

## Fabricación de membranas catalíticas basadas en carbón para la reducción catalítica de nitrato de agua

A. Marí, J.A. Baeza, L. Calvo, M.A. Gilarranz

Departamento de Ingeniería Química. Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España.

adrian.mari@uam.es

Palabras clave: catálisis, reactores de membrana, reducción de nitrato.

### Introducción

La contaminación de agua de consumo por  $\text{NO}_3^-$  supone un riesgo tanto para la salud humana como para el medio ambiente. Por ello, surge la necesidad de desarrollar técnicas que permitan una adecuada potabilización. Entre las técnicas que generan un mayor interés, destaca la reducción catalítica con  $\text{H}_2$ . Sin embargo, en los estudios llevados a cabo en reactores convencionales se obtienen aguas tratadas con un elevado contenido en  $\text{NH}_4^+$ , debido a la sobrerreducción de  $\text{NO}_3^-$ , no cumpliendo con los límites establecidos en legislación. Esta situación se debe a que los reactores tipo slurry y de lecho fijo tienen poco control sobre la disponibilidad de  $\text{H}_2$  en los centros activos del catalizador. En cambio, los reactores catalíticos de membrana (CMR) permiten fijar el catalizador sobre un soporte inerte y tienen un control más preciso de la transferencia de  $\text{H}_2$ , generando efluentes con muy bajo contenido amoniacal. Sin embargo, al trabajar en una configuración interfacial, donde el agua circula paralela a la membrana el material catalítico puede desprenderse si la estabilidad de la membrana no es buena.

En el presente trabajo, se han estudiado distintas metodologías para la fabricación de membranas catalíticas de Pd-Cu soportadas sobre materiales carbonosos, y su efecto tanto en la estabilidad como en la reducción catalítica de  $\text{NO}_3^-$ .

### Experimental

Se han elaborado catalizadores de Pd-Cu (2:1) al 5% p/p soportados sobre óxido de grafeno reducido (OGr), nanofibras de carbono (NFC) y carbón activado (CA). Se ha empleado negro de humo (ENS250) como material para conferir estabilidad a las membranas. Se han formado membranas catalíticas estándar, formadas únicamente de catalizador, tipo mezcla, donde la torta catalítica es una mezcla física de catalizador y ENS250, y tipo sándwich, donde la torta de catalizador está situada entre el filtro y la capa de ENS250.

Se ha llevado a cabo la reducción de 50 mg/L de  $\text{NO}_3^-$ , empleando dos CMR con distinta configuración: flujo a través (FTCMR) e interfacial (ICMR).

### Resultados y discusión

Para la evaluación de la actividad catalítica se ha empleado un FTCMR, donde la estabilidad estructural de la membrana es buena porque el material catalítico es empujado contra el filtro por el flujo de agua.

En la Figura 1 se observa que el catalizador de Pd-Cu/CA fue el catalizador más activo, alcanzando una conversión de  $\text{NO}_3^-$  del 70 % tras 4 h de reacción. La actividad de los catalizadores de Pd-Cu/OGr y Pd-Cu/NFC fue bastante inferior, alcanzando conversiones de  $\text{NO}_3^-$  cercanas al 25 %. Entre los catalizadores estudiados, el catalizador de Pd-Cu/CA es el que presenta la mayor superficie específica ( $1.210 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y el menor tamaño medio de nanopartícula (1,5 nm). En bibliografía, existen numerosos reportes que han asociado estas dos propiedades del catalizador con una mayor actividad en la reducción catalítica de  $\text{NO}_3^-$  [2, 3]. Por ello, en los ensayos de estabilidad se han empleado membranas basadas en el catalizador de Pd-Cu/CA.

Para la evaluación de la estabilidad estructural de las membranas se ha empleado un ICMR, donde el agua circula paralela a la membrana. En la Figura 2 puede observarse el aspecto final de las aguas tratadas. De aquí, se puede deducir que las membranas tipo mezcla y sándwich han resultado muy resistentes al flujo continuo de agua, especialmente en comparación con la membrana catalítica estándar. La combinación de distintos materiales de carbón ha dado lugar a un equilibrio hidrófilo/hidrófobo que permite la correcta humectación de los catalizadores y su fijación al soporte de polipropileno. Además, en la Figura 3 se observa que al emplear la membrana tipo mezcla se consigue mejorar ligeramente la conversión de  $\text{NO}_3^-$  sin verse afectada la selectividad a  $\text{NH}_4^+$  respecto a la membrana estándar, comparando al 50 % de conversión.

### Conclusiones

El empleo de ENS250 en la formación de membranas catalíticas compuestas ha permitido obtener un balance hidrófilo/hidrófobo óptimo, mejorando la humectabilidad y fijación del material catalítico al filtro, y confiriendo una mejor estabilidad estructural de la membrana al flujo paralelo de agua.

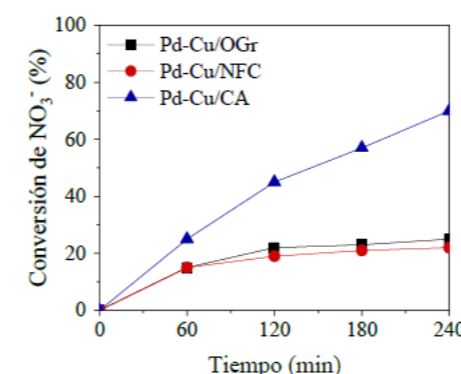


Figura 1. Conversión de  $\text{NO}_3^-$  vs. tiempo en el FTCMR.

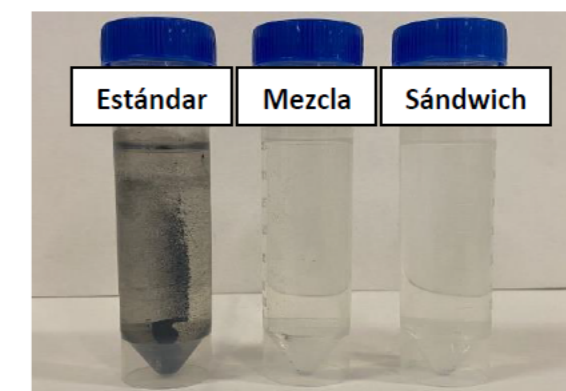


Figura 2. Aguas recogidas tras 4h de reacción en el ICMR.

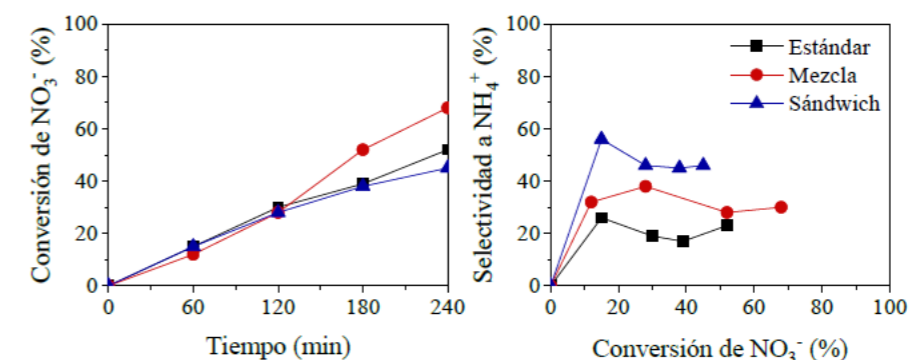


Figura 3. (a) Conversión de  $\text{NO}_3^-$  vs. tiempo y (b) selectividad a  $\text{NH}_4^+$  vs. conversión de  $\text{NO}_3^-$  en el ICMR empleando membranas basadas en Pd-Cu/CA.

### Agradecimientos

Agencia Estatal de Investigación (RTI2018-098431-BI00, PRE-2019-088601, PID2021-122248OB-I00).

### Referencias

- [1] Yoshinaga, Y., Akita, T., Mikami, I., Okuhara, T., Hydrogenation of nitrate in water to nitrogen over Pd-Cu supported on active carbon, *Journal of Catalysis*, 2002; 207(1):37-45.
- [2] Papa, F., Balint, I., Negri, C., Olaru, E. A., Zgura, I., Bradu, C., Supported Pd-Cu nanoparticles for water phase reduction of nitrates. Influence of the support and of the pH conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002; 53(49):19094-19103.