

## Influencia del control de pH mediante el uso de ácido sulfúrico en la reducción catalítica de nitrato

D. T. González, J.A. Baeza, L. Calvo, M.A. Gilarranz

Departamento de Ingeniería Química. Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, 28049.

dydia.gonzalez@uam.es

Palabras clave: Reducción de  $\text{NO}_3^-$ , catalizador Pd-Cu, influencia pH, ácido sulfúrico.

### Introducción

La contaminación por  $\text{NO}_3^-$  en aguas se ha visto incrementada en los últimos años debido al uso excesivo de fertilizantes nitrogenados, ganadería intensiva y vertido de aguas residuales. Su acumulación puede ocasionar problemas medioambientales y en la salud humana, por lo que es importante su eliminación para las aguas de consumo. La reducción catalítica es una técnica de eliminación de  $\text{NO}_3^-$  que consiste en su eliminación convirtiéndolo principalmente a  $\text{N}_2$ , mediante el uso de  $\text{H}_2$  como agente reductor. El control del pH durante la reacción es uno de los factores más importantes que pueden afectar notablemente a la actividad y a la selectividad del proceso, por ello es necesario el uso de agentes controladores de pH. El  $\text{CO}_2$  es el tampón más usado para controlar el pH durante las reacciones, no obstante, en un trabajo anterior se ha comprobado que favorece la aparición de  $\text{HCO}_3^-$  en el medio de reacción debido a su equilibrio en el agua [1]. Como se ha visto en diversos estudios, este anión influye negativamente en la reducción del  $\text{NO}_3^-$  debido a la competencia por adsorberse y reducirse en la superficie del catalizador [2]. Por esta razón, en el presente trabajo se propone el uso de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como alternativa al uso del  $\text{CO}_2$  durante las reacciones de reducción catalítica de  $\text{NO}_3^-$ .

### Experimental

Se realizaron ensayos con un catalizador de Pd-Cu (5% p/p) soportado en negro de humo (ENS350) a distintos valores de pH (4,5-7,5). Los ensayos fueron realizados en un reactor batch encamisado a 30 °C, 1 atm y burbujeando constantemente  $\text{H}_2$  (50 N mL/min) como agente reductor. La reacción se dio por iniciada cuando se inyectó una disolución concentrada de  $\text{NO}_3^-$  de modo que la concentración inicial fue de 100 mg/L. Para el control del pH se añadió de forma controlada una disolución 0,05 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  usando un titulador (Metrohm 809 Tritando) en el que se establece un valor de pH durante las 4 h de reacción. Durante la reacción se tomaron muestras líquidas que fueron filtradas y analizadas mediante cromatografía iónica para conocer concentraciones de  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NH}_4^+$ . Además, la muestra tomada al final de la reacción se analizó mediante TXRF para analizar la presencia de metales lixiviados.

### Resultados y discusión

Los ensayos realizados a distinto pH mostraron conversión completa de  $\text{NO}_3^-$  al final de la reacción, pero la actividad catalítica se vio afectada cuando se trabajó con los valores extremos de pH (4,5 y 7,5). Se puede observar en la Figura 1a que a los 60 min de reacción los ensayos con valores de pH entre 5,0-6,5 alcanzaron conversión total, mientras que con un pH de 4,5 y 7,5 la conversión de  $\text{NO}_3^-$  fue del 82 y 68 %, respectivamente. El descenso de actividad a valores de pH bajos puede estar asociado al alto contenido de  $\text{H}^+$  en la superficie del catalizador, impidiendo la adsorción y reducción de  $\text{NO}_3^-$  [3]. Por otro lado, de manera similar a valores de pH altos la actividad se puede ver afectada por la acumulación de iones  $\text{OH}^-$  en la superficie del catalizador. Estos iones se pueden adsorber sobre los sitios activos de modo que dificulten la adsorción de  $\text{NO}_3^-$  en los sitios de Cu [4]. Solamente se observó presencia de Pd lixiviado en la muestra de la reacción realizada a pH 4,5 (0,26 mg/L). En el caso del Cu se produjo un incremento desde 0,05 mg/L para pH 4,5 hasta 0,29 mg/L para pH 7,5. El efecto que produce el aumento de las especies  $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^-$  en la superficie del catalizador está estrechamente relacionado con la selectividad del proceso, tal como se muestra en la Figura 1b, obteniéndose una mayor concentración de  $\text{NH}_4^+$  en las reacciones en las que se vio impedida la adsorción del  $\text{NO}_3^-$ . La presencia de metales en el medio de reacción puede estar relacionada al uso de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sobre todo para la reacción a pH 4,5 debido al mayor volumen de ácido utilizado para controlar el pH, sin embargo, representa una pérdida de carga metálica inferior al 5 %. El intervalo de pH más adecuado para trabajar con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  parece ser el relativo a 5,0-6,5 ya que ha mostrado una formación de  $\text{NH}_4^+$  inferior a 10 mg/L. Posteriormente, en ensayos con aguas comerciales usando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como agente controlador del pH se observaron conversiones cercanas a 100 %. Por lo que incluso en presencias de otros iones, como el propio  $\text{HCO}_3^-$ , el uso de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se muestra como una buena alternativa para controlar el pH.

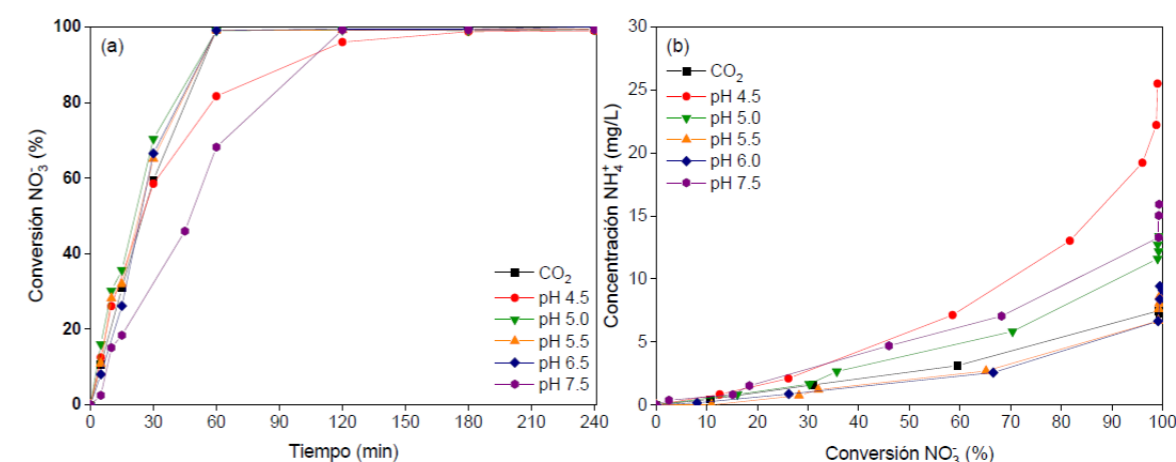


Figura 1. (a) Conversión de  $\text{NO}_3^-$  vs tiempo de reacción, (b) Concentración de  $\text{NH}_4^+$  vs conversión de  $\text{NO}_3^-$  para diferentes valores de pH usando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,05M) como agente controlador ( $[\text{NO}_3^-]_0 = 100 \text{ mg/L}$ , caudal de  $\text{H}_2$ : 50 N mL/min, 0,4 g/L de catalizador).

### Conclusiones

El uso de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como agente controlador de pH durante las reacciones de reducción de  $\text{NO}_3^-$  ha mostrado ser una buena alternativa al uso de  $\text{CO}_2$ . Se han obtenido conversiones completas de  $\text{NO}_3^-$  para el intervalo de pH entre 5,0 y 6,5 desde los 60 min de reacción, además de una formación de  $\text{NH}_4^+$  por debajo de 10 mg/L. Además, incluso al usar un medio de reacción con alto contenido en  $\text{HCO}_3^-$  el catalizador mostró un comportamiento óptimo.

### Agradecimientos

Los autores agradecen enormemente el apoyo de la Agencia Estatal de Investigación Española (AEI, RTI2018-098431-BI00, PID2021-122248OB-I00 y PRE-2019-088601) y por una beca de investigación a la Comunidad de Madrid por una beca de investigación (PEJ-2020-AI/AMB-17551).

### Referencias

- [1] D.T. Gonzalez, J.A. Baeza, L. Calvo, M.A. Gilarranz, Journal of CO<sub>2</sub> utilization, 72; 2023, 102494.
- [2] I. Sanchis, E. Diaz, A.H. Pizarro, J.J Rodríguez, A.F. Mohedano, Sep Purif. Technol. 255; 2021, 117766.
- [3] G. Tokazhanov, E. Ramazanov, S. Hamid, S. Bae, W. Lee, Chem. Eng. Journal, 384; 2020, 123252.
- [4] G. Mendow, N.S. Veizaga, C.A. Querini, B.S. Sánchez, J. Env. Chem. Eng. 7; 2019, 102808.