM. Por medio de esas técnicas se pudo observar un enriquecimiento de la superficie en In en las reacciones que utilizaron el hidrógeno como agente reductor directo.

Al utilizar el ácido fórmico como agente reductor, se logró mejorar la selectividad hacia N₂ considerablemente, a valores próximos de los 100%. Sin embargo, hubo caída en la actividad catalítica cuando se compara con el uso del hidrógeno como agente reductor.

El mecanismo propuesto, es decir, la reducción de nitrato usando ácido fórmico, consta de dos etapas: en primer lugar, la reducción de nitrato se produce debido al hidrógeno generado a través del formiato en la superficie del catalizador; en segundo lugar, por el hidrógeno generado por la descomposición del ácido fórmico en ausencia del hidrógeno producido en la primera etapa.

La estructura del catalizador también cambia después de la reacción cuando se utiliza el ácido fórmico como agente reductor. En general se observa un aumento del tamaño de partícula y oxidación parcial del metal promotor.

Las fibras sintetizadas por impregnación húmeda presentaron menor carga metálica que la carga nominal esperada. Sorprendentemente, al utilizar el ácido fórmico como fuente de H_2 *in situ*, El catalizador bimetálico sintetizado por esta técnica logró una actividad catalítica comparable a del catalizador de misma proporción de fase activa sintetizado por deposición catalítica, el cual posee casi 4 veces más Pd que el catalizador sintetizado por impregnación húmeda.

En la reducción de nitritos (100 N ppm), utilizando el ácido fórmico como agente reductor, se evaluaron fibras monometálicas de Pd y bimetálicas de Pd:In sintetizadas por impregnación húmeda. En las condiciones evaluadas, se observó la conversión total de nitritos con el bimetálico Pd:In (0,5:0,2)% p/p. Parte de ese nitrito se convirtió en nitrato durante la reacción. Esa particularidad, exigiría que el nitrato vuelva a ser tratado en una etapa posterior, en el caso que el uso atribuido al agua sea para consumo humano. Eso podría realizarse con el mismo catalizador bimetálico.

En el capítulo 5 se evaluaron diferentes procesos avanzados de oxidación del ácido fórmico. En la primera parte del estudio, se verificó que la fotólisis directa del ácido fórmico no presenta resultados satisfactorios en las condiciones de evaluación. Por otra parte, la fotocatalisis heterogénea presentó una mineralización promedio del AF de 10,4% después de 240 minutos, mostrando que el agregado de los electrodos al reactor, actuaron generando radicales $HO\bullet$ para la oxidación del ácido fórmico.

La oxidación electroquímica del AF fue del 82% utilizando el potencial constante de 5V entre los electrodos. A su vez, la FEO del ácido fórmico presentó 88,5% de mineralización del ácido fórmico. Comparando los procesos en separado, se puede ver que la oxidación electroquímica corresponde a una gran parte de la degradación del ácido fórmico. La utilización de la fotocatalisis corresponde al 10% de la eficiencia del proceso. La sumatoria de FH y OE en separado es superior a al proceso de FEO, lo que muestra una posible interacción antagónica al utilizar las condiciones de trabajo de este estudio. Aunque la FEO del AF obtiene mejor conversión que la OE, el ahorro de energía asociado a la no utilización de la lámpara debe ser considerado.

La presencia de nitrato tuvo influencia en la mineralización del ácido fórmico. Se observó una mejora en los 4 procesos evaluado en separado. En FD se obtuvo una conversión del ácido fórmico de 9%, y no hubo la reducción de la concentración de nitrato durante los 240 minutos de evaluación.

En la FH se observó el consumo de ambos reactivos en la solución. Se obtuvo la mineralización de 15,7% del ácido fórmico y reducción de nitrato de 8,0%. La selectividad a gases de nitrógeno en ese proceso fue del 100%, una vez que no se detectó nitrito y tampoco amonio durante el intervalo de evaluación.

La oxidación electroquímica del AF en presencia de nitrato también tuvo una mejora, la cual fue asociada principalmente a la mayor carga iónica del medio. Tuvo lugar la mineralización del ácido fórmico en 89,5%. La concentración de nitrato tuvo mayor variación. El promedio de la reducción fue del 35,5%. Sin embargo, la selectividad fue predominante a amonio que es indeseado.

Utilizando la FEO la mineralización del ácido fórmico fue de 89,1%, comparable a la FEO sin el nitrato en el medio. La reducción de nitrato fue del 43,2%, valor comparable a la suma de las cantidades de nitrato reducidas por FH y OE.

Los procesos avanzados de oxidación permiten eliminar diversos compuestos orgánicos y contaminantes en medios acuosos y presenta resultados prometedores para la oxidación del ácido fórmico.

En el capítulo 6 se estudió la aplicación del proceso catalítico en la remoción de nitratos presentes en muestras de aguas naturales, provenientes de diferentes lugares de Argentina. Se verificó que la concentración de iones en las aguas naturales interfiere en la actividad del catalizador para la eliminación de nitratos. En general hubo un efecto negativo de la presencia de iones en las aguas naturales, pero no se encontró un grupo específico, entre los compuestos que se caracterizaron, en el cual se pueda relacionar con los resultados de actividad catalítica encontrados. **Trabajos Futuros**

Basado en las conclusiones generales se plantean los siguientes trabajos futuros:

Aunque la síntesis de los catalizadores utilizando la etapa de reducción con hidracina, descrita en el capítulo 3, produce catalizadores con características superficiales muy interesantes para la reacción de reducción de nitratos, en el futuro sería interesante evaluar las mismas condiciones de síntesis con agentes reductores que sean más amigables con el medio

ambiente y también emplear una oxidación en fase acuosa con peróxido de hidrogeno de modo de no afectar con altas temperaturas, en ningún paso, a las partículas metálicas del catalizador.

Estudiar por qué, en forma detallada, se produjo nitrato durante la reducción de nitrito, cuando se empleó el ácido fórmico como reductor. Esos estudios, tendrían por objetivo, determinar a través de qué mecanismo se produce una reacción de oxidación en un medio que teóricamente es reductor. Además, determinar porque el nitrato generado no se redujo en el medio reductor cuando se utilizaron los catalizadores bimetálicos.

Hacer un estudio sistemático de los iones presentes en aguas naturales, para ver cual y de que modo influencia la velocidad de reacción en la reducción catalítica de nitratos cuando se emplea ácido fórmico como reductor.

7.1.1 Eliminación de contaminantes del agua utilizando catálisis asistida con electrólisis

Recientemente ha aumentado la cantidad de publicaciones que combinan procesos para mejorar la performance catalítica en la remoción de contaminantes. En ese sentido, de acuerdo a Martínez et al. [92] el rendimiento de la reducción electrocatalítica de nitratos en términos de actividad y selectividad hacia nitrógeno depende en gran medida de los materiales del electrodo, el electrolito soporte, el potencial aplicado y el pH del medio. El desafío sigue siendo encontrar las condiciones de funcionamiento adecuadas y los materiales de los electrodos para reducir el nitrato y simultáneamente oxidar el amonio que se forma durante el proceso, obteniendo nitrógeno como producto principal.

Por ejemplo, Zhang et al. [245] estudiaron la modificación de la superficie del cátodo mediante la inmovilización de un catalizador de metal noble o el metal noble sólido, logrando una mejora en la actividad catalítica y en la selectividad, en comparación al proceso electroquímico aislado.

García-Segura y colaboradores [3] presentaron un review detallando el estado del arte de la reducción electrocatalítica de nitratos. En los puntos clave, están mencionadas las modificaciones en los electrodos con aleaciones metálicas o nanopartículas. Además, sugieren

geometrías tridimensionales en los electrodos para disminuir la limitación por transferencia de masa, además del beneficio del aumento de área superficial.

En ese sentido, se propone integrar las ventajas de la hidrogenación catalítica con la reducción electroquímica de nitrato, de modo de mejorar la eficiencia mediante un proceso combinado. Para ello, podría utilizar un catalizador bimetálico de alto rendimiento en combinación con electrodos recubiertos con nanopartículas en la cámara del cátodo de una celda electroquímica. Así se desarrollará un novedoso sistema de reducción de nitrato electroquímico-catalítico. De este modo, la velocidad y la selectividad de la reducción de nitrato podrán mejorarse significativamente debido a la reacción de acoplamiento de la hidrogenación catalítica con el hidrógeno generado in situ como agente reductor.

Una aplicación inmediata que tiene el desarrollo de la tecnología para reducir estos contaminantes por vía catalítica y electrocatalítica se encuentra en el tratamiento de salmueras con grandes concentraciones de nitratos, comúnmente encontradas en el residuo líquido de plantas de desalinización de agua o de tratamiento de aguas residuales. Esto se estudiaría utilizando catalizadores en polvo y estructurados, los cuales poseen excelentes propiedades de selectividad hacia el N_2 , o a través del uso de electrodos modificados con nanopartículas de fase activa.

También sería muy interesante, iniciar una línea que desarrolle catalizadores y electrodos eficientes para la eliminación de contaminantes en aguas de consumo humano y su posible aplicación en reactores operando en modo batch, continuo y también reactores asistidos con electrólisis.

Publicaciones

Durante la realización de esta tesis, se publicaron los siguientes trabajos:

ARTÍCULOS

ZOPPAS, F. M., Bernardes, A. M, Miró, E. E., Marchesini, F. A . Improving selectivity to dinitrogen using Palladium-Indium coated on activated carbon fibers: preparation, characterization and application in water-phase nitrate reduction using formic acid as an alternative reductant source. *JOURNAL OF ENVIRONMENTAL CHEMICAL ENGINEERING*, 2018. Vol. 6, Issue 4, 4764-4772

ZOPPAS, F. M., Bernardes, A. M, Miró, E. E., Marchesini, F. A. Nitrate reduction of brines from water desalination plants employing a low metallic charge Pd,In catalyst and formic acid as reducing agent. *CATALYSIS LETTERS*, 2018, Vol. 148, Issue 8, 2572-2584.

ZOPPAS, F. M.; MARCHESINI, F. A.; DEVARD, A.; BERNARDES, A. M.; MIRÓ, E. E.. Controlled deposition of Pd and In on carbon fibers by sequential electroless plating for the catalytic reduction of nitrate in water. *CATALYSIS COMMUNICATIONS*. 2016, vol.78 n°. p59 - 63. issn 1566-7367.

TRABAJOS EN EVENTOS CIENTIFICO-TECNOLOGICOS

ZOPPAS, F. M., BERNARDES, A. M., MIRÓ, E. E., MARCHESINI, F. A. Tratamiento de concentrados de nitrato de plantas de desalinización de agua por reducción catalítica: utilización de catalizador Pd, In/Al₂O₃ de baja carga metálica. XXVI Congreso Iberoamericano de Catálise, Coimbra. Septiembre 2018.

T.F. BELTRAME, F.M. ZOPPAS, L. MARDER, F.A. MARCHESINI, E. MIRÓ, A.M. BERNARDES. Comparison of electrocatalytic nitrate reduction using 2.5%Pd/γAl₂O₃ pellets and 2.5%Pd/carbon 3rd green and sustainable chemistry, CONFERENCE, Berlin, Germany, 2018

ZOPPAS, F. M.; MARCHESINI, A. F.; BERNARDES, A. M.; MIRÓ, E. E. Uso de agentes reductores orgánicos en la reducción catalítica de altas concentraciones de nitratos en medio acuoso, XX Congreso Argentino De Catálisis. Córdoba, 2017.

BELTRAME, T. F., ZOPPAS, F. M.; MARDER, LI. MARCHESINI, A. F.; BERNARDES, A. M. Eletroredução do íon nitrato em célula de dois compartimentos usando eletrodo de cobre; III Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental. Santa Fe, 2017.

ZOPPAS, F. M.; BELTRAME T. F., MARCHESINI, F.A.; BERNARDES, A. M.; MIRÓ, E. E. Uso del ácido fórmico en la reducción catalítica de nitritos en medio acuoso: influencia de la forma y

carga metálica del catalizador. III Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental. Santa Fe, 2017.

ZOPPAS, F. M.; MARCHESINI, F.; BERNARDES, A. M.; MIRÓ, E. E.. Catalisadores de Paládio e Índio na redução catalítica seletiva de nitrato usando ácido fórmico como agente reductor. XXV Congreso Iberoamericano de Catálisis, Montevideo, 2016

ZOPPAS, F. M.; MARCHESINI, F. A.; DEVARD, A.; BERNARDES, A. M.; MIRÓ, E. E.. Controlled deposition of Pd and In on carbon fiber felts for the catalytic reduction of nitrate in water. Icoscar 2016 5th International Conference On Structured Catalysts And Reactors

ZOPPAS, F. M.; MARCHESINI, F.A.; BERNARDES, A. M.; MIRÓ, E. E.. Redução catalítica de nitrato: influência do agente reductor e pH do meio reacional. Argentina. Bahia Blanca. 2015. XIX Congreso Argentino de Catálisis, VIII Congreso de Catálisis del Mercosur.

ZOPPAS, F. M.; MARCHESINI, A. F.; BERNARDES, A. M.; MIRÓ, E. E.. Eliminação de nitrato utilizando ácido fórmico como agente reductor. Argentina. Buenos Aires. 2015. II Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología Ambiental, II Congreso Nacional de la Sociedad Argentina de Ciencia y Tecnología Ambiental. SACyTA

ZOPPAS, F. M.; BOSKO, M. L.; DEVARD, A.; MARCHESINI, F.A.; MENEGUZZI, A.; BERNARDES, A. M.; MIRÓ, E. E.. Nanocatalisadores de fibras de carbono revestidas com pd e Pd/In aplicados na purificação de água. Brasil. Bento Gonçalves. 2013. XX Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos. ABRH - Associação Brasileira de Recursos Hídricos

El número total de publicaciones: 23

Artículos: 6

Libros: 1

Eventos científicos y tecnológicos: 14

Tesis: 2

Anexo 1

En el Anexo 1 se agregan informaciones complementares, referentes al Capítulo 1.

Aguas residuales alta carga nitrogenada

Una parte importante de la industria genera efluentes con elevada carga de nitrógeno amoniacal, entre ellas se encuentran las actividades descritas en la Tabla A1.1.

Tabla A1. 1. Efluentes con elevada carga nitrogenada de nitrógeno amoniacal. Adaptado de [62].

Actividad Industrial	Concentración de Nitrógeno Amoniacal
Producción de coque	3.300-4.100mg N-NH ₄ ⁺ /L
Industria farmacéutica	475mg N-NH ₄ ⁺ /L
Industria de producción de fertilizantes	200-940mg N-NH ₄ ⁺ /L
Industria de la refinera de petróleo	450-630mg N-NH ₄ ⁺ /L
Industria de celulosa y papel	264mg N-NH ₄ ⁺ /L
Industria de explosivos	<12.500mg N-NH ₄ ⁺ /L
Industria de pectina	<2.700mg N-NH ₄ ⁺ /L

A medida que el agua se estabiliza, por oxidación bacteriana en medio aerobio se generan nitritos y posteriormente nitratos. El predominio de la forma de nitrato en un agua residual es un fiel indicador de que el residuo se ha estabilizado con respecto a la demanda de oxígeno [246]. El nitrógeno total es la suma del nitrógeno orgánico, amonio, nitrito y nitrato. El agua residual doméstica suele contener 20-50 mg/L de nitrógeno total y 12-40 mg/L de amonio [57].

Anexo 2

En el Anexo 2 se agregan informaciones complementares, referentes al Capítulo 2.

Síntesis por Deposición autocatalítica

En la Figura A2.1 se puede visualizar en detalle fotos de la secuencia de activación descrita en el Capítulo 2.

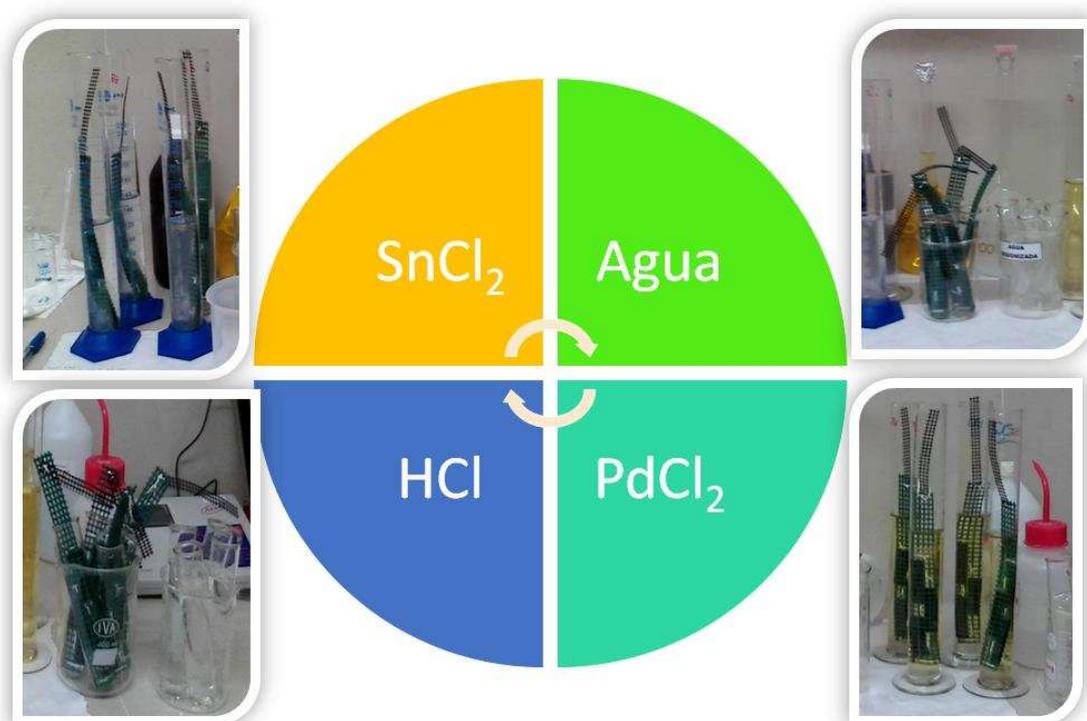


Figura A2. 1 Secuencia de activación de las fibras de carbono., empezando por el SnCl₂. El ciclo se repite 4 veces.

Métodos analíticos

Electroforesis Capilar

A seguir de describe el método 4140 B[200] .

Reactivos: Emplee agua desionizada. La concentración de material orgánico disuelto influirá en el rendimiento general; preferiblemente use agua con <50 µg de TOC /L.

Solución de cromato: prepárela según lo indicado a continuación.

1) *Solución Concentrada de cromato de sodio, 100 mM:* en un matraz volumétrico de 1 l, disuelva 23,41 g de cromato de sodio tetrahidratado, $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, en 500 ml de agua y diluya a 1 l con agua. Almacene en un recipiente de vidrio o plástico tapado a temperatura ambiente; Este reactivo es estable durante 1 año.

2) *Solución Concentrada de modificador de flujo electroosmótico, 100 mM:* en un matraz volumétrico de 100 mL disolver 3.365 g de bromuro de tetradeciltrimetil amonio (TTAB), peso molecular 336,4, en 50 ml de agua y diluir hasta 100 ml. Almacene en un recipiente de vidrio o plástico tapado a temperatura ambiente; Este reactivo es estable durante 1 año.

3) *Solución Concentrada de tampón, 100 mM:* en un matraz volumétrico de 1 l, disolver 20,73 g de 2- [N-ciclohexilamino] -etanosulfonato (CHES), peso molecular 207,29, en 500 ml de agua y diluir a 1 L. Almacenar en un recipiente de vidrio o plástico tapado a temperatura ambiente; Este reactivo es estable durante 1 año.

4) *Solución Concentrada de gluconato de calcio, 1 mM:* en un matraz volumétrico de 1 l disuelva 0,43 g de gluconato de calcio, peso molecular 430,38, en 500 ml de agua y diluir a 1 L. Almacenar en un recipiente de vidrio o plástico tapado a temperatura ambiente; Este reactivo es estable durante 1 año.

5) *Solución de hidróxido de sodio, NaOH, 100 mM:* En un matraz volumétrico de plástico de 1 l, disuelva 4 g de hidróxido de sodio, NaOH, en 500 ml de agua y diluya hasta 1 L. Almacene en un recipiente de plástico tapado a temperatura ambiente; Este reactivo es estable durante 1 mes.

6) *Solución diluida de cromato:* Prelave un cartucho de intercambio aniónico en forma de hidróxido con 10 ml de NaOH 100 mM seguido de 10 ml de agua; Deseche los lavados. Pase lentamente 4 ml de concentrado de TTAB 100 mM a través del cartucho a un matraz volumétrico de 100 ml. Enjuague el cartucho con 10 ml de agua y agregue al matraz. (NOTA: Este paso es necesario para convertir la TTAB de la forma de bromuro en la forma de hidróxido TTAOH. La etapa puede eliminarse si se usa TTAOH 100 mM disponible comercialmente). En el matraz aforado de 100 ml que contiene el TTAOH, agregue 4,7 ml de concentrado de cromato de sodio, 10 ml de concentrado de tampón CHES y 10 ml de concentrado de gluconato de calcio. Mezclar y diluir hasta 100 ml con agua. El pH debe ser de $9,0 \pm 0,1$; la solución final es cromato de sodio 4,7 mM, TTAOH 4 mM, CHES 10 mM y gluconato de calcio 0,1 mM. Filtrar y desgasificar a través de un filtro de 0,45 µm, utilizando un aparato de vacío. Almacene cualquier electrolito restante en un recipiente de plástico con tapa a temperatura ambiente hasta por 1 mes.

Solución de aniones estándar, 1000 mg / L: Prepare una serie de soluciones de aniones estándar individuales agregando la cantidad indicada de sal, previamente secada a peso

constante a 105 ° C, a 100 ml con agua. Almacenar en botellas de plástico; Estas soluciones son estables durante 3 meses.

Interferencias: cualquier anión que tenga un tiempo de migración similar a los analitos de interés puede considerarse una interferencia. Este método ha sido diseñado para minimizar la interferencia potencial que normalmente se encuentra en aguas ambientales, aguas subterráneas, agua potable y aguas residuales.

El formiato es una interferencia potencial común con el fluoruro; es una impureza común en el agua, tiene un tiempo de migración similar al del fluoruro y es un indicador de la pérdida del rendimiento del sistema de purificación de agua y el TOC superior a 0,1 mg / L. La adición de 5 mg de formiato / L en el estándar de anión de trabajo mixto, y en la muestra donde se encuentra la identificación del fluoruro, ayuda en la correcta identificación del fluoruro. En general, una alta concentración de cualquier ion puede interferir con la resolución de los aniones de analito en las proximidades. La dilución en agua por lo general es útil. Las modificaciones en la formulación del electrolito pueden superar los problemas de resolución, pero requieren validación individual. Este método es capaz de una resolución sin interferencias de un diferencial de 1: 100 de Br⁻ a Cl⁻, y NO₂⁻ y NO₃⁻ a SO₄⁻², y un diferencial de 1: 1000 de Cl⁻ y SO₄⁻².

Abajo, en la figura A2.2 se observan los picos obtenidos para nitrato y formiato, respectivamente.

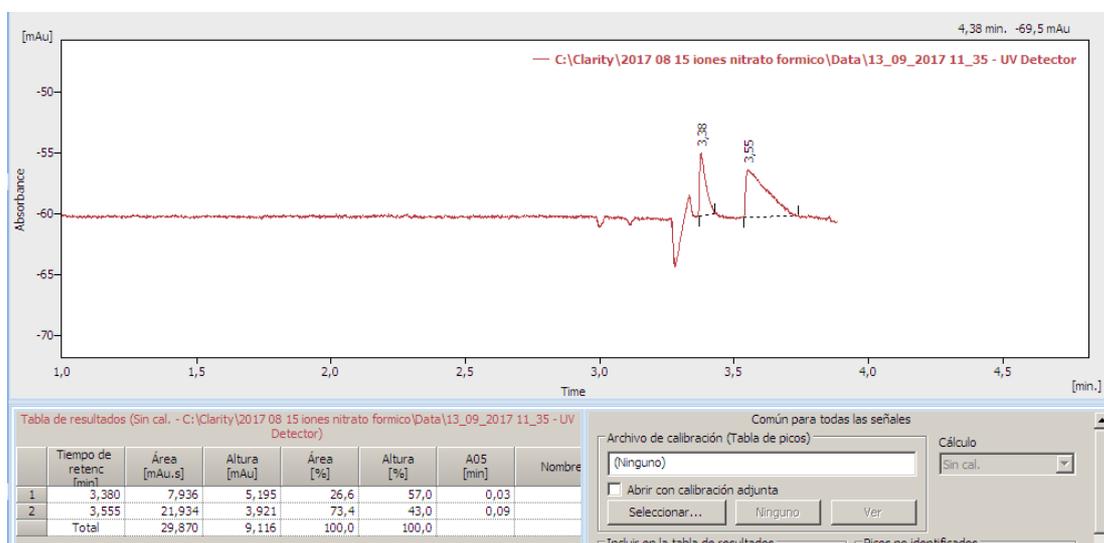


Figura A2. 2. Picos de absorbancia vs tiempos de retención de las soluciones de nitrato de potasio y de ácido fórmico obtenidos por Electroforesis Capilar. Pico del nitrato: 3,38 min; Pico del AF: 3,55 min.

Método Colorimétrico de Griess [10, 200]

Aplicación: Se puede utilizar para determinar la concentración de nitrito entre 10 a 1000 μg de NO_2^- por L.

Preparación y conservación de las muestras: Las muestras no requirieron pasos previos de preparación.

Estas fueron conservadas en el freezer inmediatamente luego de ser tomadas.

Para asegurarse de que no se producía una ulterior reducción se realizó la experiencia de analizar en el momento las muestras y luego de congelarlas y no se encontró diferencia significativa en los resultados obtenidos.

Interferencias:

- Es incompatible con Cl_2 libre y NCl_3 . Los siguientes iones deben estar ausentes: Sb^{3+} , Au^{3+} , Bi^{3+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , cloroplatinato y metavanadato (VO_3^{2-}).

Reactivos:

- Agua libre de NO_2^- : para preparar todas las soluciones y diluciones usar agua desionizada.
- Solución de Oxalato de sodio SPP (solución patrón primario): disolver 0.5 g de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (calidad estándar primario, secado a 105°C al menos 2hs) y llevar a 100 mL con agua desionizada.
- Solución de H_2SO_4 1:1 diluir 50 mL del ácido con 50 ml de agua desionizada.
- Solución de KMnO_4 : disolver 1.6 g de KMnO_4 en 1000 mL de agua y dejar en reposo una semana. Remover el sobrenadante de la solución tratando de no resuspender el precipitado. Luego estandarizar.

Para estandarizar la solución de KMnO_4 y obtener la SPS (solución patrón secundario) se siguió la siguiente técnica:

- Colocar en una bureta de 10.00 mL, perfectamente limpia, el KMnO_4 preparado.
- Colocar en erlenmeyer de 250 mL: 5.00 mL de SPP de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ adicionar 100 mL de agua y 2.0 mL de H_2SO_4 (1:1), calentar a $90 - 95^\circ\text{C}$.
- Ir agregando gota a gota el KMnO_4 , agitando constantemente, hasta que se observe la aparición del color rosa en forma permanente (persistencia no mayor a 1 minuto del color).
- Repetir 4 veces o hasta que se obtenga valores promediables.

Ejemplo de curva de calibración para el espectrómetro UV-VIS utilizada para el análisis de Nitritos.

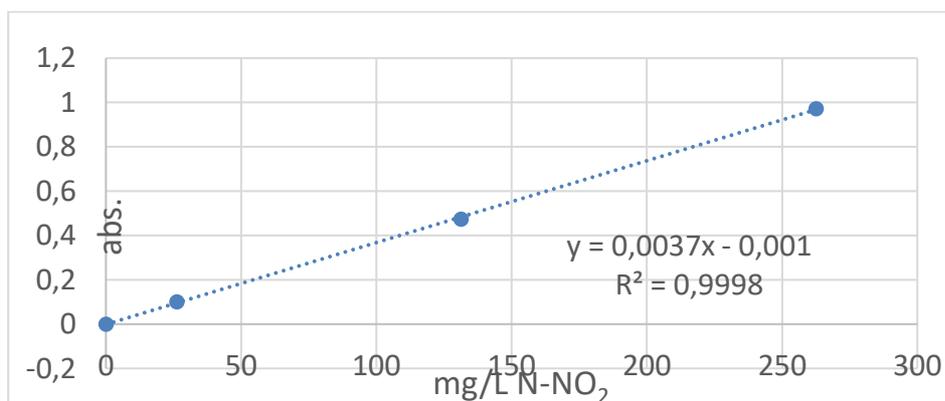


Figura A2. 3 Ejemplo de curva de calibración utilizada para análisis de nitritos. Método de evaluación empleado: método de Griess.

Método reducción con columna de Cd + Método colorimétrico de Griess

Aplicación: Reduce cuantitativamente el NO_3^- a NO_2^- en presencia de Cd. El nitrito producido se analiza luego por el método de Griess.

Preparación de la muestra:

Se tienen las mismas consideraciones que en el método anterior y además se realizan los agregados descritos en el punto siguiente en función de los distintos interferentes que la muestra pudiese presentar,

Interferencias:

- Materia orgánica disuelta que impida el flujo en la columna.
- La presencia de Cu, Fe u otros metales en el orden de las ppm constituyen una interferencia eliminable por tratamiento con EDTA.
- La grasa o el aceite pueden cubrir la superficie reactiva del Cd, debe eliminarse por tratamiento con algún solvente orgánico.
- Restos de Cl también disminuyen la eficiencia de la columna.

NOTA: ninguna de las observaciones realizadas deberían afectar la eficiencia de la columna puesto que se trabajara con agua desionizada.

Instrumento: Espectrofotómetro, las lecturas se realizan en 543 nm Se usa cubeta de vidrio de 1 cm de paso óptico.

Ejemplo de curva de calibración para el espectrómetro UV-VIS utilizada para el análisis de Nitratos.

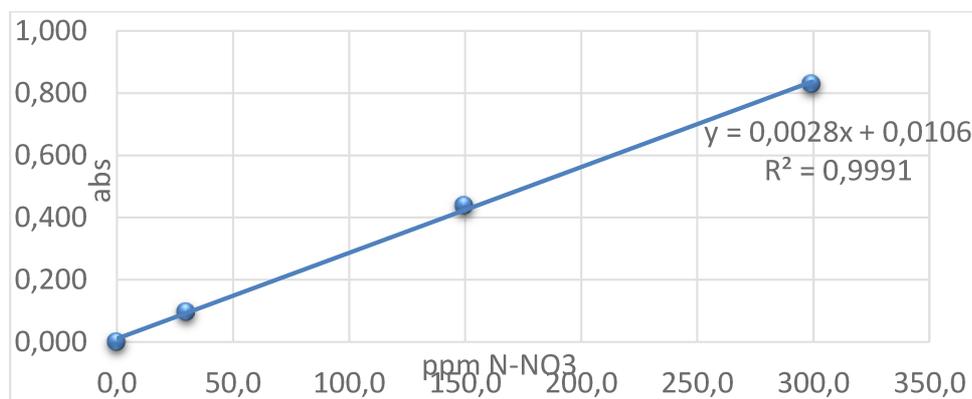


Figura A2. 4. Ejemplo de curva de calibración utilizada para análisis de nitratos. Método de evaluación empleado: método Columns de Cd + método de Griess.

Método de Berthelot modificado [10]

Aplicación: Determinación de amonio en las muestras.

Preparación de la muestra: Se tienen las mismas consideraciones que en el método anterior y además se realizan los agregados descritos a continuación.

Interferencias: No se observan en muestras de este tipo.

Instrumento: Espectrofotómetro, las lecturas se realizan en 633 nm. Se usa cubeta descartable de 1 cm de paso óptico.

Reactivos:

Agua libre de NH₄[±]: para preparar todas las soluciones y diluciones usar agua desionizada recientemente obtenida

Solución stock de amonio: disolver 0.378 g de NH₄Cl, exactamente pesados en 10.0 mL de agua desionizada. Esta solución tiene una concentración de 10000 ppm N-NH₄[±].

Solución de amonio intermedia: tomar 0.3 mL de la Solución Stock de amonio y llevar a 100 mL con agua desionizada. Esta solución es 30 ppm N-NH₄[±]

Solución estándar de amonio 1: diluir 1.0 ml de la solución de NH₄[±] intermedia a 100 ml con agua desionizada. Preparar diariamente.

Solución estándar de amonio 0.5: diluir 0.5 ml de la solución de NH₄[±] intermedia a 100 ml con agua desionizada. Preparar diariamente.

Solución estándar de amonio 0.1: diluir 0.1 ml de la solución de NH_4^+ intermedia a 100 ml con agua desionizada. Preparar diariamente.

Reactivo color 1: se prepara disolviendo en 500 mL de agua desionizada, 177.0 mg de Nitroprusiato de Sodio p.a. y 14.21 g de Fenol p.a. Se guarda en frasco color ámbar entre 0 y 8°C.

Reactivo color 2: se prepara disolviendo en 500 mL de agua desionizada, 11.25 g de NaOH y 21.5 mL de hipoclorito de sodio 55g Cl_2 activo. Se guarda en frasco color ámbar entre 0 y 8°C.

Procedimiento

Tratamiento de la muestra:

Agregar al frasco de 10.0 mL que contiene la muestra de 0.25 mL tomada durante la reacción, 5.00 mL de agua desionizada.

Agregar 0.20 mL del reactivo color 1 y 0.20 mL del reactivo color 2.

Homogeneizar, dejar al abrigo de la luz, leer luego de 1 hora y antes de que se cumplan las 24 horas de haber agregado los reactivos, a 633 nm contra blanco realizado con la muestra 1.

Tratamiento del estándar:

Usar la solución intermedia de amonio, preparar los estándares por dilución de los siguientes volúmenes a 100 mL: 0.1, 0.5, 1.0mL den agua desionizada.

Luego agregar 0.2 mL del reactivo 1 y 0.2 mL del reactivo 2 a 5.00 mL de cada uno de los estándares anteriores y a 5.00mL de agua desionizada a modo de blanco. Homogeneizar y dejar al abrigo de la luz por al menos 1h para luego leer en espectrofotómetro a 633 nm contra blanco realizado con agua desionizada del mismo lote que el empleado en la preparación de los estándares.

Ejemplo de curva de calibración para el espectrómetro UV-VIS utilizada para el análisis de Amonio

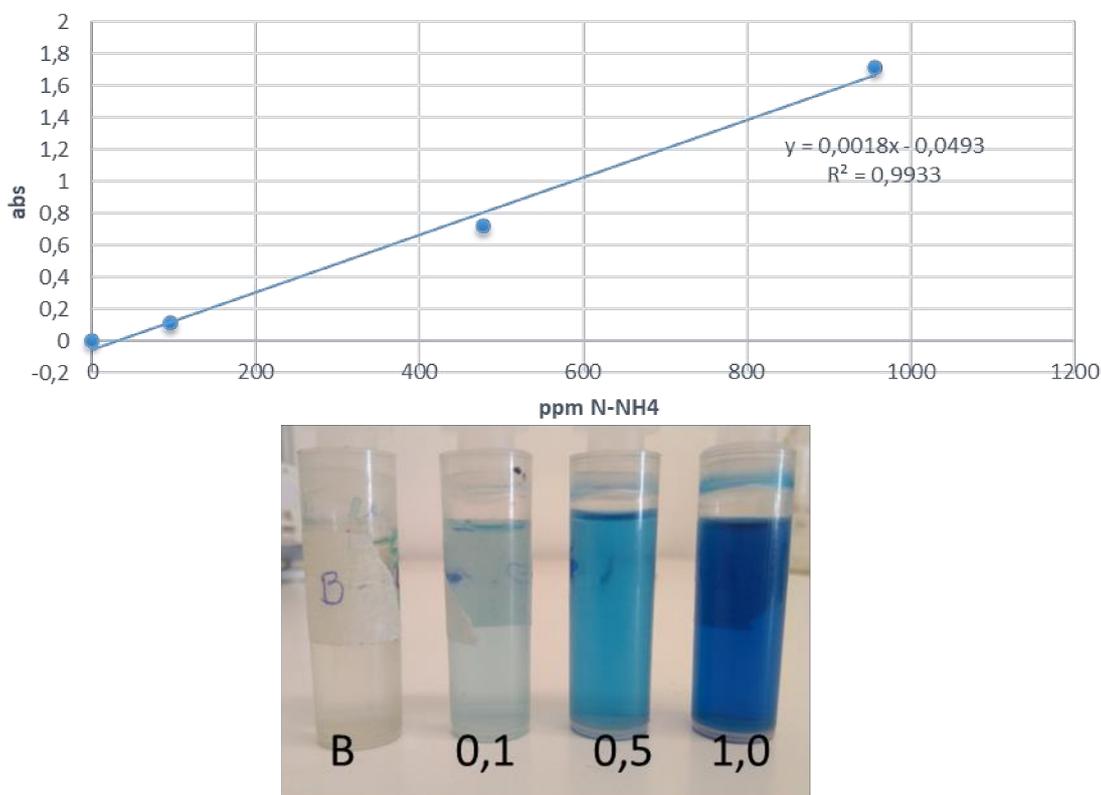
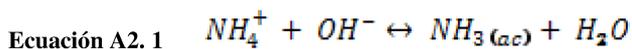


Figura A2. 5. Ejemplo de curva de calibración y colores obtenidos de las soluciones estándar. Método de evaluación empleado: método de Berthelot modificado.

Consideraciones generales

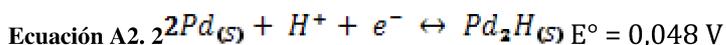
La incorporación de NO_3^- se realizó utilizando KNO_3 . A los pH evaluados puede considerarse que todo el nitrato está en su forma ionizada, ya que HNO_3 es un ácido fuerte [247]. El NO_2^- fue incorporado a la solución mediante NaNO_2 . El HNO_2 es un ácido débil, con una $K_a = 4,47 \cdot 10^{-4}$ ($\text{p}K_a = 3,33$). Entonces, se puede decir que a pH mayores a 3,33 la forma predominante es el ion NO_2^- y a pH menores predominará la forma ácida, HNO_2 [247]. En el caso del NH_4^+ , se establece un equilibrio ácido/base:



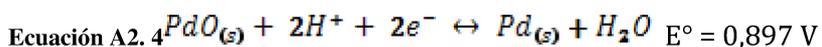
En pH mayores a 9,27 la especie predominante es $\text{NH}_3(\text{ac})$. En el caso de que el pH supere el valor de 11, el equilibrio se desplaza desde $\text{NH}_3(\text{ac})$ a $\text{NH}_3(\text{g})$, que genera un olor irritante característico.

En la reacción, el metal promotor (In) debe modificar su estado de oxidación en estado sólido. Esto es facilitado por el H₂ generado por el agente reductor asistido por el Pd presente en el catalizador, y de este modo posibilitar la reducción de los iones NO₃⁻. Además es sabido que la reducción de NO₃⁻ a NO₂⁻ ocurre en los sitios bimetálicos o sobre el promotor, siempre que este esté en contacto íntimo con el metal noble. Sin embargo la reducción del NO₂⁻ puede ser llevada a cabo por la presencia de las partículas de Pd o por la presencia de las especies bimetálicas Pd:In [10, 247].

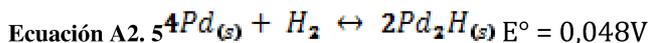
Olivero (2009) [247] expone las ecuaciones del Pd en medio acuoso, considerando la posible formación de hidruro de paladio, PdH. Las ecuaciones, expresadas a continuación (ecuaciones A2.2 a A2.4) demuestran que el PdH puede formarse a pH menores a 1 y mayores que 14. Tales valores no existen en la práctica, solo en términos matemáticos. Eso significa que en las condiciones de operación, el Pd siempre estará en su forma metálica.



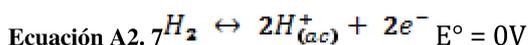
Ecuación A2. 3 $E = E^\circ - 0,0591 \text{ pH}$



También debe considerarse el comportamiento del Pd frente a un agente reductor, no solo su comportamiento frente al agua. De acuerdo con las ecuaciones A2.5 a A2.8 puede observarse que el Pd tiende a formar Pd₂H de manera independiente al pH. Tanto el potencial estándar como la presión parcial de H₂, que por pequeña que sea, favorecen dicha reacción.



Ecuación A2. 6 $E = E^\circ + 0,0591 \cdot \log P_{H_2}$



Ecuación A2. 8 $E = E^\circ + 0,0591 \cdot \text{pH} + 0,02955 \cdot \log P_{H_2}$

Anexo 3

En el Anexo 3 se agregan informaciones complementares, referentes al Capítulo 3.

Ensayos de adsorción

El primer estudio que se realizó, utilizando el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y concentraciones conocidas iniciales de nitratos (100 N ppm, 50 N ppm y 25 N ppm) fue de absorción de nitratos. Con este, se verificó que los nitratos no se absorben en el soporte, pasadas 24h de tiempo de evaluación (ver Figura A3.1).

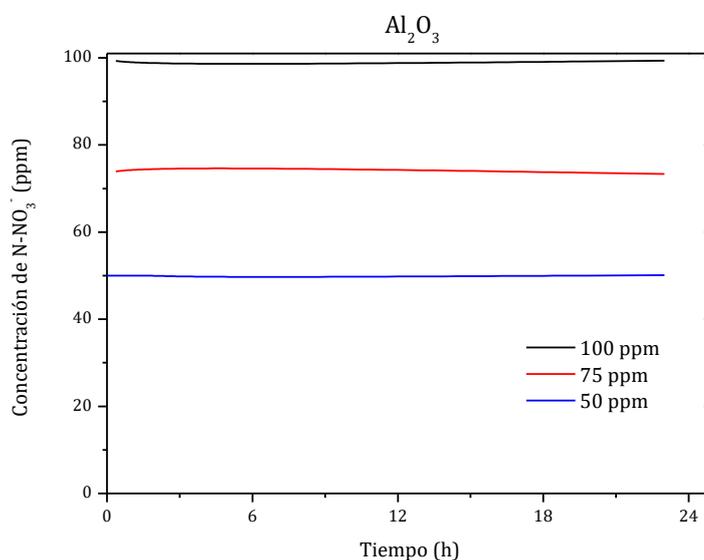


Figura A3. 1 Concentración de nitrato en función del tiempo de contacto con el soporte de alúmina. Condiciones de reacción: 100 ppm, 50 ppm y 25 ppm de N-NO₃; Relación masa de catalizador/volumen del reactor: 2,5g/L.

Al hacer la misma evaluación utilizando el catalizador Pd:In (1:0.25) %p/p, se verificó que aproximadamente 15% de los nitratos quedan absorbidos por el catalizadores después de 24h, cuando la concentración inicial de nitrato es de 75 N ppm. Cuando la concentración inicial era 100 N ppm la cantidad adsorbida, después de 24h, resulto del 20%. Sin embargo, en 120 minutos de evaluación, la cantidad adsorbida de nitrato ($C^0_{\text{NO}_3} = 50, 75$ y 100 N ppm) por el catalizador fueron no detectables en los 3 casos. Por lo que el fenómeno de adsorción se consideró despreciable en las discusiones de ese capítulo, dado que el tiempo considerado era mucho menor que el estudiado para que se produzca el equilibrio de adsorción.

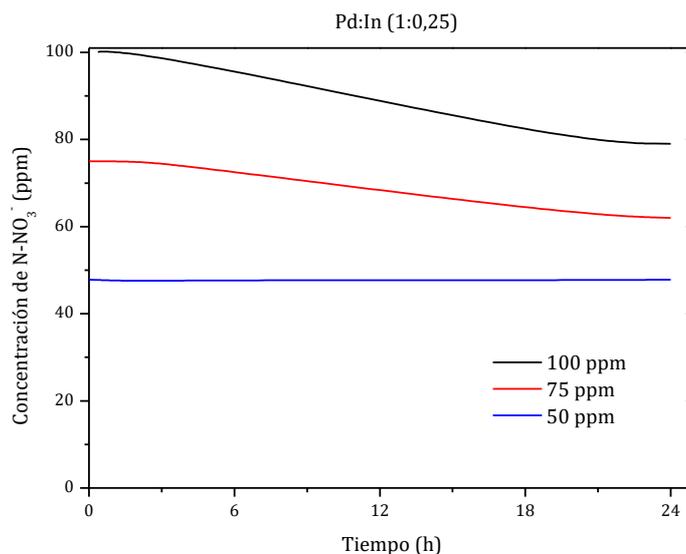


Figura A3. 2. Concentración de nitrato en función del tiempo de contacto con el catalizador Pd:In (1:0,25). Condiciones de reacción: 100 ppm, 50 ppm y 25 ppm de N-NO₃ ; Relación masa de catalizador/volumen del reactor: 2,5g/L.

Actividad Catalítica de catalizadores monometálicos

Luego se realizó una prueba de evaluación catalítica con el catalizador de In/Al₂O₃ 0,25 %p/p. El objetivo de esta experiencia era verificar que el catalizador mono metálico de In, resultara poco activo o inactivo para la eliminación de los nitratos. De esa forma se evaluó como el promotor indio afectaba la reacción. Al cabo de 2 horas, la concentración de nitrato resulto prácticamente igual a la inicial, y no se detectó la presencia de nitrito o amonio. Con estos resultados, se corroboró, que el catalizador de In monometálico no resulta activo para la reacción catalítica (ver Figura A3.3).

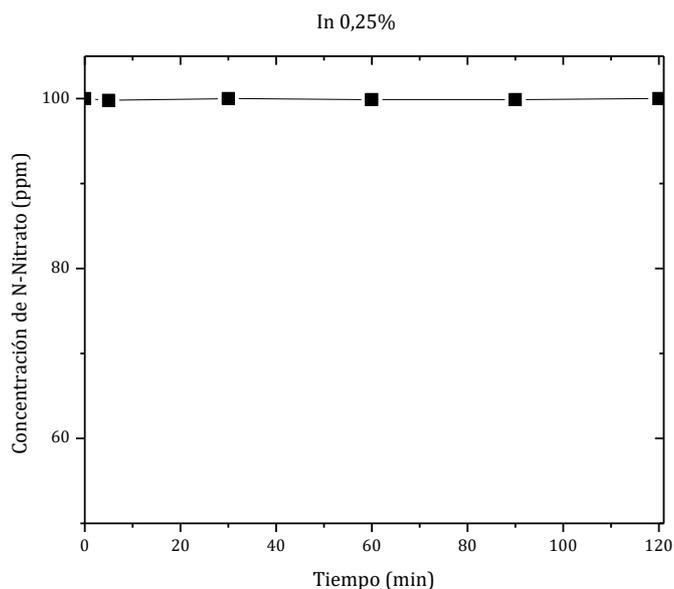


Figura A3. 3. Concentración de nitrato en función del tiempo de contacto con el catalizador monometálico In (0,25) %p/p. Condiciones de reacción: 100 ppm de N-NO₃ ; Relación masa de catalizador/volumen del reactor: 2,5g/L.

La misma prueba se realizó con el catalizador catalizador de Pd/Al₂O₃ 1 %p/p. El objetivo de este experimento era verificar que el catalizador mono metálico de Pd, resultara poco activo o inactivo para la eliminación de los nitratos. Al cabo de 2 horas, la concentración de nitrato resulto prácticamente igual a la inicial, y no se detectó la presencia de nitrito o amonio. Con estos resultados, se corroboró, que el catalizador de Pd monometálico no resulta activo para la reacción catalítica (Ver Figura A3.4).

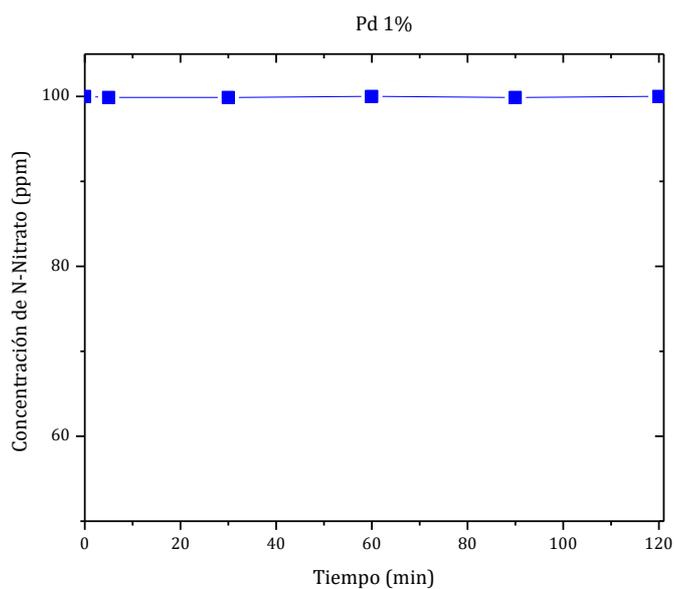


Figura A3. 4. Concentración de nitrato en función del tiempo de contacto con el catalizador monometálico Pd (1)%p/p. Condiciones de reacción: 100 ppm de N-NO₃ ; Relación masa de catalizador/volumen del reactor: 2,5g/L.

Selección de agentes reductores

Una vez que seleccionó los agentes reductores, se utilizó como punto de partida la concentración estequiométrica (Agente reductor/Nitrato) de cada una de las reacciones involucradas, cuando ésta era conocida. Los resultados de los experimentos previos, ya descritos en el Capítulo 2, se presentan en la Tabla A3.1.

Tabla A3. 1. Comparación de las conversiones de nitrato obtenidas utilizando distintos agentes reductores, distintas relaciones Agente Reductor (AR)/Nitrato y diferentes pH.

Agente Reductor (AR)	Relación AR/NO ₃	pH	Conversión X (%) 120 min
Hidracina	2/1	3	10
	2/1	5	5
	2/1	7	9
	35/1	Sin control	45
Glucosa	5/2	5	5
	1/4	5	5
Formaldehído	5/4	5	0
	5/2	5	0
Oxalato de sodio	2/1	5	18
	2/1	3	41
Citrato de sodio	25/1	5	22
	2/1	7	5
	2/1	5	53
	2/1	3	46
Ácido Fórmico	5/2	3	79
	5/2	5	100
	5/2	7,5	20
	5/2	9	29

En la Tabla A3.1 se puede verificar que los agentes reductores que tuvieron mejor conversión en las condiciones evaluadas, fueron: Ácido fórmico, citrato de sodio, oxalato de sodio.

Efecto del suministro de N₂ durante la reacción

Este efecto se estudió, puesto que se encontró bibliografía en la cual se refería que se observaba una mejora en la selectividad de la reacción al burbujear N₂ en el sistema. Luego, en la figura A3.5 se puede observar la actividad catalítica vs tiempo de las reacciones de reducción de nitrato hechas en tres diferentes condiciones. Una se realizó sin control del pH con burbujeo de N₂, otra se realizó controlando el pH en 5 con burbujeo de N₂, y la tercera, controlando el pH en 5 y sin burbujeo de N₂.

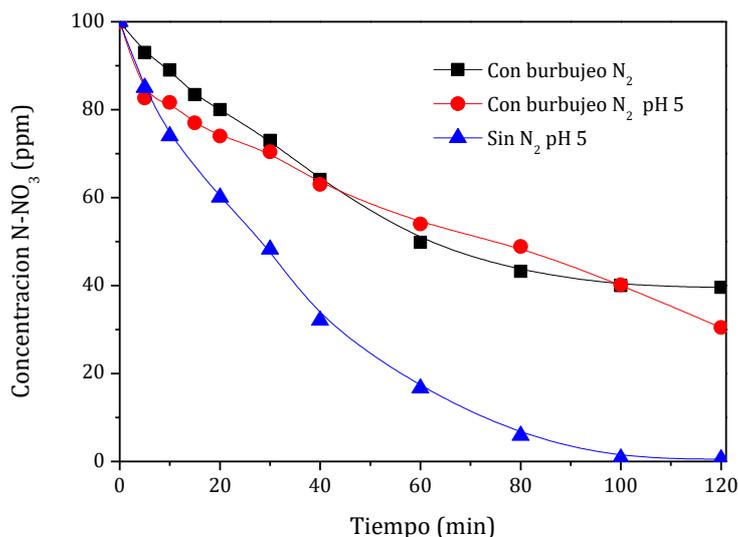


Figura A3. 5. Concentración de nitrato vs tiempo Catalizador Pd:In (1:0.25) %P/P.

Cuando el pH se mantuvo en 5 (Fig. A3.5), fue posible comparar la influencia del suministro de N₂ sobre la reacción. Antes de que comenzara la reacción, se burbujeo N₂ en los medios acuosos para eliminar el oxígeno disuelto o adsorbido sobre la superficie del catalizador. Cuando el burbujeo se mantuvo durante la reacción, la conversión de nitrato disminuyó en comparación con la obtenida sin suministro de N₂, y el control del pH solo favoreció ligeramente la actividad catalítica. La disminución de la actividad observada con el suministro de N₂ durante la reacción puede ser causada por el efecto de desprendimiento (stripping) y la consiguiente pérdida parcial del hidrógeno generado por la descomposición del ácido fórmico.

A seguir en las Figuras A3.6 y A3.7 se muestran las concentraciones de nitrito vs tiempo y amonio formado vs tiempo respectivamente en las condiciones operacionales previamente mencionadas.

Observando la Fig. A3.6, se ve la formación de nitrito y su respectivo consumo durante las reacciones en que el pH fue controlado en 5. Sin embargo, con el burbujeo de nitrógeno sin control de pH, el nitrito prácticamente no fue detectado. Por la Figura A3.5 se pudo observar la reducción de nitrato, lo que sugiere que el nitrito formado podría estar siendo consumido a una velocidad mayor a la de la formación de conversión de nitrato, por lo que no se logra detectarlo

en el medio de reacción. Esto se puede atribuir a que el burbujeo actúa como un sistema que va limpiando la superficie para que rápidamente se adsorban los iones y reaccionen

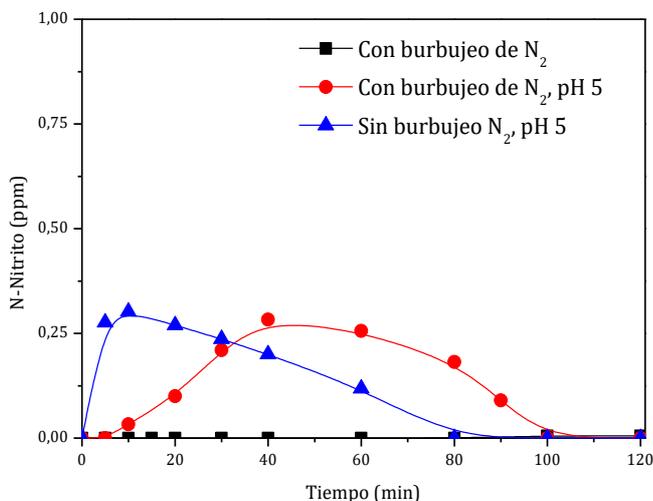


Figura A3. 6. Formación de nitrito vs tiempo durante la reducción de nitrato, en diferentes condiciones experimentales: con burbujeo de N₂, con y sin control de pH, y sin burbujeo de N₂, con control de pH.

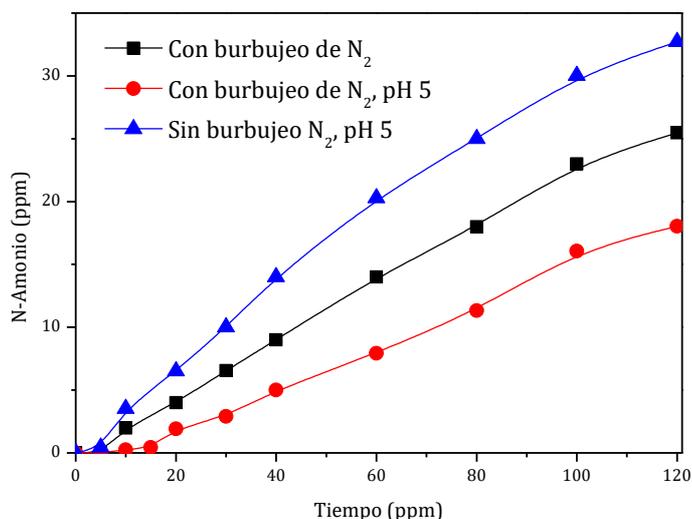


Figura A3. 7. Formación de amonio en función del tiempo de reacción durante reducción de nitrato, en diferentes condiciones experimentales: con burbujeo de N₂, con y sin control de pH, y sin burbujeo de N₂, con control de pH.

La formación de amonio vs tiempo de reacción muestra curvas de comportamiento creciente y lineal con el tiempo, de acuerdo al esperado.

El hidrógeno sin reaccionar dejó el reactor disminuyendo su disponibilidad para la reducción de nitrato. Este efecto fue estudiado por Ding et al [140]. Mostraron que el sistema

abierto permite el escape parcial de gases durante la reacción, lo que hace que la reacción general sea menos efectiva en comparación con el sistema cerrado.

En la Tabla A3.2 se muestran las velocidades de reacción iniciales, y respectivas selectividades a gases de Nitrógeno, predominantemente N_2 , en misma conversión.

Tabla A3. 2. Velocidades iniciales de las reacciones de la Figura A3.5.

Reacción	v_{\dagger} (ppm/min)	$S_{N_2}^*$	%X _{120'}	[NH ₄] _{120'}	[NO ₂] _{120'}
Con N ₂ *	1,2±0,1	62,3	60,4	25,5	n. d.
Con N ₂ pH 5	3,4 ±0,1	74,0	69,6	18,0	n. d.
Sin N ₂ pH 5	3,9 ±0,1	80,0	99,9	32,7	n. d.

n. d. no detectado. Conversión de nitrato de 60%.

v_{\dagger} Velocidad de consumo de nitrato, calculado a 10% de conversión.

* a la misma conversión y con pH inicial: 2,8 y pH final: 8,5.

Las velocidades iniciales, determinadas al 10% de conversión, muestran dos comportamientos. Por un lado, el control de pH favoreció la actividad catalítica en la reducción de nitrato. Por otra parte, el aporte de gas N_2 durante la reacción tuvo pequeña influencia negativa en la actividad inicial. El aporte de N_2 promueve el efecto de arrastre de hidrógeno en la superficie del catalizador, generado en la descomposición del AF, disminuyendo parcialmente la velocidad inicial de la reacción.

Es posible visualizar en la Tabla A3.2 que el control de pH favorece la selectividad hacia gases de N_2 . Esto era esperado, dado que esta descrito en numerosos estudios en los cuales el control de pH es uno de los parámetros fundamentales en la reducción de nitratos [92, 139, 236]. El pH ácido promueve, en general menor selectividad a amonio. Entretanto, ese no es el único factor que afecta en la selectividad, como ya fue dicho anteriormente. En cuanto a la selectividad a gases de N_2 de las reacciones evaluadas, calculadas a la misma conversión, mostraron los siguientes resultados: Sin N_2 pH 5 > con N_2 pH5 > con N_2 .

Anexo 4

En el Anexo 4 se agregan informaciones complementares, referentes al Capítulo 4.

Hoja de seguridad del hidrato de hidracina

HIDRAZINA

ICSC: 0281

 <p style="text-align: center;"> HIDRAZINA Diamina Hidruro de nitrógeno N_2H_4/H_2N-NH_2 Masa molecular: 32.1 </p> <p style="text-align: right;">  </p>			
<p>Nº CAS 302-01-2 Nº RTECS MU7175000 Nº ICSC 0281 Nº NU 2029 Nº CE 007-008-00-3</p>			
TIPOS DE PELIGRO/ EXPOSICION	PELIGROS/ SINTOMAS AGUDOS	PREVENCION	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	Inflamable.	Evitar las llamas, NO producir chispas y NO fumar.	Polvo, espuma resistente al alcohol, agua pulverizada, dióxido de carbono.
EXPLOSION	Por encima de 38°C: pueden formarse mezclas explosivas vapor/aire. Riesgo de incendio y explosión en contacto con muchas materiales.	Por encima de 38°C: sistema cerrado, ventilación y equipo eléctrico a prueba de explosión.	En caso de incendio: mantener fríos los bidones y demás instalaciones rociando con agua. Combatir el incendio desde un lugar protegido.
EXPOSICION		¡HIGIENE ESTRICTA! ¡EVITAR LA EXPOSICION DE MUJERES (EMBARAZADAS)!	¡CONSULTAR AL MEDICO EN TODOS LOS CASOS!
• INHALACION	Sensación de quemazón, tos, dolor de cabeza, náuseas, jadeo, dolor de garganta, convulsiones.	Ventilación, extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo, posición de semiincorporado y proporcionar asistencia médica.
• PIEL	-PUEDA ABSORBERSE! Enrojecimiento, quemaduras cutáneas, dolor.	Guantes protectores y traje de protección.	Aclarar con agua abundante, después quitar la ropa contaminada y aclarar de nuevo y proporcionar asistencia médica. Utilizar guantes protectores cuando se presten primeros auxilios.
• OJOS	Enrojecimiento, dolor, quemaduras profundas graves.	Pantalla facial o protección ocular combinada con la protección respiratoria.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad) y proporcionar asistencia médica.
• INGESTION	Calambres abdominales, confusión, convulsiones, vómitos, debilidad, pérdida del conocimiento.	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo. Lavarse las manos antes de comer.	Enjuagar la boca, NO provocar el vómito, no dar nada a beber y proporcionar asistencia médica.

Hoja de seguridad del hidrato de hidracina - Continuación

HIDRAZINA

ICSC: 0281

D A T O S I M P O R T A N T E S	<p>ESTADO FISICO; ASPECTO Líquido higroscópico, incoloro, humeante, de olor acre.</p> <p>PELIGROS FISICOS</p> <p>PELIGROS QUIMICOS La sustancia se descompone, produciendo vapores amoniacales, hidrógeno y óxidos de nitrógeno, causando peligro de incendio y explosión. La sustancia es un agente reductor fuerte y reacciona violentamente con oxidantes. La sustancia es moderadamente básica. Reacciona violentamente con muchos metales, óxidos metálicos y materiales porosos. porous materials, originando peligro de incendio y explosión. Aire u oxígeno no son requeridos para su descomposición.</p> <p>LIMITES DE EXPOSICION TLV (como TWA): 0.01 ppm; 0.013 mg/m³ (piel) A2 (ACGIH 1995-1996). MAK: IIIA2 (piel) (1996).</p>	<p>VIAS DE EXPOSICION La sustancia se puede absorber por inhalación del vapor, a través de la piel y por ingestión.</p> <p>RIESGO DE INHALACION Por evaporación de esta sustancia a 20°C se puede alcanzar muy rápidamente una concentración nociva en el aire.</p> <p>EFFECTOS DE EXPOSICION DE CORTA DURACION La sustancia es corrosiva para los ojos y la piel. El vapor de la sustancia es corrosiva para el tracto respiratorio. La inhalación del vapor puede originar edema pulmonar (véanse Notas). La sustancia puede causar efectos en el hígado, el riñón, y el sistema nervioso central. La exposición puede producir la muerte. Los efectos pueden aparecer de forma no inmediata. Se recomienda vigilancia médica.</p> <p>PELIGROS FISICOS El contacto prolongado o repetido puede producir sensibilización de la piel. La sustancia puede afectar al hígado, al riñón y al sistema nervioso central. Esta sustancia es posiblemente carcinógena para los seres humanos.</p>
PROPIEDADES FISICAS	<p>Punto de ebullición: 114°C Punto de fusión: 2°C Densidad relativa (agua = 1): 1.01 Solubilidad en agua: Muy elevada Presión de vapor, kPa a 20°C: 1.4 Densidad relativa de vapor (aire = 1): 1.1</p>	<p>Densidad relativa de la mezcla vapor/aire a 20°C (aire = 1): 1.00 Punto de inflamación: 38°C (c.c.) Temperatura de autoignición: (véanse Notas) Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 1.8-100 Coeficiente de reparto octanol/agua como log Pow: -3.1</p>
DATOS AMBIENTALES	<p>La sustancia es muy tóxica para los organismos acuáticos.</p>	



Información obtenida en [248].

Ensayos de adsorción

El primer estudio que se realizó, utilizando el soporte de fibra de carbono activado (ACF) y concentraciones conocidas iniciales de nitratos (100 N ppm) fue de absorción de nitratos (Figura A4.1). Con este, se verificó que los nitratos no se absorben en el soporte, pasadas 24h de tiempo de evaluación

El mismo procedimiento se hizo utilizando una solución de ácido fórmico (828 ppm). Se constató que, a las 24h de contacto, aproximadamente 10% de la concentración inicial se encontraba adsorbida sobre el soporte. Sin embargo, a las 2h de reacción esa cantidad fue depreciable.

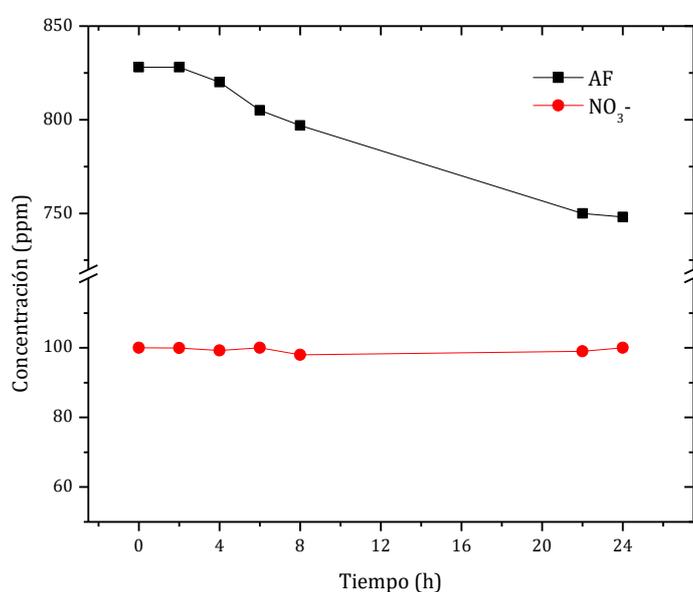


Figura A4. 1. Concentración de las soluciones de nitrato de potasio y ácido fórmico en función del tiempo de contacto con el soporte (ACF).

Anexo 5

En el Anexo 5 se agregan informaciones complementares, referentes al Capítulo 5.

Absorbancia versus longitud de onda de las soluciones de nitrato de potasio, nitrito de potasio y ácido fórmico.

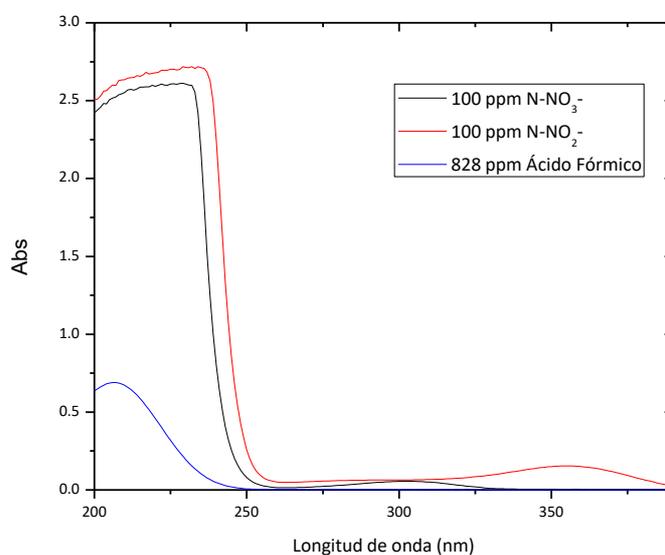


Figura A5. 1 Absorbancia versus longitud de onda de las soluciones de nitrato de potasio, nitrito de sodio y ácido fórmico.

Diagramas de Pourbaix

Los diagramas de Pourbaix fueron obtenidos por el software Hydramedusa.

Los diagramas de Pourbaix, desarrollados por Marcel Pourbaix (CEBELCOR Bélgica, 1904-1998), son diagramas en los que se relaciona el potencial de un determinado metal con el pH de la solución con la que se contacta y que permiten predecir si ese metal presenta o no la tendencia a corroer en ese medio. Los principales usos de estos diagramas son:

1. predecir la dirección espontánea de las reacciones,
2. estimar la composición de los productos de la corrosión, y
3. prever cambios ambientales que prevean o reduzcan el ataque corrosivo.

Sin embargo, aunque estos diagramas proporcionan una base muy firme, desde el punto de vista termodinámico, en la interpretación de las reacciones de corrosión, se debe tener cuidado en su utilización ya presentan las mismas limitaciones de cualquier cálculo termodinámico:

Suponen que todas las reacciones consideradas son reversibles y rápidas, lo que no siempre sucede.

- no informan sobre la cinética de los procesos (velocidades de las reacciones) sólo indicando si una reacción es o no termodinámicamente posible.

- aplican el término pasivación a las zonas de estabilidad de los óxidos (o hidróxidos), independientemente de sus propiedades protectoras. La protección sólo es efectiva si la película es adherente y no porosa.

- Sólo se aplican a metales puros (no existen para las aleaciones) y en soluciones sin especies complejas o que formen sales insolubles.

A continuación, se exhiben los diagramas de Pourbaix para el ácido fórmico, y sus respectivas interacciones con las soluciones de nitrato de potasio y nitrito de sodio.

medio.

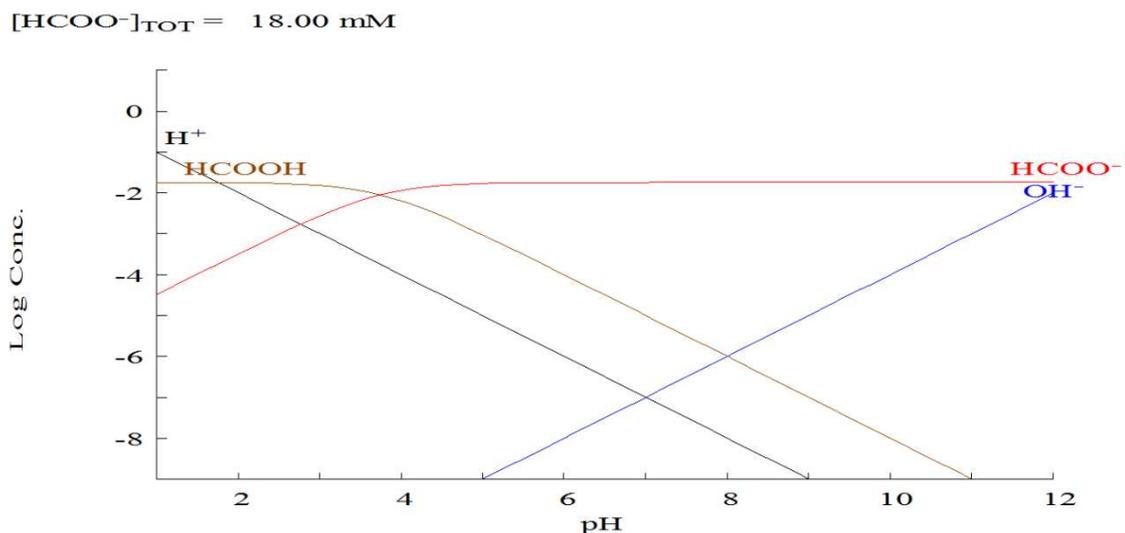


Figura A5. 2. Diagrama del ácido fórmico en función del pH del medio.

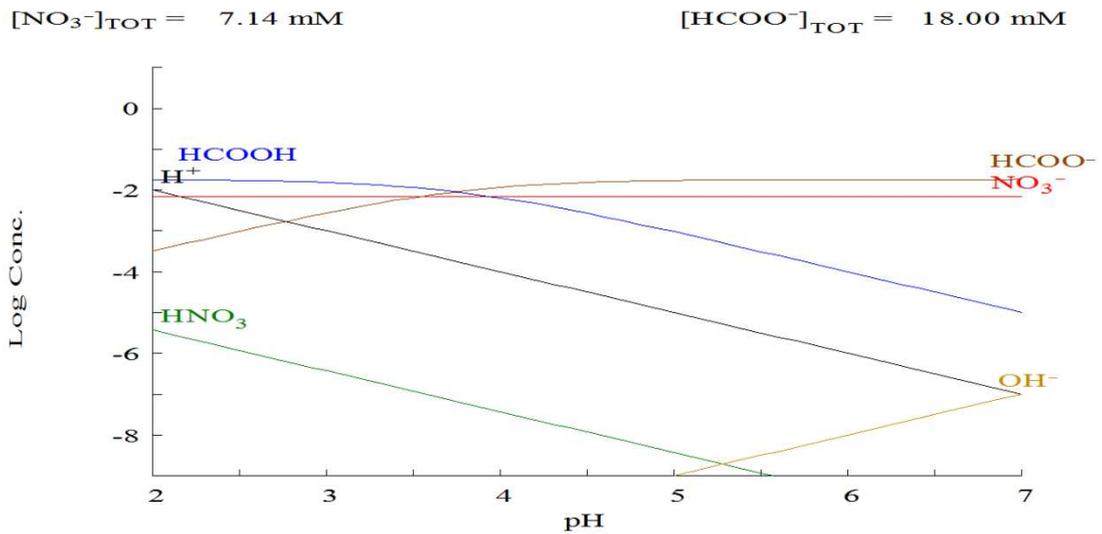


Figura A5. 3. Diagrama del ácido fórmico en presencia de nitrato, en las concentraciones utilizadas en el capítulo 3, 4, y 5.

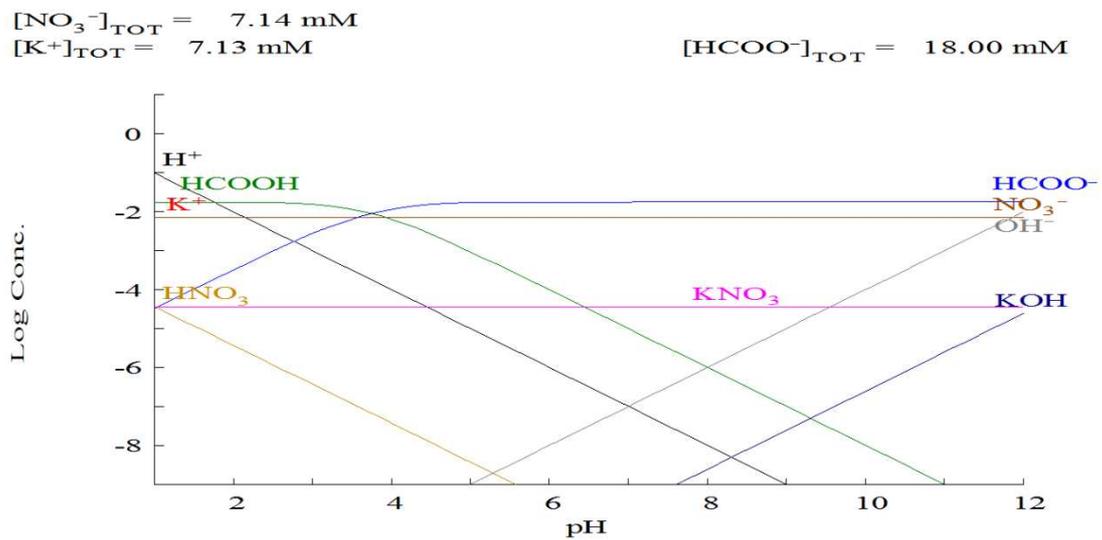


Figura A5. 4. Diagrama del ácido fórmico en presencia de nitrato, en las concentraciones utilizadas en el capítulo 3, 4, y 5, considerando la presencia del K en el medio acuoso.

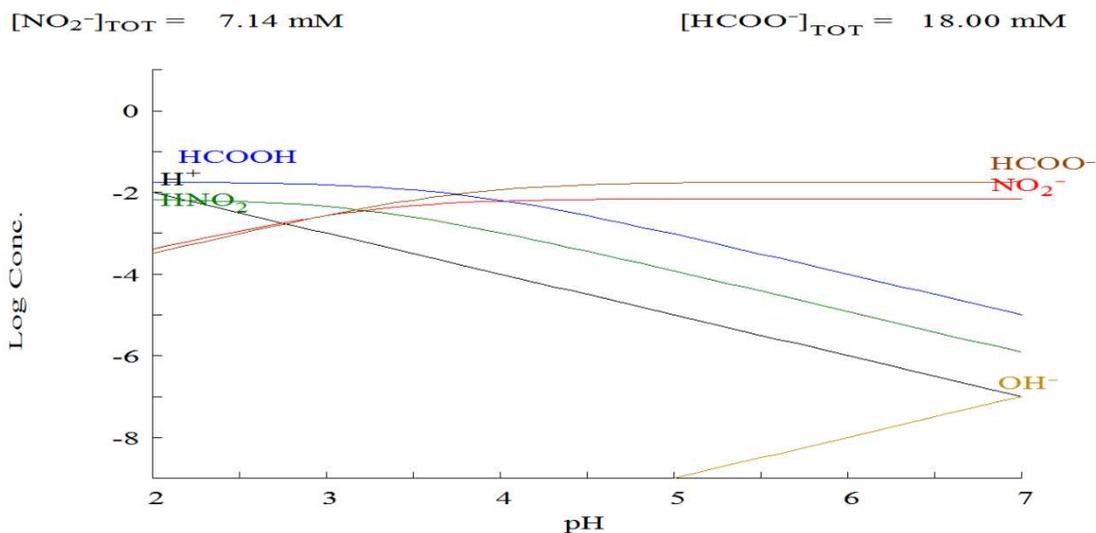


Figura A5. 5. Diagrama del ácido fórmico en presencia de nitrito, en función del pH del medio.

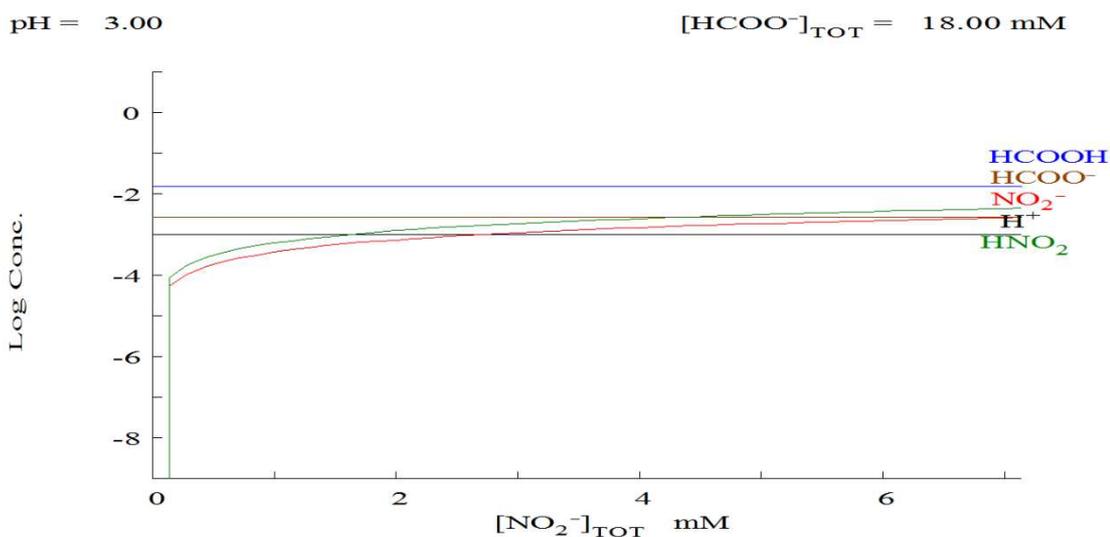


Figura A5. 6. Diagrama del ácido fórmico en presencia de nitrito, en función de la concentración de iones en el medio, a pH 3.

El diagrama muestra que es termodinámicamente posible la presencia del HNO₂ en el medio, para las reacciones realizadas a pH 3.

Referencias

- [1] F.M. Zoppas, M.L. Bosko, A. Devard, F.A. Marchesini, A. Meneguzzi, A.M. Bernardes, E.E. Miró, Nanocatalisadores de fibras de carbono revestidas com Pd e Pd/In aplicados na purificação de água, XX Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, Associação Brasileira de Recursos Hídricos, Bento Gonçalves, 2013.
- [2] A.M. Bernardes, R.F.D. Costa, V.L.V. Fallavena, M.A.S. Rodrigues, M.D. Trevisan, J.Z. Ferreira, Electrochemistry as a clean technology for the treatment of effluents: The application of electro dialysis, *Metal Finishing*, 98 (2000) 52-114.
- [3] S. Garcia-Segura, M. Lanzarini-Lopes, K. Hristovski, P. Westerhoff, Electrocatalytic reduction of nitrate: Fundamentals to full-scale water treatment applications, *Applied Catalysis B: Environmental*, 236 (2018) 546-568.
- [4] C. Korzenowski, M.A.S. Rodrigues, L. Bresciani, A.M. Bernardes, J.Z. Ferreira, Purification of spent chromium bath by membrane electrolysis, *J Hazard Mater*, 152 (2008) 960-967.
- [5] C. Korzenowski, M. Minhalma, A.M. Bernardes, J.Z. Ferreira, M.N. de Pinho, Nanofiltration for the treatment of coke plant ammoniacal wastewaters, *Sep Purif Technol*, 76 (2011) 303-307.
- [6] A.O. Giacobbo, M. ; Duarte, E.; Mira, H. M. C. ; Bernardes, A. M. ; de Pinho, M. N. ; Ultrafiltration Based Process for the Recovery of Polysaccharides and Polyphenols from Winery Effluents, *Separation Science and Technology*, 48 (2013) 438-444.
- [7] F.M. Zoppas, A. Giacobbo, R.B. Rossoni, A.M. Bernardes, A. Meneguzzi, Evaluación de la nitrificación en el tratamiento de las aguas residuales de curtido con bioreactor de membrana durante la aclimatación del lodo, in: ABES (Ed.) VIII Simposio Internacional de Qualidade Ambiental, ABES, Porto Alegre, 2012.
- [8] A. Zoppas F. M. ; Giacobbo, ; Bernardes, A. M. ; Antileo, C. ; Meneguzzi, A., Tratamento de Efluentes em hotéis por reatores de biodiscos, in: AMBIENTUR (Ed.) Simpósio Nacional sobre Gestão Ambiental de Empreendimentos Turísticos, Bento Gonçalves, 2013, pp. 8.
- [9] A. Moura Bernardes, M.A. Siqueira Rodrigues, nio, J. Zoppas Ferreira, Electro dialysis and water reuse : novel approaches, Springer, Heidelberg, 2013.
- [10] F.A. Marchesini, Tecnologías Catalíticas para el tratamiento de aguas. Eliminación de Nitratos y Nitritos utilizando catalizadores bimetálicos, Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, 2008.
- [11] T. Yang, K. Doudrick, P. Westerhoff, Photocatalytic reduction of nitrate using titanium dioxide for regeneration of ion exchange brine, *Water Research*, 47 (2013) 1299-1307.
- [12] D.P. Barbosa, P. Tchiéta, M.d.C. Rangel, F. Epron, The use of a cation exchange resin for palladium-tin and palladium-indium catalysts for nitrate removal in water, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 366 (2013) 294-302.
- [13] C. Neyertz, F.A. Marchesini, A. Boix, E. Miró, C.A. Querini, Catalytic reduction of nitrate in water: Promoted palladium catalysts supported in resin, *Applied Catalysis A: General*, 372 (2010) 40-47.
- [14] R.Y. Surampalli, R.D. Tyagi, O.K. Scheible, J.A. Heidman, Nitrification, denitrification and phosphorus removal in sequential batch reactors, *Bioresource Technol*, 61 (1997) 151-157.
- [15] M. Fuerhacker, H. Bauer, R. Ellinger, U. Sree, H. Schmid, F. Zibuschka, H. Puxbaum, Approach for a novel control strategy for simultaneous nitrification/denitrification in activated sludge reactors, *Water Res*, 34 (2000) 2499-2506.
- [16] T. Hidaka, H. Yamada, M. Kawamura, H. Tsuno, Effect of dissolved oxygen conditions on nitrogen removal in continuously fed intermittent-aeration process with two tanks, *Water Sci Technol*, 45 (2002) 181-188.
- [17] T. Watanabe, S. Hashimoto, M. Kuroda, Simultaneous nitrification and denitrification in a single reactor using bio-electrochemical process, *Water Sci Technol*, 46 (2002) 163-169.
- [18] T. Khin, A.P. Annachhatre, Novel microbial nitrogen removal processes, *Biotechnol Adv*, 22 (2004) 519-532.

- [19] K. Pynaert, B.F. Smets, D. Beheydt, W. Verstraete, Start-up of autotrophic nitrogen removal reactors via sequential biocatalyst addition, *Environ Sci Technol*, 38 (2004) 1228-1235.
- [20] J.B. Holman, D.G. Wareham, COD, ammonia and dissolved oxygen time profiles in the simultaneous nitrification/denitrification process, *Biochem Eng J*, 22 (2005) 125-133.
- [21] K.A. Third, B. Gibbs, M. Newland, R. Cord-Ruwisch, Long-term aeration management for improved N-removal via SND in a sequencing batch reactor, *Water Res*, 39 (2005) 3523-3530.
- [22] T. Sumino, K. Isaka, H. Ikuta, Y. Saiki, T. Yokota, Nitrogen removal from wastewater using simultaneous nitrate reduction and anaerobic ammonium oxidation in single reactor, *J Biosci Bioeng*, 102 (2006) 346-351.
- [23] Y.C. Chiu, L.L. Lee, C.N. Chang, A.C. Chao, Control of carbon and ammonium ratio for simultaneous nitrification and denitrification in a sequencing batch bioreactor, *Int Biodeter Biodegr*, 59 (2007) 1-7.
- [24] S.T. Matsumoto, A.; Tsuneda, S.; Modeling of membrane-aerated biofilm: Effects of C/N ratio, biofilm thickness and surface loading of oxygen on feasibility of simultaneous nitrification and denitrification, *Biochem Eng J*, 37 (2007) 98-107.
- [25] X.H. Zhang, J.T. Zhou, H.Y. Guo, Y.Y. Qu, G.F. Liu, L.H. Zhao, Nitrogen removal performance in a novel combined biofilm reactor, *Process Biochem*, 42 (2007) 620-626.
- [26] S. Ghafari, M. Hasan, M.K. Aroua, Bio-electrochemical removal of nitrate from water and wastewater - A review, *Bioresour Technol*, 99 (2008) 3965-3974.
- [27] J.P. Ma, Y.; Wang, L.; Wang, S.; Effect of temperature on denitrification and profiles of pH during the process, *China Environmental Science*, 28 (2008).
- [28] J. Fernández, J. Bonastre, J. Molina, A.I. del Río, F. Cases, Study on the specific capacitance of an activated carbon cloth modified with reduced graphene oxide and polyaniline by cyclic voltammetry, *European Polymer Journal*, 92 (2017) 194-203.
- [29] M.L. Bosko, M.A.S. Rodrigues, J.Z. Ferreira, E.E. Miró, A.M. Bernardes, Nitrate reduction of brines from water desalination plants by membrane electrolysis, *J Membrane Sci*, 451 (2014) 276-284.
- [30] D.W. Hatchett, N.M. Millick, J.M. Kinyanjui, S. Pookpanratana, M. Bär, T. Hofmann, A. Luinetti, C. Heske, The electrochemical reduction of PdCl₄²⁻ and PdCl₆²⁻ in polyaniline: Influence of Pd deposit morphology on methanol oxidation in alkaline solution, *Electrochim Acta*, 56 (2011) 6060-6070.
- [31] J.M. Roller, M.J. Arellano-Jiménez, H. Yu, R. Jain, C.B. Carter, R. Maric, Catalyst nanoscale assembly from the vapor phase on corrosion resistant supports, *Electrochim Acta*, 107 (2013) 632-655.
- [32] M.-S. Kim, S.-H. Chung, C.-J. Yoo, M.S. Lee, I.-H. Cho, D.-W. Lee, K.-Y. Lee, Catalytic reduction of nitrate in water over Pd-Cu/TiO₂ catalyst: Effect of the strong metal-support interaction (SMSI) on the catalytic activity, *Applied Catalysis B: Environmental*, 142-143 (2013) 354-361.
- [33] X. Fan, C. Franch, E. Palomares, A.A. Lapkin, Simulation of catalytic reduction of nitrates based on a mechanistic model, *Chem Eng J*, 175 (2011) 458-467.
- [34] F. Deganello, L.F. Liotta, A. Macaluso, A.M. Venezia, G. Deganello, Catalytic reduction of nitrates and nitrites in water solution on pumice-supported Pd-Cu catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 24 (2000) 265-273.
- [35] M.A. Jaworski, I.D. Lick, G.J. Siri, M.L. Casella, ZrO₂-modified Al₂O₃-supported PdCu catalysts for the water denitrification reaction, *Applied Catalysis B: Environmental*, 156-157 (2014) 53-61.
- [36] M.A. Jaworski, V. Vetere, H.P. Bideberripe, G.J. Siri, M.L. Casella, Structural aspects of PtSn/ γ -Al₂O₃ catalysts prepared through surface-controlled reactions: Behavior in the water denitrification reaction, *Applied Catalysis A: General*, 453 (2013) 227-234.
- [37] F.A. Marchesini, L.B. Gutierrez, C.A. Querini, E.E. Miró, Pt,In and Pd,In catalysts for the hydrogenation of nitrates and nitrites in water. FTIR characterization and reaction studies, *Chem Eng J*, 159 (2010) 203-211.
- [38] F.A. Marchesini, S. Irusta, C. Querini, E. Miró, Spectroscopic and catalytic characterization of Pd-In and Pt-In supported on Al₂O₃ and SiO₂, active catalysts for nitrate hydrogenation, *Applied Catalysis A: General*, 348 (2008) 60-70.

- [39] E.-k. Choi, K.-h. Park, H.-b. Lee, M. Cho, S. Ahn, Formic acid as an alternative reducing agent for the catalytic nitrate reduction in aqueous media, *Journal of Environmental Sciences*, 25 (2013) 1696-1702.
- [40] Y.-n. Guo, J.-h. Cheng, Y.-y. Hu, D.-h. Li, The effect of TiO₂ doping on the catalytic properties of nano-Pd/SnO₂ catalysts during the reduction of nitrate, *Applied Catalysis B: Environmental*, 125 (2012) 21-27.
- [41] U. Prüsse, K.-D. Vorlop, Supported bimetallic palladium catalysts for water-phase nitrate reduction, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 173 (2001) 313-328.
- [42] A. Garron, F. Epron, Use of formic acid as reducing agent for application in catalytic reduction of nitrate in water, *Water Res*, 39 (2005) 3073-3081.
- [43] C. Franch Martí, Eliminación catalítica de nitratos en continuo en aguas naturales, Departamento de Química, Universitat Politecnica de Valencia, Valencia, 2011.
- [44] S.R. Buss, M.O. Rivett, P. Morgan, C.D. Bemment, Science Report: Attenuation of nitrate in the sub-surface environment, United Kingdom, 2005.
- [45] M. Hähnlein, U. Prüße, J. Daum, V. Morawsky, M. Kröger, M. Schröder, M. Schnabel, K.D. Vorlop, Preparation of microscopic catalysts and colloids for catalytic nitrate and nitrite reduction and their use in a hollow fibre dialyser loop reactor, in: B. Delmon, P.A. Jacobs, R. Maggi, J.A. Martens, P. Grange, G. Poncelet (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier 1998, pp. 99-107.
- [46] T. Yuranova, L. Kiwi-Minsker, C. Franch, A.E. Palomares, S. Armenise, E. García-Bordejé, Nanostructured Catalysts for the Continuous Reduction of Nitrates and Bromates in Water, *Ind Eng Chem Res*, 52 (2013) 13930-13937.
- [47] A. Baylet, S. Royer, P. Marécot, J.M. Tatibouët, D. Duprez, Effect of Pd precursor salt on the activity and stability of Pd-doped hexaaluminate catalysts for the CH₄ catalytic combustion, *Applied Catalysis B: Environmental*, 81 (2008) 88-96.
- [48] N. Wei, H. Cui, X. Wang, X. Xie, M. Wang, L. Zhang, J. Tian, Hierarchical assembly of In₂O₃ nanoparticles on ZnO hollow nanotubes using carbon fibers as templates: Enhanced photocatalytic and gas-sensing properties, *Journal of Colloid and Interface Science*, 498 (2017) 263-270.
- [49] USEPA, Ground Water and Drinking Water. Table of Regulated Drinking Water Contaminants, 2017.
- [50] C.A. Argentino, Normas oficiales para la calidad del agua argentina, 2007.
- [51] WHO, Nitrate and Nitrite in Drinking-water, Switzerland, 2016.
- [52] PORTARIA Nº 2.914, DE 12 DE DEZEMBRO DE 2011, in: M.d. Saúde (Ed.) Brasil, 2011.
- [53] F.M. Zoppas, A.M. Bernardes, E. Miró, F.A. Marchesini, Improving selectivity to dinitrogen using Palladium-Indium coated on activated carbon fibers: Preparation, characterization and application in water-phase nitrate reduction using formic acid as an alternative reductant source, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6 (2018) 4764-4772.
- [54] S.d.R.H.d.l. Nación, Desarrollo de niveles guia nacionales de calidad de agua ambiente correspondientes a nitratos y nitritos, 2003.
- [55] D.R. Medeiros, Eficiência, Sedimentabilidade e Composição da Microfauna de Lodos Ativados de Fluxo Contínuo e em Batelada, removendo Nitrogênio, UFRGS, 2005.
- [56] A.M.L. Philips, Utilização De Reator De Biodiscos Para Tratamento De Efluentes Com Altas Concentrações De Nitrogênio, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal De Santa Catarina, Florianópolis, 2008.
- [57] F.M. Zoppas, Estudo da remoção de nitrogênio em efluentes por nitrificação e desnitrificação simultânea, Departamento de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012, pp. 101.
- [58] M. Marchetto, E.P. Gianotti, J.R. Campos, R.C. Pires, E.D. Moraes, Estimate of denitrifying microbiota in tertiary sewage treatment and kinetics of the denitrification process using different sources of carbon, *Braz J Microbiol*, 34 (2003) 104-110.
- [59] M. Eddy, *Wastewater Engineering - Treatment and reuse*, McGraw-Hill, Boston, 2003.
- [60] C. Fux, S. Velten, V. Carozzi, D. Solley, J. Keller, Efficient and stable nitrification and denitrification of ammonium-rich sludge dewatering liquor using an SBR with continuous loading (vol 40, pg 2765, 2006), *Water Res*, 40 (2006) 3478-3478.

- [61] C. Antileo, A. Werner, G. Ciudad, C. Munoz, C. Bornhardt, D. Jeison, H. Urrutia, Novel operational strategy for partial nitrification to nitrite in a sequencing batch rotating disk reactor, *Biochem Eng J*, 32 (2006) 69-78.
- [62] C.A.E. Beltran, Aplicación de un sistema de control supervisor de pH y OD en la operación continua de un reactor nitrificante de disco rotatório, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de La Frontera, Temuco, Chile, 2008.
- [63] H.A.S. Medina, Integración de estrategias de operación para la degradación de componentes amoniacales de aguas residuales en un reactor SBR (Sequencing Batch Reactor) mediante SND (Nitrificación y Desnitrificación Simultánea, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de La Frontera, Temuco, 2008.
- [64] G.A.B. Ciudad, Nitrificación-desnitrificación vía nitrito en reactores de discos rotatorios bajo dos modalidades de operación: continua y secuenciada, Departamento de Engenharia Química. Instituto de Agroindústria, Universidad de La Frontera, Temuco, 2007.
- [65] M.J.F. Cox, Desarrollo de una estrategia de operación para promover el proceso nitrificación - desnitrificación simultánea en un reactor secuencial de biopelícula, Departamento De Ingeniería Química, Universidad de La Frontera, Temuco, 2009.
- [66] F.M. Zoppas, A. Meneguzzi, H. Urrutia, A.M. Bernardes, C. Antileo, Comparison of different strategies for nitrogen removal by simultaneous nitrification and denitrification process in a batch rotating disk reactor, *American Journal of Engineering Research*, 6 (2017).
- [67] F.M. Zoppas, A.M. Bernardes, A. Meneguzzi, Parâmetros operacionais na remoção biológica de nitrogênio de águas por nitrificação e desnitrificação simultânea, *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 21 (2016) 29-42.
- [68] R.A. Rozendal, H.V.M. Hamelers, K. Rabaey, J. Keller, C.J.N. Buisman, Towards practical implementation of bioelectrochemical wastewater treatment, *Trends Biotechnol*, 26 (2008) 450-459.
- [69] A.J.M. Stams, F.A.M. de Bok, C.M. Plugge, M.H.A. van Eekert, J. Doling, G. Schraa, Exocellular electron transfer in anaerobic microbial communities, *Environ Microbiol*, 8 (2006) 371-382.
- [70] B.B. Cohen, The bacterial culture as an electrical half-cell, *J Bacteriol*, 21 (1931) 18-19.
- [71] B.H. Kim, H.J. Kim, M.S. Hyun, D.H. Park, Direct electrode reaction of Fe(III)-reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens*, *J Microbiol Biotechn*, 9 (1999) 127-131.
- [72] W.S. Lee, S.H. Hong, J.S. Chung, K. Ryu, I.K. Yoo, Comparison of the operational characteristics between a nitrifying membrane bioreactor and a pre-denitrification membrane bioreactor process, *J Ind Eng Chem*, 16 (2010) 546-550.
- [73] T. Wang, H.M. Zhang, F.L. Yang, S.T. Liu, Z.M. Fu, H.H. Chen, Start-up of the Anammox process from the conventional activated sludge in a membrane bioreactor, *Bioresource Technol*, 100 (2009) 2501-2506.
- [74] I.A.S. Ortiz, Remoção de nitrogênio de água residuária de produção intensiva de tilápias com recirculação utilizando reator de leito fluidizado com circulação em tubos concêntricos, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, UNESP, 2009.
- [75] J.L.S.S. Melo, F. D.; Lima, A. M., Avaliação da remoção de nitrogênio orgânico e amoniacal em amostras de esgoto doméstico submetido após-tratamento em tabuleiros irrigados, XIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, XIX Interamerican Congresso of Chemical Engineering Natal, 2000.
- [76] T.C.H. Jonas, G. J, Utilização do aguapé no pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio compartimentado, *Engenharia Ambiental - Espírito Santo do Pinhal*, 2010, pp. 20-32.
- [77] C.E.D.T. Santos, F. J. C.; Vasconcelos, J. H. A.; Lucas, M. C., Remoção anaeróbia de nitrogênio amoniacal por meio de reator com cultura fixa em meio suporte operando em bateladas sequenciais, *Engenharia Ambiental - Espírito Santo do Pinhal*, 7 (2010) 190-203.
- [78] T.H. Martins, Enriquecimento de Consórcios Microbianos em Quimiostatos sob Condições Anammox., Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.
- [79] S. Jain, A. Bansiwale, R.B. Biniwale, S. Milmille, S. Das, S. Tiwari, P. Siluvai Antony, Enhancing adsorption of nitrate using metal impregnated alumina, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3 (2015) 2342-2349.

- [80] L. Szpyrkowicz, S. Daniele, M. Radaelli, S. Specchia, Removal of NO₃⁻ from water by electrochemical reduction in different reactor configurations, *Applied Catalysis B: Environmental*, 66 (2006) 40-50.
- [81] T.F. Beltrame, V. Coelho, L. Marder, J.Z. Ferreira, F.A. Marchesini, A.M. Bernardes, Effect of operational parameters and Pd/In catalyst in the reduction of nitrate using copper electrode, *Environ Technol*, (2017) 1-13.
- [82] T.F. Beltrame, Efeito de parâmetros operacionais e uso de catalisador na redução eletrolítica de nitrato em célula de dois compartimentos com eletrodo de cobre, Departamento de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.
- [83] L. Szpyrkowicz, F. Ricci, M.F. Montemor, R.M. Souto, Characterization of the catalytic films formed on stainless steel anodes employed for the electrochemical treatment of cuprocyanide wastewaters, *J Hazard Mater*, 119 (2005) 145-152.
- [84] S. Tyagi, D. Rawtani, N. Khatri, M. Tharmavaram, Strategies for Nitrate removal from aqueous environment using Nanotechnology: A Review, *Journal of Water Process Engineering*, 21 (2018) 84-95.
- [85] M.A. Menkouchi Sahli, S. Annouar, M. Mountadar, A. Soufiane, A. Elmidaoui, Nitrate removal of brackish underground water by chemical adsorption and by electrodialysis, *Desalination*, 227 (2008) 327-333.
- [86] A. Giwa, V. Dufour, F. Al Marzooqi, M. Al Kaabi, S.W. Hasan, Brine management methods: Recent innovations and current status, *Desalination*, 407 (2017) 1-23.
- [87] J.I. Ordóñez, L. Moreno, J.F. González, L.A. Cisternas, Use of discharged brine from reverse osmosis plant in heap leaching: Opportunity for caliche mining industry, *Hydrometallurgy*, 155 (2015) 61-68.
- [88] G.D.B. Souto, Lixiviado de aterros sanitários brasileiros – estudo de remoção de nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar (“Stripping”), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
- [89] V.B. Jensen, J.L. Darby, C. Seidel, C. Gorman, Nitrate in Potable Water Supplies: Alternative Management Strategies, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44 (2014) 2203-2286.
- [90] O.S.G.P. Soares, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, Activated Carbon Supported Metal Catalysts for Nitrate and Nitrite Reduction in Water, *Catal Lett*, 126 (2008) 253-260.
- [91] N. Barrabés, J. Sá, Catalytic nitrate removal from water, past, present and future perspectives, *Applied Catalysis B: Environmental*, 104 (2011) 1-5.
- [92] J. Martínez, A. Ortiz, I. Ortiz, State-of-the-art and perspectives of the catalytic and electrocatalytic reduction of aqueous nitrates, *Applied Catalysis B: Environmental*, 207 (2017) 42-59.
- [93] A. Shukla, J.V. Pande, A. Bansiwala, P. Osiceanu, R.B. Biniwale, Catalytic Hydrogenation of Aqueous Phase Nitrate Over Fe/C Catalysts, *Catal Lett*, 131 (2009) 451-457.
- [94] S. Bhowmick, S. Chakraborty, P. Mondal, W. Van Renterghem, S. Van den Berghe, G. Roman-Ross, D. Chatterjee, M. Iglesias, Montmorillonite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of arsenic from aqueous solution: Kinetics and mechanism, *Chem Eng J*, 243 (2014) 14-23.
- [95] S. Klimkova, M. Cernik, L. Lacinova, J. Filip, D. Jancik, R. Zboril, Zero-valent iron nanoparticles in treatment of acid mine water from in situ uranium leaching, *Chemosphere*, 82 (2011) 1178-1184.
- [96] C. Della Rocca, V. Belgiorno, S. Meriç, Overview of in-situ applicable nitrate removal processes, *Desalination*, 204 (2007) 46-62.
- [97] Z. Sun, S. Zheng, G.A. Ayoko, R.L. Frost, Y. Xi, Degradation of simazine from aqueous solutions by diatomite-supported nanosized zero-valent iron composite materials, *J Hazard Mater*, 263, Part 2 (2013) 768-777.
- [98] C. Wang, H. Luo, Z. Zhang, Y. Wu, J. Zhang, S. Chen, Removal of As(III) and As(V) from aqueous solutions using nanoscale zero valent iron-reduced graphite oxide modified composites, *J Hazard Mater*, 268 (2014) 124-131.
- [99] G.B. Ortiz de la Plata, O.M. Alfano, A.E. Cassano, 2-Chlorophenol degradation via photo Fenton reaction employing zero valent iron nanoparticles, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 233 (2012) 53-59.

- [100] T. Zhou, Y. Li, J. Ji, F.-S. Wong, X. Lu, Oxidation of 4-chlorophenol in a heterogeneous zero valent iron/H₂O₂ Fenton-like system: Kinetic, pathway and effect factors, *Sep Purif Technol*, 62 (2008) 551-558.
- [101] J. Trawczyński, P. Gheek, J. Okal, M. Zawadzki, M.J.I. Gomez, Reduction of nitrate on active carbon supported Pd-Cu catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 409-410 (2011) 39-47.
- [102] O.S.G.P. Soares, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, Bimetallic catalysts supported on activated carbon for the nitrate reduction in water: Optimization of catalysts composition, *Applied Catalysis B: Environmental*, 91 (2009) 441-448.
- [103] F.A. Marchesini, N. Picard, E.E. Miró, Study of the interactions of Pd,In with SiO₂ and Al₂O₃ mixed supports as catalysts for the hydrogenation of nitrates in water, *Catal Commun*, 21 (2012) 9-13.
- [104] F.A. Marchesini, C.A. Querini, E.E. Miró, F.G. Requejo, J.M. Ramallo-López, Nitrate hydrogenation on Pt,In/Al₂O₃: EXAFS and XANES characterization of fresh and used catalysts, *Catal Commun*, 10 (2008) 355-358.
- [105] U. Matatov-Meytal, M. Sheintuch, Activated carbon cloth-supported Pd-Cu catalyst: Application for continuous water denitrification, *Catalysis Today*, 102-103 (2005) 121-127.
- [106] R. Zhang, D. Shuai, K.A. Guy, J.R. Shapley, T.J. Strathmann, C.J. Werth, Elucidation of Nitrate Reduction Mechanisms on a Pd-In Bimetallic Catalyst using Isotope Labeled Nitrogen Species, *Chemcatchem*, 5 (2013) 313-321.
- [107] O.S.G.P. Soares, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, Nitrate reduction in water catalysed by Pd-Cu on different supports, *Desalination*, 279 (2011) 367-374.
- [108] L. Mattarozzi, S. Cattarin, N. Comisso, P. Guerriero, M. Musiani, L. Vázquez-Gómez, E. Verlato, Electrochemical reduction of nitrate and nitrite in alkaline media at CuNi alloy electrodes, *Electrochim Acta*, 89 (2013) 488-496.
- [109] G. Mendow, A. Sánchez, C. Grosso, C.A. Querini, A novel process for nitrate reduction in water using bimetallic Pd-Cu catalysts supported on ion exchange resin, *Journal of Environmental Chemical Engineering*.
- [110] A. Devadas, S. Vasudevan, F. Epron, Nitrate reduction in water: Influence of the addition of a second metal on the performances of the Pd/CeO₂ catalyst, *J Hazard Mater*, 185 (2011) 1412-1417.
- [111] I. Witońska, S. Karski, J. Rogowski, N. Krawczyk, The influence of interaction between palladium and indium on the activity of Pd-In/Al₂O₃ catalysts in reduction of nitrates and nitrites, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 287 (2008) 87-94.
- [112] F.M. Zoppas, F.A. Marchesini, A. Devard, A.M. Bernardes, E.E. Miró, Controlled deposition of Pd and In on carbon fibers by sequential electroless plating for the catalytic reduction of nitrate in water, *Catal Commun*, 78 (2016) 59-63.
- [113] F.A. Marchesini, S. Irusta, C. Querini, E. Miró, Nitrate hydrogenation over Pt,In/Al₂O₃ and Pt,In/SiO₂. Effect of aqueous media and catalyst surface properties upon the catalytic activity, *Catal Commun*, 9 (2008) 1021-1026.
- [114] C.L. Constantinou, C.N. Costa, A.M. Efstathiou, Catalytic removal of nitrates from waters, *Catalysis Today*, 151 (2010) 190-194.
- [115] M.A.S. Rodrigues, F.D.R. Amado, J.L.N. Xavier, K.F. Streit, A.M. Bernardes, J.Z. Ferreira, Application of photoelectrochemical-electrodialysis treatment for the recovery and reuse of water from tannery effluents, *Journal of Cleaner Production*, 16 (2008) 605-611.
- [116] A.E. Palomares, J.G. Prato, F. Márquez, A. Corma, Denitrification of natural water on supported Pd/Cu catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 41 (2003) 3-13.
- [117] A.E. Palomares, J.G. Prato, F. Rey, A. Corma, Using the "memory effect" of hydrotalcites for improving the catalytic reduction of nitrates in water, *Journal of Catalysis*, 221 (2004) 62-66.
- [118] M.L. Bosko, F.A. Marchesini, L.M. Cornaglia, E.E. Miró, Controlled Pd deposition on carbon fibers by electroless plating for the reduction of nitrite in water, *Catal Commun*, 16 (2011) 189-193.
- [119] P.D. Tien, T. Satoh, M. Miura, M. Nomura, Continuous hydrogen evolution from cyclohexanes over platinum catalysts supported on activated carbon fibers, *Fuel Processing Technology*, 89 (2008) 415-418.

- [120] L. Sun, Y. Yao, L. Wang, Y. Mao, Z. Huang, D. Yao, W. Lu, W. Chen, Efficient removal of dyes using activated carbon fibers coupled with 8-hydroxyquinoline ferric as a reusable Fenton-like catalyst, *Chem Eng J*, 240 (2014) 413-419.
- [121] C.-L. Lin, Y.-H. Cheng, Z.-S. Liu, J.-Y. Chen, Metal catalysts supported on activated carbon fibers for removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from incineration flue gas, *J Hazard Mater*, 197 (2011) 254-263.
- [122] J. Aumo, S. Oksanen, J.-P. Mikkola, T. Salmi, D.Y. Murzin, Novel woven active carbon fiber catalyst in the hydrogenation of citral, *Catalysis Today*, 102-103 (2005) 128-132.
- [123] H. Koga, Y. Umemura, H. Ishihara, T. Kitaoka, A. Tomoda, R. Suzuki, H. Wariishi, Paper-structured fiber composites impregnated with platinum nanoparticles synthesized on a carbon fiber matrix for catalytic reduction of nitrogen oxides, *Applied Catalysis B: Environmental*, 90 (2009) 699-704.
- [124] H.X. Huang, S.X. Chen, C.e. Yuan, Platinum nanoparticles supported on activated carbon fiber as catalyst for methanol oxidation, *J Power Sources*, 175 (2008) 166-174.
- [125] S. Yang, T. Xiao, J. Zhang, Y. Chen, L. Li, Activated carbon fiber as heterogeneous catalyst of peroxymonosulfate activation for efficient degradation of Acid Orange 7 in aqueous solution, *Sep Purif Technol*, 143 (2015) 19-26.
- [126] L. Wang, Y. Yao, Z. Zhang, L. Sun, W. Lu, W. Chen, H. Chen, Activated carbon fibers as an excellent partner of Fenton catalyst for dyes decolorization by combination of adsorption and oxidation, *Chem Eng J*, 251 (2014) 348-354.
- [127] Z.-S. Liu, J.-Y. Chen, Y.-H. Peng, Activated carbon fibers impregnated with Pd and Pt catalysts for toluene removal, *J Hazard Mater*, 256-257 (2013) 49-55.
- [128] J. Alcañiz-Monge, G. Trautwein, J.P. Marco-Lozar, Biodiesel production by acid catalysis with heteropolyacids supported on activated carbon fibers, *Applied Catalysis A: General*, 468 (2013) 432-441.
- [129] R. State, M. Scurtu, A. Miyazaki, F. Papa, I. Atkinson, C. Munteanu, I. Balint, Influence of metal-support interaction on nitrate hydrogenation over Rh and Rh-Cu nanoparticles dispersed on Al₂O₃ and TiO₂ supports, *Arabian Journal of Chemistry*, 10 (2017) 975-984.
- [130] U. Prüsse, J. Daum, C. Bock, K.D. Vorlop, Catalytic nitrate reduction: kinetic investigations, in: F.V.M.S.M. Avelino Corma, G.F. José Luis (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier 2000, pp. 2237-2242.
- [131] A. Pintar, J. Batista, J. Levec, T. Kajiuchi, Kinetics of the catalytic liquid-phase hydrogenation of aqueous nitrate solutions, *Applied Catalysis B: Environmental*, 11 (1996) 81-98.
- [132] J.C. Fanning, The chemical reduction of nitrate in aqueous solution, *Coordination Chemistry Reviews*, 199 (2000) 159-179.
- [133] I. Zhu, T. Getting, A review of nitrate reduction using inorganic materials, *Environmental Technology Reviews*, 1 (2012) 46-58.
- [134] M.L. Bosko, F.A. Marchesini, L.M. Cornaglia, E.E. Miró, Controlled Pd deposition on fibers by electroless plating. The effects of the support on the reduction of nitrite in water, *Catalysis Today*, (2013).
- [135] K. Tedsree, T. Li, S. Jones, C.W.A. Chan, K.M.K. Yu, P.A.J. Bagot, E.A. Marquis, G.D.W. Smith, S.C.E. Tsang, Hydrogen production from formic acid decomposition at room temperature using a Ag-Pd core-shell nanocatalyst, *Nature Nanotechnology*, 6 (2011) 302.
- [136] J. Mielby, A.J. Kunov-Kruse, S. Kegnæs, Decomposition of formic acid over silica encapsulated and amine functionalised gold nanoparticles, *Journal of Catalysis*, 345 (2017) 149-156.
- [137] P. Liu, X. Gu, H. Zhang, J. Cheng, J. Song, H. Su, Visible-light-driven catalytic activity enhancement of Pd in AuPd nanoparticles for hydrogen evolution from formic acid at room temperature, *Applied Catalysis B: Environmental*, 204 (2017) 497-504.
- [138] H.-j. Jeon, Y.-M. Chung, Hydrogen production from formic acid dehydrogenation over Pd/C catalysts: Effect of metal and support properties on the catalytic performance, *Applied Catalysis B: Environmental*, 210 (2017) 212-222.
- [139] U. Prüsse, M. Hähnlein, J. Daum, K.-D. Vorlop, Improving the catalytic nitrate reduction, *Catalysis Today*, 55 (2000) 79-90.

- [140] Y. Ding, W. Sun, W. Yang, Q. Li, Formic acid as the in-situ hydrogen source for catalytic reduction of nitrate in water by PdAg alloy nanoparticles supported on amine-functionalized SiO₂, *Applied Catalysis B: Environmental*, 203 (2017) 372-380.
- [141] G. Trettenhahn, A. Köberl, Anodic decomposition of citric acid on gold and stainless steel electrodes: An in situ-FTIR-spectroscopic investigation, *Electrochim Acta*, 52 (2007) 2716-2722.
- [142] H. Nakui, K. Okitsu, Y. Maeda, R. Nishimura, Formation of formic acid, acetic acid and lactic acid from decomposition of citric acid by coal ash particles at room temperature, *J Hazard Mater*, 168 (2009) 548-550.
- [143] M.A.M. Jr., L.S.S. Santos, M.C. Gonçalves, A.F. Nogueira, Preparação de nanopartículas de prata e ouro: um método simples para a introdução da nanociência em laboratório de ensino, *Química Nova*, 35 (2012).
- [144] J.P. Chen, L.L. Lim, Key factors in chemical reduction by hydrazine for recovery of precious metals, *Chemosphere*, 49 (2002) 363-370.
- [145] H.O.N. Tugaoen, S. Garcia-Segura, K. Hristovski, P. Westerhoff, Challenges in photocatalytic reduction of nitrate as a water treatment technology, *Sci Total Environ*, 599-600 (2017) 1524-1551.
- [146] E.J. Kim, J.-C. Lee, K. Baek, Abiotic reductive extraction of arsenic from contaminated soils enhanced by complexation: Arsenic extraction by reducing agents and combination of reducing and chelating agents, *J Hazard Mater*, 283 (2015) 454-461.
- [147] M.A. Oturan, M. Pimentel, N. Oturan, I. Sirés, Reaction sequence for the mineralization of the short-chain carboxylic acids usually formed upon cleavage of aromatics during electrochemical Fenton treatment, *Electrochim Acta*, 54 (2008) 173-182.
- [148] O. Scialdone, A. Galia, S. Randazzo, Oxidation of carboxylic acids in water at IrO₂-Ta₂O₅ and boron doped diamond anodes, *Chem Eng J*, 174 (2011) 266-274.
- [149] N. Liu, S. Sijak, M. Zheng, L. Tang, G. Xu, M. Wu, Aquatic photolysis of florfenicol and thiamphenicol under direct UV irradiation, UV/H₂O₂ and UV/Fe(II) processes, *Chem Eng J*, 260 (2015) 826-834.
- [150] R.M. Baena-Nogueras, E. González-Mazo, P.A. Lara-Martín, Degradation kinetics of pharmaceuticals and personal care products in surface waters: photolysis vs biodegradation, *Sci Total Environ*, 590-591 (2017) 643-654.
- [151] J.C. Carlson, M.I. Stefan, J.M. Parnis, C.D. Metcalfe, Direct UV photolysis of selected pharmaceuticals, personal care products and endocrine disruptors in aqueous solution, *Water Res*, 84 (2015) 350-361.
- [152] A. Afzal, J. Kang, B.-M. Choi, H.-J. Lim, Degradation and fate of N-nitrosamines in water by UV photolysis, *Int J Greenh Gas Con*, 52 (2016) 44-51.
- [153] J. Criquet, N.K.V. Leitner, Degradation of acetic acid with sulfate radical generated by persulfate ions photolysis, *Chemosphere*, 77 (2009) 194-200.
- [154] X. He, A.A. de la Cruz, A. Hiskia, T. Kaloudis, K. O'Shea, D.D. Dionysiou, Destruction of microcystins (cyanotoxins) by UV-254 nm-based direct photolysis and advanced oxidation processes (AOPs): Influence of variable amino acids on the degradation kinetics and reaction mechanisms, *Water Res*, 74 (2015) 227-238.
- [155] W.-C. Hou, W.M. Henderson, I. Chowdhury, D.G. Goodwin Jr, X. Chang, S. Martin, D.H. Fairbrother, D. Bouchard, R.G. Zepp, The contribution of indirect photolysis to the degradation of graphene oxide in sunlight, *Carbon*, 110 (2016) 426-437.
- [156] A. Karci, I. Arslan-Alaton, T. Olmez-Hanci, M. Bekbolet, Degradation and detoxification of industrially important phenol derivatives in water by direct UV-C photolysis and H₂O₂/UV-C process: A comparative study, *Chem Eng J*, 224 (2013) 4-9.
- [157] S.W. da Silva, C.R. Klauck, M.A. Siqueira, A.M. Bernardes, Degradation of the commercial surfactant nonylphenol ethoxylate by advanced oxidation processes, *J Hazard Mater*, 282 (2015) 241-248.
- [158] A. Turki, C. Guillard, F. Dappozze, G. Berhault, Z. Ksibi, H. Kochkar, Design of TiO₂ nanomaterials for the photodegradation of formic acid - Adsorption isotherms and kinetics study, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 279 (2014) 8-16.

- [159] M. Hamandi, G. Berhault, C. Guillard, H. Kochkar, Influence of reduced graphene oxide on the synergism between rutile and anatase TiO₂ particles in photocatalytic degradation of formic acid, *Molecular Catalysis*, 432 (2017) 125-130.
- [160] A. Gazsi, G. Schubert, P. Pusztai, F. Solymosi, Photocatalytic decomposition of formic acid and methyl formate on TiO₂ doped with N and promoted with Au. Production of H₂, *Int J Hydrogen Energ*, 38 (2013) 7756-7766.
- [161] D. Li, J. Qu, The progress of catalytic technologies in water purification: A review, *Journal of Environmental Sciences*, 21 (2009) 713-719.
- [162] S.W.d. Silva, Tratamento de águas residuárias contaminadas com poluentes orgânicos emergentes utilizando processos avançados de oxidação, Departamento de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.
- [163] F. Zhu, M. Wang, Y. He, G. Ma, Z. Zhang, X. Wang, A comparative study of elemental additives (Ni, Co and Ag) on electrocatalytic activity improvement of PdSn-based catalysts for ethanol and formic acid electro-oxidation, *Electrochim Acta*, 148 (2014) 291-301.
- [164] M. Wang, Y. He, R. Li, Z. Ma, Z. Zhang, X. Wang, Electrochemical activated PtAuCu alloy nanoparticle catalysts for formic acid, methanol and ethanol electro-oxidation, *Electrochim Acta*, 178 (2015) 259-269.
- [165] S.W. da Silva, G.L. Bordignon, C. Viegas, M.A.S. Rodrigues, A. Arenzon, A.M. Bernardes, Treatment of solutions containing nonylphenol ethoxylate by photoelectrooxidation, *Chemosphere*, 119, Supplement (2015) S101-S108.
- [166] A.H. Mamaghani, F. Haghghat, C.-S. Lee, Photocatalytic oxidation technology for indoor environment air purification: The state-of-the-art, *Applied Catalysis B: Environmental*, 203 (2017) 247-269.
- [167] M. Hamandi, G. Berhault, C. Guillard, H. Kochkar, Reduced graphene oxide/TiO₂ nanotube composites for formic acid photodegradation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 209 (2017) 203-213.
- [168] M. Sridhar, J.A. van Bokhoven, O. Kröcher, Effect of ammonia on the decomposition of ammonium formate over Au/TiO₂ under oxidizing conditions relevant to SCR: Enhancement of formic acid decomposition rate and CO₂ production, *Applied Catalysis A: General*, 486 (2014) 219-229.
- [169] K. Apiwong-ngarm, P. Pongwan, B. Inceesungvorn, S. Phanichphant, K. Wetchakun, N. Wetchakun, Photocatalytic activities of Fe-Cu/TiO₂ on the mineralization of oxalic acid and formic acid under visible light irradiation, *Powder Technol*, 266 (2014) 447-455.
- [170] G.R. Dey, K.N.R. Nair, K.K. Pushpa, Photolysis studies on HCOOH and HCOO⁻ in presence of TiO₂ photocatalyst as suspension in aqueous medium, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 18 (2009) 50-54.
- [171] A. Pintar, M. vetinc, J. Levec, Hardness and Salt Effects on Catalytic Hydrogenation of Aqueous Nitrate Solutions, *Journal of Catalysis*, 174 (1998) 72-87.
- [172] Y. Wang, Y. Sakamoto, Y. Kamiya, Remediation of actual groundwater polluted with nitrate by the catalytic reduction over copper-palladium supported on active carbon, *Applied Catalysis A: General*, 361 (2009) 123-129.
- [173] A.E. Palomares, C. Franch, A. Corma, Nitrates removal from polluted aquifers using (Sn or Cu)/Pd catalysts in a continuous reactor, *Catalysis Today*, 149 (2010) 348-351.
- [174] P. Echlin, *Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Springer, New York, 2009.
- [175] M. Birkholz, *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2006.
- [176] G. McCarthy, D. Johansen, *X-Ray Powder Diffraction Study of NBS Fly Ash Standard Reference Materials*. Powder Diffraction, 1988.
- [177] C.D. Wagner, G.E. Muilenberg, *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard data for use in x-ray photoelectron spectroscopy*, Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corp. 1979.
- [178] A. Knop-Gericke, E. Kleimenov, M. Hävecker, R. Blume, D. Teschner, S. Zafeiratos, R. Schlögl, V.I. Bukhtiyarov, V.V. Kaichev, I.P. Prosvirin, A.I. Nizovskii, H. Bluhm, A. Barinov, P. Dudin, M. Kiskinova,

Chapter 4 X-Ray Photoelectron Spectroscopy for Investigation of Heterogeneous Catalytic Processes, in: C.G. Bruce, K. Helmut (Eds.) *Advances in Catalysis*, Academic Press 2009, pp. 213-272.

[179] A.V. Naumkin, A. Kraut-Vass, S.W. Gaarenstroom, C.J. Powell, National Institute of Standards and Technology 2014.

[180] B.-S. Kang, Y.-T. Sul, S.-J. Oh, H.-J. Lee, T. Albrektsson, XPS, AES and SEM analysis of recent dental implants, *Acta Biomater*, 5 (2009) 2222-2229.

[181] J. Cazaux, Detection sensitivity for surface atoms in X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray-induced Auger electron spectroscopy, *Applications of Surface Science*, 10 (1982) 124-140.

[182] G.E. Hammer, L.T. Drzal, Graphite fiber surface analysis by X-ray photoelectron spectroscopy and polar/dispersive free energy analysis, *Applications of Surface Science*, 4 (1980) 340-355.

[183] N. Kruse, S. Chenakin, XPS characterization of Au/TiO₂ catalysts: Binding energy assessment and irradiation effects, *Applied Catalysis A: General*, 391 (2011) 367-376.

[184] C. Biswas, S.R. Barman, X-ray photoelectron spectroscopy study of sputter-annealed Ni_{2.1}Mn_{0.9}Ga surface, *Appl Surf Sci*, 252 (2006) 3380-3385.

[185] D. Tonti, R. Zanoni, MEASUREMENT METHODS | Electronic and Chemical Properties: X-Ray Photoelectron Spectroscopy, in: J. Garche (Ed.) *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Elsevier, Amsterdam, 2009, pp. 673-695.

[186] J.F. Watts, J. Wolstenholme, *Electron Spectroscopy: Some Basic Concepts*, An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES, John Wiley & Sons, Ltd 2005, pp. 1-15.

[187] J.F. Watts, J. Wolstenholme, *The Electron Spectrum: Qualitative and Quantitative Interpretation*, An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES, John Wiley & Sons, Ltd 2005, pp. 59-77.

[188] J.F. Watts, J. Wolstenholme, *Applications of Electron Spectroscopy in Materials Science*, An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES, John Wiley & Sons, Ltd 2005, pp. 113-164.

[189] S.S. Narine, R. Hughes, A.J. Slavin, The use of inductively coupled plasma mass spectrometry to provide an absolute measurement of surface coverage, and comparison with the quartz crystal microbalance, *Appl Surf Sci*, 137 (1999) 204-206.

[190] S.J. Hill, A. Fisher, M. Liezers, Plasma Generation, Ion Sampling and Focusing, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook*, Blackwell Publishing Ltd. 2009, pp. 1-25.

[191] J. Morton, Z.A. Quinn, V.I. Baranov, S.D. Tanner, B. Spence, D. Wray, Y. Takaku, J.-M. Collard, Y. Kishi, ICP-MS Applications, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook*, Blackwell Publishing Ltd. 2009, pp. 385-480.

[192] R. Thomas, *Practical guide to ICP-MS*, Marcel Dekker Inc., New York.

[193] P. Brower, *Theory of XRF*, 3 ed. 2003.

[194] G. Mendow, *Tecnologías catalíticas para el tratamiento de aguas. Reducción de nitratos y nitritos utilizando catalizadores estructurados*, Universidad Nacional del Litoral, 2011.

[195] H. Knözinger, Temperature-Programmed Reduction and Oxidation, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA 2008.

[196] G.E. Cruz, Eliminación de cadmio (II) en agua mediante el uso de biomasa de pomelo (*Citrus paradisi* L.) en estado natural y protonado: Isotermas y cinética de adsorción, *Escuela Técnica Superior de Ingeniería Agronómica*, Universidad Politécnica de Cartagena, 2012.

[197] C. Wisniewski, F. Persin, T. Cherif, R. Sandeaux, A. Grasmick, C. Gavach, Denitrification of drinking water by the association of an electrodialysis process and a membrane bioreactor: feasibility and application, *Desalination*, 139 (2001) 199-205.

[198] D.A. Spudeit, M. Danielli Dolsan, G.A. Micke, *Conceitos básicos de eletroforese capilar*, *Scientia Chromatographica*, 4 (2012).

[199] R. Colombara, M.F.M. Tavares, S. Massaro, Determinação simultânea de ânions por eletroforese capilar: características e aplicações, *Química Nova*, 20 (1997).

[200] APHA, *Standard methods for the examination of water and wastewater*, in: A.P.H. Association (Ed.), APHA, Washington DC, 1999.

- [201] A. Devard, M.A. Ulla, F.A. Marchesini, Synthesis of Pd/Al₂O₃ coating onto a cordierite monolith and its application to nitrite reduction in water, *Catal Commun*, 34 (2013) 26-29.
- [202] A.G. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, M.M. Bettahar, Study of nickel catalysts supported on silica of low surface area and prepared by reduction of nickel acetate in aqueous hydrazine, *Journal of Catalysis*, 221 (2004) 325-334.
- [203] Y. Yoshinaga, T. Akita, I. Mikami, T. Okuhara, Hydrogenation of Nitrate in Water to Nitrogen over Pd-Cu Supported on Active Carbon, *Journal of Catalysis*, 207 (2002) 37-45.
- [204] Y.H. Liou, C.J. Lin, S.C. Weng, H.H. Ou, S.L. Lo, Selective Decomposition of Aqueous Nitrate into Nitrogen Using Iron Deposited Bimetals, *Environ Sci Technol*, 43 (2009) 2482-2488.
- [205] I. Mikami, Y. Sakamoto, Y. Yoshinaga, T. Okuhara, Kinetic and adsorption studies on the hydrogenation of nitrate and nitrite in water using Pd-Cu on active carbon support, *Applied Catalysis B: Environmental*, 44 (2003) 79-86.
- [206] N. He, Z.H. Li, Palladium-atom catalyzed formic acid decomposition and the switch of reaction mechanism with temperature, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18 (2016) 10005-10017.
- [207] A. Pintar, Catalytic processes for the purification of drinking water and industrial effluents, *Catalysis Today*, 77 (2003) 451-465.
- [208] M. Jaworski, Desarrollo de catalizadores para la eliminación de nitratos en agua de consumo humano, Departamento de Química, Universidad Nacional de La Plata, 2012.
- [209] A. Pintar, T. Kajiuchi, Proceedings of the 28th Autumn Meeting of the Japanese Society of Chemical Engineers Sapporo, 1995.
- [210] E.E. Gonzo, Conceptos básicos sobre los fenómenos de transporte y transformación en Catálisis Heterogénea, 1 ed., Salta, 2010.
- [211] F. M. Zoppas, A. M. Bernardes, E.E. Miró, F.A. Marchesini, Nitrate Reduction of Brines from Water Desalination Plants Employing a Low Metallic Charge Pd, In *Catalyst and Formic Acid as Reducing Agent*, *Catal Lett*, (2018).
- [212] M. Cobo, A. Quintero, C.M.d. Correa, Liquid phase dioxin hydrodechlorination over Pd/ γ -Al₂O₃, *Catalysis Today*, 133-135 (2008) 509-519.
- [213] F.J. Berry, L.E. Smart, P.S. Sai Prasad, N. Lingaiah, P. Kanta Rao, Microwave heating during catalyst preparation: influence on the hydrodechlorination activity of alumina-supported palladium-iron bimetallic catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 204 (2000) 191-201.
- [214] F.M. Zoppas, F.A. Marchesini, A.M. Bernardes, E. Miró, Redução catalítica de nitrato: influencia do agente redutor e pH do meio reacional, XIX Congreso Argentino de Catálisis, VIII Congreso de Catálisis del Mercosur Ediuns, Bahía Blanca, 2015.
- [215] Z. Gao, Y. Zhang, D. Li, C.J. Werth, Y. Zhang, X. Zhou, Highly active Pd-In/mesoporous alumina catalyst for nitrate reduction, *J Hazard Mater*, 286 (2015) 425-431.
- [216] K.J. Lee, J. Miyawaki, N. Shiratori, S.-H. Yoon, J. Jang, Toward an effective adsorbent for polar pollutants: Formaldehyde adsorption by activated carbon, *J Hazard Mater*, 260 (2013) 82-88.
- [217] D.M. Ruthven, R.S. Upadhye, The catalytic decomposition of aqueous formic acid over supported palladium catalysts, *Journal of Catalysis*, 21 (1971) 39-47.
- [218] M.Y. Guo, F. Liu, J. Tsui, A.A. Voskanyan, A.M.C. Ng, A.B. Djurišić, W.K. Chan, K.-Y. Chan, Indium oxide cubes prepared by hydrothermal synthesis as catalysts for CO oxidation, *Materials Chemistry and Physics*, 153 (2015) 243-247.
- [219] S.W.d. Silva, Fotoeletrooxidação na degradação de nonilfenol etoxilado em águas residuárias, Departamento de Materiais, UFRGS, Porto Alegre, 2013.
- [220] G.E. Adams, E.J. Hart, Radiolysis and Photolysis of Aqueous Formic Acid. Carbon Monoxide Formation, *J Am Chem Soc*, 84 (1962) 3994-3999.
- [221] J. Wang, R. Bai, Formic acid enhanced effective degradation of methyl orange dye in aqueous solutions under UV-Vis irradiation, *Water Res*, 101 (2016) 103-113.

- [222] F. Parrino, G. Camera-Roda, V. Loddo, G. Palmisano, V. Augugliaro, Combination of ozonation and photocatalysis for purification of aqueous effluents containing formic acid as probe pollutant and bromide ion, *Water Res*, 50 (2014) 189-199.
- [223] Z. Zhang, S.-W. Cao, Y. Liao, C. Xue, Selective photocatalytic decomposition of formic acid over AuPd nanoparticle-decorated TiO₂ nanofibers toward high-yield hydrogen production, *Applied Catalysis B: Environmental*, 162 (2015) 204-209.
- [224] N. Mojumder, S. Sarker, S.A. Abbas, Z. Tian, V. Subramanian, Photoassisted Enhancement of the Electrocatalytic Oxidation of Formic Acid on Platinized TiO₂ Nanotubes, *Acs Appl Mater Inter*, 6 (2014) 5585-5594.
- [225] G. Mark, H.-G. Korth, H.-P. Schuchmann, C. von Sonntag, The photochemistry of aqueous nitrate ion revisited, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 101 (1996) 89-103.
- [226] J. Sá, C.A. Agüera, S. Gross, J.A. Anderson, Photocatalytic nitrate reduction over metal modified TiO₂, *Applied Catalysis B: Environmental*, 85 (2009) 192-200.
- [227] F. Zhang, R. Jin, J. Chen, C. Shao, W. Gao, L. Li, N. Guan, High photocatalytic activity and selectivity for nitrogen in nitrate reduction on Ag/TiO₂ catalyst with fine silver clusters, *Journal of Catalysis*, 232 (2005) 424-431.
- [228] K. Kobwittaya, S. Sirivithayapakorn, Photocatalytic reduction of nitrate over TiO₂ and Ag-modified TiO₂, *Journal of Saudi Chemical Society*, 18 (2014) 291-298.
- [229] J. Li, Q. Tian, S. Jiang, Y. Zhang, Y. Wu, Electrocatalytic performances of phosphorus doped carbon supported Pd towards formic acid oxidation, *Electrochim Acta*, 213 (2016) 21-30.
- [230] L. Zhang, L.-X. Ding, Y. Luo, Y. Zeng, S. Wang, H. Wang, PdO/Pd-CeO₂ hollow spheres with fresh Pd surface for enhancing formic acid oxidation, *Chem Eng J*, 347 (2018) 193-201.
- [231] S. Chen, A. Chen, Formic Acid Oxidation on Bimetallic Nanostructured Electrode Surfaces, in: K. Wandelt (Ed.) *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*, Elsevier, Oxford, 2018, pp. 607-619.
- [232] M.D. Rojas-Andrade, S. Chen, Structural Engineering of Nanoparticle Catalysts for Electrochemical Oxidation of Formic Acid, in: K. Wandelt (Ed.) *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*, Elsevier, Oxford, 2018, pp. 863-880.
- [233] A. Shafaei Douk, H. Saravani, M. Noroozifar, A fast method to prepare Pd-Co nanostructures decorated on graphene as excellent electrocatalyst toward formic acid oxidation, *J Alloy Compd*, 739 (2018) 882-891.
- [234] L. Huang, J. Yang, M. Wu, Z. Shi, Z. Lin, X. Kang, S. Chen, PdAg@Pd core-shell nanotubes: Superior catalytic performance towards electrochemical oxidation of formic acid and methanol, *J Power Sources*, 398 (2018) 201-208.
- [235] C. McKeown, F.M.F. Rhen, Pt-Au Film Catalyst for Formic Acid Oxidation, *Procedia Engineering*, 215 (2017) 211-218.
- [236] P.G. Tchieta, C. Melea Kede, D.J.D. Dina, M.A. Etoh, Nitrate Removal by Catalytic Reduction in Water in the Presence of a Pd-In/TiO₂ Catalyst and Formic Acid as a Reducing Agent, *International Journal of Science and Research Methodology*, 5 (2017).
- [237] W. Teng, N. Bai, Y. Liu, J. Fan, W.X. Zhang, Selective Nitrate Reduction to Dinitrogen by Electrocatalysis on Nanoscale Iron Encapsulated in Mesoporous Carbon, *Environ Sci Technol*, 52 (2018) 230-236.
- [238] E. Pérez-Gallent, M.C. Figueiredo, I. Katsounaros, M.T.M. Koper, Electrocatalytic reduction of Nitrate on Copper single crystals in acidic and alkaline solutions, *Electrochim Acta*, 227 (2017) 77-84.
- [239] D. Reyter, D. Bélanger, L. Roué, Study of the electroreduction of nitrate on copper in alkaline solution, *Electrochim Acta*, 53 (2008) 5977-5984.
- [240] Y. Wang, J. Qu, R. Wu, P. Lei, The electrocatalytic reduction of nitrate in water on Pd/Sn-modified activated carbon fiber electrode, *Water Res*, 40 (2006) 1224-1232.
- [241] C.d.M. da Trindade, S.W. da Silva, J.P. Bortolozzi, E.D. Banús, A.M. Bernardes, M.A. Ulla, Synthesis and characterization of TiO₂ films onto AISI 304 metallic meshes and their application in the decomposition of the endocrine-disrupting alkylphenolic chemicals, *Appl Surf Sci*, 457 (2018) 644-654.

- [242] La región del Litoral. Disponible en [https://es.wikipedia.org/wiki/Regi%C3%B3n_del_Litoral_\(Argentina\)](https://es.wikipedia.org/wiki/Regi%C3%B3n_del_Litoral_(Argentina)); Acceso en 23/08/2018.
- [243] Panorama de la agricultura argentina, 2018. Disponible en <https://surdelsur.com/es/agricultura-argentina> Acceso en 23/08/2018.
- [244] Guía para la calidad del agua potable, Organización Panamericana de la Salud, Washington DC, 1988.
- [245] Z. Zhang, Y. Xu, W. Shi, W. Wang, R. Zhang, X. Bao, B. Zhang, L. Li, F. Cui, Electrochemical-catalytic reduction of nitrate over Pd-Cu/ γ Al₂O₃ catalyst in cathode chamber: Enhanced removal efficiency and N₂ selectivity, Chem Eng J, 290 (2016) 201-208.
- [246] Universidad de Salamanca, Caracterización del agua residual. Disponible en http://aulavirtual.usal.es/aulavirtual/demos/simulacion/modulos/curso/uni_03/u3c3s6.htm#Anchor3 ; Acceso en 23/08/2018.
- [247] H. Olivero, Reducción catalítica de nitratos en agua utilizando catalizadores Pd / Al₂O₃ monometálicos y promovidos, Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, 2009.
- [248] Hoja de seguridad del Hidrato de Hidracina, in: N.C. 302-01-2 (Ed.).