

TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS CON NO_3^- EMPLEANDO UN SISTEMA CONTINUO DE ADSORCIÓN-CATÁLISIS UTILIZANDO ARCILLAS Y CATALIZADORES ESTRUCTURADOS

María Belén Peroni^{1,2,*}, Leandro Michelena^{1,2}, Mónica Casella¹, María Jaworski^{1,2}.

¹Centro de Investigación y Desarrollo en Procesos Catalíticos (CINDECA), UNLP (Facultad de Ciencias Exactas)-CONICET, 47 N° 257, 1900, La Plata. Argentina.

²Facultad de Ingeniería, UNLP, 50 y 116, 1900, La Plata. Argentina
belen.peroni@ing.unlp.edu.ar

Introducción

En gran parte de nuestro país, principalmente en las zonas agrícolas, se ha notado desde hace varios años un incremento en la concentración de NO_3^- y NO_2^- en las aguas subterráneas [1], las cuales constituyen la principal fuente de agua potable para la población. La causa de este aumento se debe principalmente al uso de pesticidas y agroquímicos, los cuales contienen nitrógeno que luego percola hacia las napas freáticas provocando la contaminación de las mismas. Aunque esta última, constituye la mayor causa de la contaminación, también existen otras como la disposición inadecuada en cámaras sépticas, el uso de aditivos alimentarios y la generación de efluentes industriales, entre otras.

El incremento de la concentración de este y otros oxoaniones, excede ampliamente los niveles permitidos establecidos en el Código Alimentario Argentino [2], cuyos valores admisibles son de 45 ppm para NO_3^- y 0.1 ppm para NO_2^- por ejemplo. La ingesta de estas sustancias puede causar una gran cantidad de problemas en la salud como metahemoglobinemia, la cual es una deficiencia de oxígeno en la sangre de los lactantes, también conocido como el síndrome del bebé azul. Otro de los problemas asociados es la formación de NO_2^- a partir de NO_3^- en el tracto digestivo los cuales se combinan con aminos secundarias o terciarias en medio ácido (estómago) y dan como resultado la formación de compuestos N-nitrosos, conocidos por ser mutagénicos, carcinogénicos y teratogénicos [3]. Es por ello, que se está desarrollando un sistema continuo que integre la adsorción de estos contaminantes y posteriormente su eliminación en forma catalítica, de manera tal de convertirlos en productos inocuos.

Como adsorbente de NO_3^- se empleó una arcilla altamente abundante en el país, montmorillonita (Mt), modificada con el surfactante hexadeciltrimetilamonio (Mt-HDTMA) en columnas rellenas con arena de mar. Los catalizadores utilizados son de tipo estructurados, dada la inviabilidad técnica de utilizarlos en polvo, ya que esto ocasionaría una pérdida de carga excesiva sobre el equipo y además se produciría el arrastre de este catalizador provocando la contaminación aguas abajo del reactor catalítico. El objetivo de la adsorción previa a la reacción catalítica es para minimizar el volumen a tratar ya que este proyecto está pensado para potabilizar agua para servir a una determinada población. Por este mismo motivo es que también se busca que el sistema funcione en continuo y no en batch.

Parte experimental

1 Preparación del adsorbente modificado

Se procedió a la síntesis del adsorbente modificado con surfactante en una relación de 25 (masa de arcilla/masa de HDTMA) para así aumentar su capacidad de adsorción de los aniones de interés [4]. Para ello, se pesaron 0.08 gr de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) y se disolvieron en 40 ml de agua miliQ. Luego, se pesaron 2 gr de Montmorillonita y se pusieron en contacto con la solución anterior. Se dejaron en agitación (200 rpm) a temperatura ambiente durante 4 h. Transcurrido ese tiempo, se procedió a centrifugar (1500 rpm) la solución, descartando el sobrenadante y recuperando el sólido. Este se lavó con agua miliQ y centrifugó, repitiéndose el mismo proceso hasta la no observación de espuma. Por último, el sólido se secó en estufa a 65°C.

2. Preparación de las columnas de adsorción

La montmorillonita (Mt) tratada previamente con el surfactante (HDTMA), con un contenido del mismo respecto a la capacidad de intercambio catiónico (CIC) de 400%, [7], fue mezclado con arena de mar lavada y calcinada (Cicarelli, tamaño de partícula 0,106-0,850 mm) en una proporción de 2%. Posteriormente, se tomaron jeringas de 5 ml, se les puso lana de vidrio en la parte inferior de la misma (para evitar la pérdida del material adsorbente) y se rellenaron con la mezcla de arena de mar previamente descrita, de forma tal que la altura del lecho fuera de 2.5 cm.

Inicialmente, la columna fue acondicionada mediante el pasaje de un flujo de H₂O desionizada, para evitar la formación de caminos preferenciales. Luego se goteó 50 mL de una solución 100 mg/L de NO₃⁻, con un caudal de 2.6 mL/min mediante una bomba peristáltica. Se tomaron muestras cada 10 ml filtrados, para evaluar mediante cromatografía iónica, la disminución en la concentración de NO₃⁻. El NO₃⁻ retenido en la columna fue eluido con una solución 1M NaCl (50 mL) hasta la no detección de NO₃⁻. El NO₃⁻ recuperado (100 ppm NO₃⁻) se eliminó catalíticamente empleando catalizadores PdCu/γ-Al₂O₃ cuya descripción se detalla a continuación.

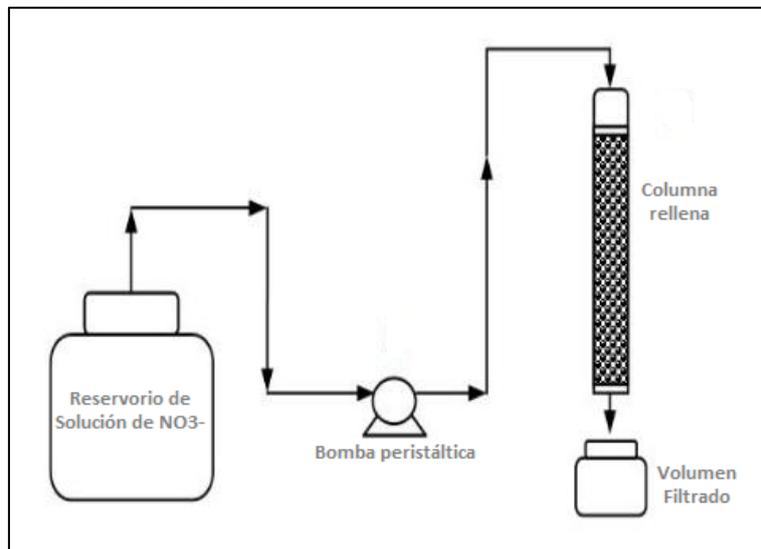


Fig. 1 Esquema del equipo de adsorción

3 Adición del soporte al monolito

Los soportes monolíticos empleados se obtuvieron a partir de un soporte comercial *Corning*, construido en cordierita (2MgO₂.Al₂O₃.5SiO₂), con una densidad de 400 celdas por pulgada cuadrada. Se cortaron piezas cilíndricas de 10 mm de diámetro por 300 mm de largo y se lavaron con agua destilada en un lavador ultrasónico para remover impurezas.

Para generar un recubrimiento de alúmina que actúe como soporte de la fase activa se empleó el método de washcoating, el cual consiste en sumergir las piezas de monolito en una suspensión durante 1-2 minutos, extraerlas, centrifugarlas (500 rpm, 2 min) para eliminar el exceso de suspensión retenido en los canales, secarlas en estufa y calcinarlas al aire, a 500°C durante 2 h. Para esto se emplearon dos suspensiones diferentes. En un caso, una γ-Al₂O₃ comercial (Air Products, S_{BET}: 279 cm²/g, Volumen de poro BJH: 0.63 cm³/g) fue finamente molida empleando un molino de bolas (Fritsch, modelo Pulverisette) durante 5 h y se preparó una suspensión de la misma (12% p/p, pH 9,5). En otro caso se empleó una suspensión coloidal de bohemia (Nyacol® AL20) y el procedimiento de washcoating se repitió 3 veces [8]. Los soportes monolíticos obtenidos se denominaron C-γAl (suspensión de γ-Al₂O₃) y C-Ny (suspensión Nyacol).

4 Caracterización del soporte monolítico

Para evaluar la adherencia de la Al₂O₃ sobre los monolitos C-Ny y C-γAl, éstos fueron inmersos en agua destilada y sometidos a agitación ultrasónica por 30 min. Los monolitos se

retiraron del agua, centrifugaron, secaron, calcinaron a 500°C y pesaron. La adherencia de la capa de alúmina se calculó por diferencia de peso.

5. Síntesis y caracterización de catalizadores estructurados PdCu

La fase activa PdCu fue incorporada a los monolitos recubiertos con Al_2O_3 , sumergiendo el monolito en una solución de H_2PdCl_4 y luego $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ dentro de un equipo de ultrasonido por 20 min (PdCu/C- γ Al y PdCu/C-Ny). Las etapas de secado luego de la impregnación con cada metal se llevaron a cabo en microondas por 2 min a 200 W. El proceso se repitió 2 veces hasta obtener 1% p/p de Pd y 0.3 % p/p Cu sobre los soportes estructurados. Luego, el contenido de Pd y Cu sobre los soportes se determinó por absorción atómica (AAS) en un espectrofotómetro VarianSpectra AA 55, midiendo el contenido de Pd y Cu de las soluciones antes y después de la impregnación. Por último, los catalizadores fueron reducidos en presencia de H_2 durante 2hs a una temperatura de 400°C antes de ser utilizados en reacción.

6. Reacción catalítica

Los catalizadores PdCu/C- γ Al y PdCu/C-Ny se evaluaron en un reactor de lecho fijo con recirculación. Se empleó un reactor tubular de vidrio (diámetro interno: 1.1cm-longitud: 3.1cm) el cual contiene los catalizadores en su interior. Se colocaron en el sistema 50 mL de solución acuosa previamente desgasificada conteniendo 100 ppm de NO_3^- y se alimentó continuamente con H_2 , el cual es el agente reductor [5,6]. La solución se recirculó con una bomba peristáltica a un caudal de 0.31 mL/min (Q1) o 0.09 mL/min (Q2) para estudiar la influencia del caudal en la reacción. La reacción se llevó a cabo por 6 h a temperatura ambiente y presión atmosférica.

Se tomaron muestras periódicamente para determinar NO_3^- , NO_2^- y NH_4^+ (por cromatografía iónica, equipo Metrohm 790 Personal IC). Se calcularon los valores de conversión de NO_3^- ($X_{\text{NO}_3^-}$ %) al igual que las selectividades hacia NO_2^- ($S_{\text{NO}_2^-}$ %), NH_4^+ ($S_{\text{NH}_4^+}$ %) y N_2 (S_{N_2} %), luego de 6 hs de reacción para los catalizadores estudiados según las ecuaciones descriptas en [9].

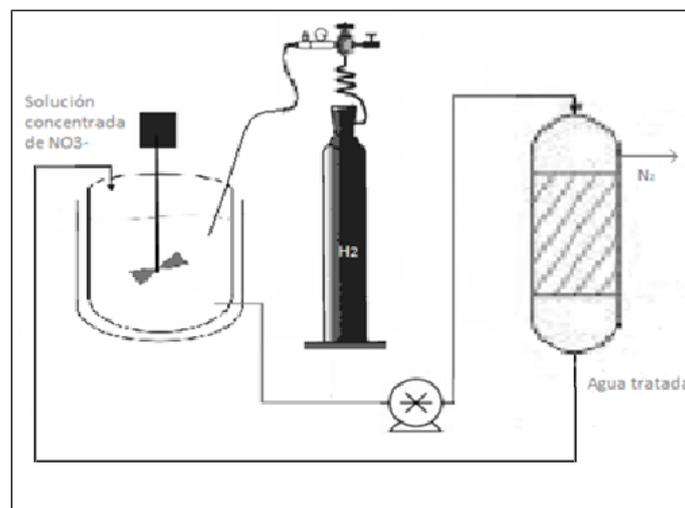


Fig. 2 Equipo de reacción

Resultados y discusión

1. Adsorción de NO_3^-

Como puede observarse en la Figura 3, el adsorbente fue efectivo en la eliminación de nitratos, disminuyendo la concentración de éstos a la salida del filtro, conforme aumentaba el volumen filtrado. También, puede verse que llega a un 10% de remoción cuando atravesaron el manto del filtro aproximadamente 30 ml de solución, lo cual indica la saturación de la columna para la longitud estudiada.

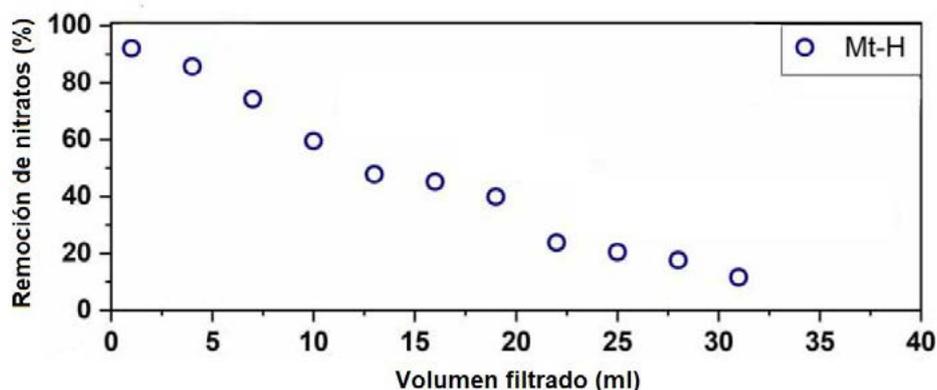


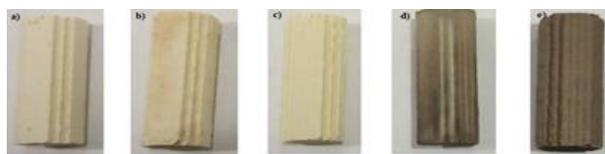
Fig. 3 Remoción de nitratos vs volumen filtrado

2. Caracterización de los catalizadores

En la Tabla 1 se presentan los resultados del recubrimiento de los monolitos con γ - Al_2O_3 en los soportes C-Ny y C- γ Al. Se observa que el porcentaje de γ - Al_2O_3 retenida luego del test de adherencia es del 98% y 65%, respectivamente, lo que manifiesta que el porcentaje de Al_2O_3 es superior cuando la alúmina que se impregna proviene de una suspensión de bohemita coloidal en lugar de Al_2O_3 finamente molido. Además, al comparar la figura 4b) y 4c) se observa que el cubrimiento de la superficie sobre el soporte estructurado C-Ny con Al_2O_3 es homogéneo en comparación con C- γ Al, en donde sobre este último soporte se distinguen áreas cubiertas con Al_2O_3 , las cuales se visualizan con una tonalidad más clara en comparación con el monolito sin cubrimiento. Los resultados indican que el soporte C-Ny retuvo 150 mg de Al_2O_3 , y el C- γ Al solo retuvo unos 50 mg de Al_2O_3 .

Tabla 1. Resultados de los ensayos de adherencia

Catalizador	Incremento de peso (%)	Adherencia (%)
C-Ny	10.91±0.15	98
C- γ Al	4.01±0.01	65

Fig 4. Fotografías de los monolitos recubiertos. a) monolito; b) C- γ Al; c) C-Ny; d) PdCu/C- γ Al y e) PdCu/C-Ny

En lo referente a los catalizadores PdCu/C- γ Al y PdCu/C-Ny (Figuras 4d) y 4e)) se observa, en micrografías obtenidas por SEM (no presentadas en este trabajo), una distribución uniforme de la fase activa PdCu sobre el catalizador preparado con alúmina coloidal, que se corresponde al cubrimiento uniforme del monolito de cordierita con este tipo de alúmina.

3 Reacción catalítica

Los resultados de la reacción de reducción de nitratos obtenidos con los catalizadores monolíticos se presentan en la Tabla 2 y en la Figura 5. La solución de NO_3^- fue preparada en el laboratorio utilizando agua mili Q. Al analizar los resultados de la Fig 5. se ve que la eliminación de NO_3^- aumenta en función del tiempo. Además, se observa la presencia de los iones NO_2^- y NH_4^+ , intermediarios generados durante la reacción (Tabla 2). Se observa asimismo que la selectividad hacia N_2 es superior al 99% en todos los casos.

Tabla 2. Eliminación de NO_3^- ($X_{\text{NO}_3^-}$) y selectividades hacia NO_2^- , NH_4^+ y N_2 en un reactor de lecho fijo luego de 6 h de reacción para los catalizadores preparados a distintos caudales: Q1 y Q2.

Catalizador	Caudal empleado	$X_{\text{NO}_3^-}$ %	$S_{\text{NO}_2^-}$ %	$S_{\text{NH}_4^+}$ %	S_{N_2} %
PdCu/C-Ny	Q1	29.4	0.1	0.03	99.87
PdCu/C-Ny	Q2	9.2	0.15	0.04	99.81
PdCu/C- γ Al	Q1	19.6	0.1	0.03	99.87
PdCu/C- γ Al	Q2	3.9	0.13	0.05	99.82

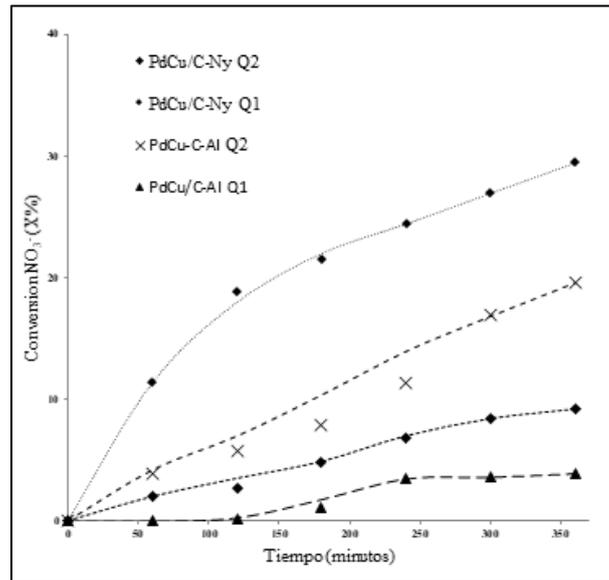


Fig. 5 Resultados de reacción

Los resultados evidencian que la velocidad de reacción disminuye conforme aumenta el caudal ($Q1 > Q2$). Este comportamiento es esperado, ya que cuando se incrementa la velocidad de flujo dentro de los canales del monolito, el flujo sigue siendo laminar, con lo cual no hay una gran diferencia en cuanto al favorecimiento en la transferencia de masa del líquido hacia la superficie del catalizador. En cambio, se reduce el tiempo de contacto entre los reactivos (NO_3^-) y la fase activa del catalizador, lo que tiene como consecuencia una disminución en la eficiencia de la reacción. Además, se observó que la selectividad hacia los productos de interés se mantuvo luego de disminuir el flujo. A cada caudal ensayado, los catalizadores preparados sobre monolitos C-Ny resultaron más activos, probablemente debido a que retuvieron mayor cantidad de Al_2O_3 y a su distribución más homogénea. Por otra parte, no se detectó ningún aumento en los valores de pH durante la reacción estudiada. Es probable que los aniones OH^- difundan desde la superficie del catalizador a la solución circundante sin cambiar el pH.

Es conocido que los procesos de adsorción juegan un rol central en el desarrollo de tecnologías para eliminar oxoaniones de aguas, como NO_3^- y BrO_3^- . Teniendo esto en cuenta, en un trabajo previo [9] se rellenaron columnas con arena de mar y 2% de una arcilla Montmorillonita modificada con el surfactante catiónico hexadeciltrimetilamonio (Mt-H). La columna se saturó con NO_3^- y luego, el NO_3^- retenido en la columna fue eluido con una solución 1M NaCl. Posteriormente, se determinó la concentración de NO_3^- en la solución resultante, y se diluyó de manera tal de tener 100 ppm de NO_3^- en 50 mL de solución. A continuación, el NO_3^- eluido se eliminó empleando el catalizador PdCu/C-Ny de la forma descrita en Metodología con caudal Q2. Los resultados obtenidos se detallan a continuación:

Tabla 3. Resultados de eliminación de NO_3^- ($X_{\text{NO}_3^-}$) y selectividades hacia NO_2^- , NH_4^+ y N_2 en 6hs de reacción

Catalizador	X% NO_3^-	S NO_2^- %	S NH_4^+ %	S N_2 %
PdCu/C-Ny Q2	14.4	0.3	0.1	99.6

Los resultados evidencian una eliminación exitosa de los nitratos, empleando el sistema combinado adsorción/catálisis en el tiempo de reacción estudiado. Pese a que la conversión de NO_3^- es baja (dando concentraciones de los mismos mayores a las permitidas por el

Código Alimenticio Argentino) y la selectividad a N_2 es inferior al de la misma reacción usando NO_3^- en agua destilada, el resultado obtenido es satisfactorio para el desarrollo de una tecnología adsorción/catálisis para la eliminación de oxoaniones en aguas contaminadas.

Conclusiones

En este trabajo, se utilizó la arcilla Montmorillonita modificada con el surfactante hexadeciltrimetilamonio en la adsorción de NO_3^- en una columna rellena. Posteriormente, se desorbió y la solución concentrada de NO_3^- se hizo pasar por un reactor catalítico conteniendo catalizadores estructurados de tipo monolitos cuyo soporte es Al_2O_3 y su fase activa es PdCu. También se estudió la incorporación del soporte a la estructura monolítica ensayando dos maneras distintas: utilizando una suspensión de Al_2O_3 y, con una suspensión coloidal de bohemita. Se obtuvieron mejores resultados en cuanto a la adherencia mediante el segundo método. Se evaluó la influencia del caudal de operación, observándose mayor conversión a un caudal más alto.

El procedimiento de preparación de catalizadores monolíticos tiene una gran influencia tanto en la estabilidad mecánica de los mismos como en el desempeño en ensayos de reacción. En este trabajo se demuestra que las distintas suspensiones usadas para el recubrimiento de los soportes monolíticos generaron distinta adherencia, homogeneidad y actividad catalítica en remoción de nitratos en agua. Particularmente, la suspensión coloidal de bohemita dio mejores resultados que la suspensión de alúmina.

Asimismo, se comprobó la importante influencia de la velocidad de recirculación del líquido a través del catalizador monolítico. Al disminuir el caudal aumentó la conversión de nitratos.

Finalmente, los resultados de eliminación de nitratos en la solución proveniente de la elución de la columna de adsorción resultaron satisfactorios, indicando que la combinación adsorción/catálisis es una tecnología prometedora para el tratamiento de aguas contaminadas con oxoaniones.

Bibliografía

- [1] S. Armengol, M. Manzano, S. A. Bea, S. Martínez; *Sci. Total Environ.* 599–600 (2017), 1417–1432.
- [2] ANMAT Código Alimentario Argentino CAPITULO_XII.pdf
- [3] A. Fan, M. Health en *Exposure and Regulatory Implications of Nitrate and Nitrite in Drinking Water. Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences Encyclopedia of Environmental Health*, (2nd ed) Elsevier (2019) 417–435.
- [4] M. Jaworski, F. Flores, M. Fernández, M. Casella, R. M. Torres Sánchez; *Applied Sciences* 1 (2019) 11
- [5] X. Huo, D. J. Van Hoomissen, J. Liu, S. Vyas, T. J. Strathmann; *Applied Catalysis B: Environmental* 211(2017) 188-198
- [6] M. Mirabi, E. Ghaderi, H. R. Sadabad; *Process Safety and Environmental Protection* 111(2017) 627-634
- [7] M. Azaro; F. M. Flores; M. Casella; B. Peroni; C. Rodríguez; R. M. Torres Sánchez; M. Jaworski; *Water Supply* 21 (3) (2021) 1243–1252.
- [8] A. A. Martínez, B. P. Barbero; en *Anales del 20º Congreso Argentino de Catálisis*, Córdoba (2017)
- [9] M. Jaworski, I. Lick, G. Siri, M. Casella, *Appl. Catal. B: Environmental* 156–157 (2014) 53-61