

## **NANOCATALISADORES DE FIBRAS DE CARBONO REVESTIDAS COM Pd E Pd/In APLICADOS NA PURIFICAÇÃO DE ÁGUA**

Fernanda Miranda Zoppas\*<sup>1</sup>; María Laura Bosko<sup>2</sup>; Alejandra Devard<sup>3</sup>; Fernanda Albana Marchesini<sup>4</sup>; Álvaro Meneguzzi<sup>5</sup>; Andrea Moura Bernardes<sup>6</sup>; Eduardo E. Miró<sup>7</sup>

<sup>1</sup>LACOR-UFRGS-Brasil: *fernandazoppas@gmail.com*; <sup>2</sup>FIQ-UNL-Argentina: *boskoml@fiq.unl.edu.ar* <sup>3</sup>FIQ-UNL-Argentina: *adevard@fiq.unl.edu.ar*; <sup>4</sup>FIQ-UNL-Argentina: *albana.marchesini@gmail.com*; <sup>5</sup>LACOR-UFRGS-Brasil: *meneguzzi@ufrgs.br*; <sup>6</sup>LACOR-UFRGS-Brasil: *amb@ufrgs.br*; <sup>7</sup>FIQ-UNL-Argentina: *emiro@fiq.unl.edu.ar*

### **RESUMEN**

Los procesos catalíticos reductivos son atractivos para su aplicación en la eliminación de nitratos y nitritos de agua. Estos contaminantes provienen del empleo excesivo de fertilizantes, aguas residuales y residuos sólidos. Los catalizadores basados en metales nobles han sido ampliamente estudiados para estos procesos. El objetivo primordial fue evaluar la actividad catalítica de las fibras de carbón recubiertas con Pd y Pd/In en la reducción de nitratos y nitritos presentes en agua en un reactor tipo batch. El catalizador recubierto con Pd fue evaluado en la reducción de nitritos y el catalizador recubierto con Pd/In en la reducción de nitratos. Para el catalizador de Pd/In, la conversión de nitratos fue de alrededor del 62,3%, con selectividad a N<sub>2</sub> de 73,1% al final de la reacción. Para el catalizador de Pd, la conversión de nitritos fue de alrededor del 100% con selectividad a N<sub>2</sub> de 96,4% al final de la reacción.

### **PALABRAS CLAVES**

Fibras de carbón; purificación del agua; reducción catalítica

## **CARBON FIBER NANOCATALYSTS COATED WITH Pd AND Pd / In APPLIED ON WATER PURIFICATION**

## ABSTRACT

Reductive catalytic processes are attractive for use in the removal of nitrates and nitrites from water. These pollutants come from the excessive use of fertilizers, sewage and solid waste. The noble metal catalysts have been widely studied for these processes. The primary objective was to evaluate the catalytic activity of the carbon fibers coated with Pd and Pd/In in the reduction of nitrates and nitrites present in water in a batch reactor. Pd coated catalyst was evaluated in the reduction of nitrites, and the coated catalyst Pd/In in nitrate reduction. For Pd/In, the conversion of nitrates was around 62.3%, with selectivity to N<sub>2</sub> of 73.1% at the end of the reaction. Pd catalyst for the conversion of nitrite was about 100% with selectivity to N<sub>2</sub> of 96.4% at the end of the reaction.

## KEYWORDS

Carbon fibers; water purification; catalytic reduction.

## 1 INTRODUCCIÓN

El agua es un recurso natural considerado una de las bases del desarrollo de la sociedad moderna, alcanzar su uso sustentable es un gran desafío. A pesar de la abundancia de recursos hídricos, hay muchas regiones con limitaciones de consumo, debido a las elevadas demandas, que afectan el desarrollo económico y la calidad de vida.

Entre los contaminantes de agua, el nitrógeno es uno de los más importantes. Parte importante de este nitrógeno llega a diferentes cuerpos de agua en forma de amonio, nitrito y nitrato, creando problemas de toxicidad para la flora y fauna acuáticas, disminución de oxígeno disuelto (OD), la eutrofización y otros problemas que también afectan a la salud humana como la metahemoglobinemia, también conocida como síndrome del bebé azul, que ocurre en aguas con excesiva concentración de nitrato cuando este se reduce a nitrito (He et al., 2009).

Los procesos catalíticos reductivos son atractivos para su aplicación en la eliminación de nitratos y nitritos de agua. Los fertilizantes; aguas residuales y residuos sólidos pueden originar concentraciones tóxicas de nitrato y nitrito en aguas destinadas al consumo. Se realizaron significativos esfuerzos en las últimas décadas para la preparación y optimización de catalizadores aplicados a estos procesos. Los catalizadores basados en metales nobles (Pt, Pd) han sido estudiados ampliamente en la eliminación de nitritos y nitratos (Marchesini et al., 2010; Marchesini et al., 2008).

Actualmente, la deposición controlada de partículas metálicas representa un gran desafío en el diseño de catalizadores. Un método atractivo para este propósito es la deposición autocatalítica ó electroless plating (ELP); en el cual un agente reductor reduce una sal metálica en un sitio superficial específico. Este método, a diferencia de otras técnicas tales como impregnación seca (Marchesini et al., 2008) presenta la ventaja de que el metal activo se deposita en su forma reducida sobre el sustrato.

Entre los tipos de catalizadores empleados, las fibras de carbón tienen algunas ventajas: 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 mecánica (de Miguel et al., 2002; Matatov-Meytal & Sheintuch, 2005).

El objetivo primordial fue evaluar la actividad catalítica de las fibras de carbón recubiertas con Pd y Pd/In en la reducción de nitratos y nitritos presentes en agua en un reactor tipo batch. El catalizador recubierto con Pd fue evaluado en la reducción de nitritos y el catalizador recubierto con Pd/In en la reducción de nitratos. Se eligieron los catalizadores de Pd y Pd/In porque presentan muy buena actividad catalítica para la conversión de nitrato y una alta selectividad a N<sub>2</sub>, de acuerdo con otros autores (Deganello et al., 2000; Ilinitich et al., 2000; Matatov-Meytal et al., 2000; Pintar & Batista, 1999; Prüsse et al., 2000; Strukul et al., 2000).

Además de las medidas catalíticas, los catalizadores recubiertos con Pd se caracterizaron mediante Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP) y Microscopia electrónica de Barrido (SEM) y los recubiertos con Pd/In por ICP.

## 2 METODOLOGIA

### 2.1 Catalizadores

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<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>; peso específico: 120 g m<sup>-2</sup>) en 3 porciones de ~5 cm<sup>2</sup>. Este material se limpió 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 120°C toda la noche (Bosko et al., 2011).

#### 2.1.1 Catalizador de Pd/In

La siembra de núcleos (activación) se realizó mediante inmersiones sucesivas en soluciones de SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (0,57 mM) y PdCl<sub>2</sub> (0,56 mM). La deposición autocatalítica se empleó para el crecimiento de los núcleos metálicos en dos etapas. En la primera, los sólidos se sumergieron en el baño de plating (complejo de Pd) durante 90 min a 50 °C, el agente reductor empleado fue hidracina 1,22 mM (0,18 M). Las fibras se enjuagaron con agua desionizada. Después se pasó a la solución de Plating de In con una solución de nitrato de Índio 1,26 mM (10 ml/cm<sup>2</sup>) empleando el mismo agente reductor. Se repitió el mismo procedimiento de enjuague con agua desionizada y se secaron las fibras en estufa a 120°C toda la noche.

#### 2.1.2 Catalizador de Pd

La activación y la deposición autocatalítica fueron realizadas con los mismos procedimientos, pero sin el plating de In. Las fibras se enjuagaron con agua desionizada y se secaron las fibras en estufa a 120°C toda la noche (Bosko et al., 2011).

## 2.2 Reacciones

Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor de vidrio esférico con tres bocas (250 ml) equipado con un agitador magnético (700-800 rpm). Los experimentos se realizaron a temperatura y presión ambientes. El hidrógeno se alimentó con un caudal igual a  $400 \text{ ml min}^{-1}$  para asegurar la máxima concentración posible de hidrógeno en solución.

En la primera reacción, el reactor se cargó con 120 ml de agua desionizada, con 300 mg de catalizador de Pd/In (proporción de 2,5 mg de catalizador a cada 1,0 mL de agua desionizada), y 100 N-ppm de nitratos como concentración inicial durante 120 minutos. Un pH de 5 se mantuvo durante el tiempo de reacción mediante la adición de pequeñas cantidades de HCl (0,12M), de acuerdo con Bosko et al. (2013). Volúmenes pequeños se extrajeron del reactor a tiempos fijos para la determinación de nitratos, nitritos y amonio. En la segunda reacción, los mismos parámetros y procedimientos fueron utilizados, con la misma proporción catalizado y/ volumen de água pero se cargó el reactor con 105 ml de agua desionizada, con 263 mg de catalizador de Pd, y 100 N-ppm de nitritos como concentración inicial.

Se empleó un espectrofotómetro (Cole Parmer 1100) usando reactivos colorimétricos para la determinación de las concentraciones de los compuestos de nitrógeno.

## 3 RESULTADOS OBTENIDOS

### 3.1 Caracterización

Para el catalizador recubierto con Pd/In el porcentaje obtenido de Pd y In en las fibras de carbón fueran 2,2% y 0,33% en peso respectivamente. Para el catalizador recubierto con Pd el porcentaje obtenido fue 1,8% en peso.

Las imágenes de MEV (Figuras 1-A y 1-B) del sólido muestran uniformidad de los depósitos de Pd en las fibras de Carbón.

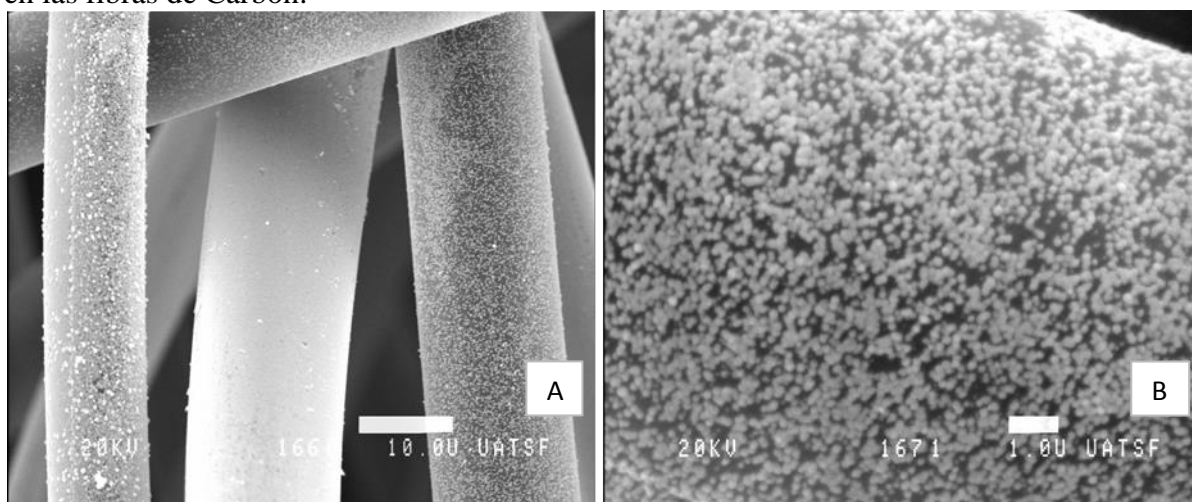


Figura 1. Imágenes MEV de fibras de carbón en diferentes magnificaciones.

### 3.2 Reacciones de Reducción

Los resultados de las reacciones de reducción en atmósfera de hidrógeno en temperatura ambiente se presentan en los párrafos siguientes. La concentración se expresa como ppm-N de nitrito ( $\text{ppm N-NO}_2^-$ ) y ppm-N de nitrato ( $\text{ppm N-NO}_3^-$ ). Los resultados obtenidos para el catalizador de Pd/In fueron expresos con las concentraciones de los compuestos nitrogenados (Figura 2) y conversión de nitratos (Figura 3). Hay que señalar que, dado que la tasa de conversión de nitrito y que de la formación de amoníaco son dependientes en gran medida de la acidez de los medios acuosos, el pH debe controlarse cuidadosamente (Bosko et al., 2013).

Concentraciones de los compuestos nitrogenados

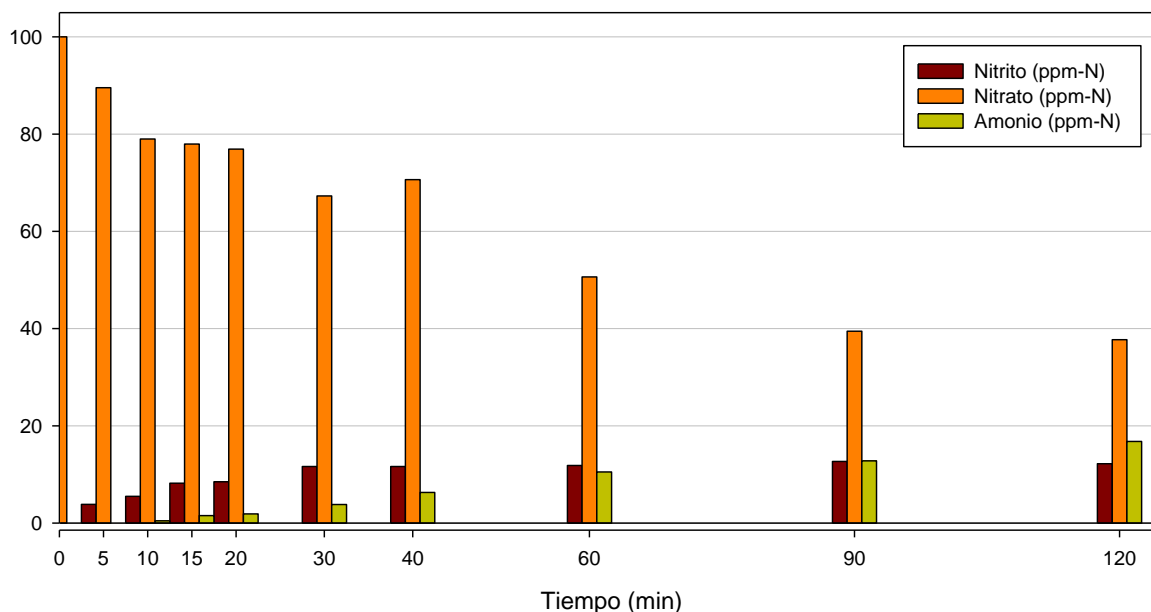


Figura 2. Concentraciones de los compuestos nitrogenados durante la reacción de reducción con el catalizador recubierto con Pd/In.

Para el catalizador de Pd/In, la conversión fue de alrededor del 62,3% (Figura 3) por lo que se estima que mejorando el contacto y la carga de metal podrán lograrse conversiones totales. Para esta conversión, la selectividad a  $\text{N}_2$  alcanzó un valor de 73,1% al final de la reacción. Otros estudios que utilizan catalizadores de Pd/In se emplearon con soportes de sílice y alúmina (Marchesini et al., 2010) donde se obtuvo la eliminación de nitratos de 100% de la proporción en peso Pd(1 %) In(0.25 %)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , pero mostró una selectividad indeseable para el amonio, o que no ocurre en ese estudio.

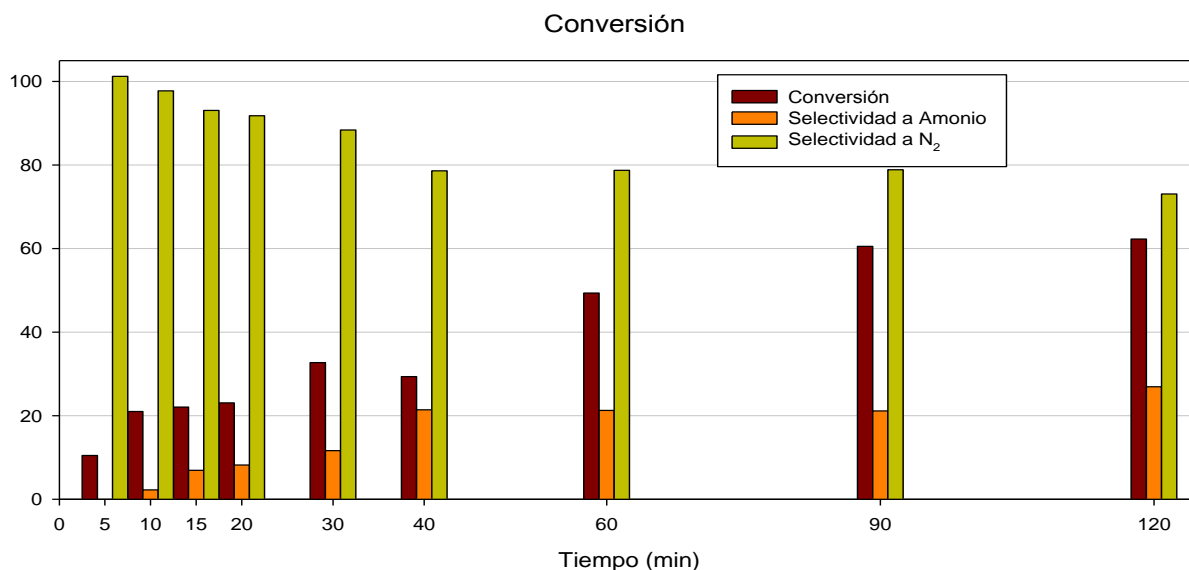


Figura 3. Porcentaje de conversión de nitratos durante la reacción con el catalizador de Pd/In.

Para el catalizador recubierto con Pd, los resultados son expresos en la Figura 4, en términos de concentraciones de los compuestos nitrogenados. La conversión de nitritos fue 100% y la selectividad a N<sub>2</sub> fue aproximadamente 96,4% al final de la reacción, de acuerdo con los resultados obtenidos por Bosko et al. (2011) que obtuvieron 100% de nitritos convertidos con una selectividad a N<sub>2</sub> próxima a 100% empleando fibras de carbón recubiertas con Pd 1,8% en peso, en tres pulsos de reacción. El mismo trabajo concluye que el tiempo requerido para alcanzar una conversión del 100%, en el segundo y el tercer pulso de nitrito, sólo aumentó ligeramente en comparación con el primero. Estos resultados sugieren que los catalizadores muestran una desactivación lenta con el tiempo bajo condiciones prácticas, que puede ser su origen en la sinterización de los cristales de Pd cuando se exponen a los medios de reacción acuosos.

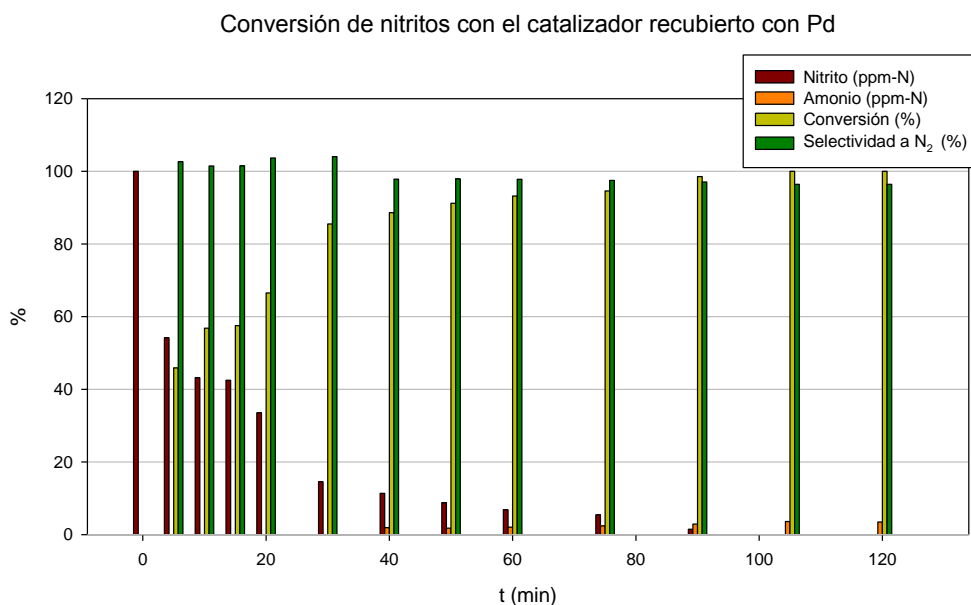


Figura 4. Concentración de los compuestos de nitrito y amônio en la reacción de reducción con el catalizador recubierto con Pd.

Estos resultados muestran que el uso de fibras de carbón es una tecnología prometedora para la purificación de agua. Además, la técnica ELP se muestra eficaz para producir la deposición controlada de Pd sobre las fibras. A respecto de las reacciones, las fibras recubiertas con Pd/In demostraron ser muy activas en la reducción de nitratos y fibras recubiertas con Pd fueron muy eficaces en la reducción de nitritos. También se observó una alta selectividad a nitrógeno gaseoso en ambos casos.

#### 4 CONCLUSIONES

En este trabajo se empleó fieltros de carbón activado como sustrato estructurado, los mismos presentan un gran potencial para su aplicación en diversas reacciones, incluyendo la purificación de agua. Se observó que las FCA son muy activas para la reducción de nitratos y nitritos en agua.

Para el catalizador de Pd/In, la conversión de nitratos fue de alrededor del 62,3%. Además, la selectividad a  $N_2$  alcanzó un valor de 73,1% al final de la reacción.

Para el catalizador de Pd, la conversión de nitritos fue de alrededor del 100%, con selectividad a  $N_2$  de 96,4% al final de la reacción.

#### 5 AGRADECIMENTOS

A la UFRGS y Capes (proyecto Capes-Mercosul PPCP 005/2011) de Brasil. A la UNL y al CCT CONICET-SANTA FE (Argentina).

#### 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Bosko, M.L., Marchesini, F.A., Cornaglia, L.M., Miró, E.E. 2011. Controlled Pd deposition on carbon fibers by electroless plating for the reduction of nitrite in water. *Catalysis Communications*, 16(1), 189-193.
- Bosko, M.L., Marchesini, F.A., Cornaglia, L.M., Miró, E.E. 2013. Controlled Pd deposition on fibers by electroless plating. The effects of the support on the reduction of nitrite in water. *Catalysis Today*(0).
- de Miguel, S.R., Vilella, J.I., Jablonski, E.L., Scelza, O.A., Salinas-Martinez de Lecea, C., Linares-Solano, A. 2002. Preparation of Pt catalysts supported on activated carbon felts (ACF). *Applied Catalysis A: General*, 232(1-2), 237-246.
- Deganello, F., Liotta, L.F., Macaluso, A., Venezia, A.M., Deganello, G. 2000. Catalytic reduction of nitrates and nitrites in water solution on pumice-supported Pd-Cu catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 24(3-4), 265-273.
- He, S.B., Xue, G., Wang, B.Z. 2009. Factors affecting simultaneous nitrification and de-nitrification (SND) and its kinetics model in membrane bioreactor. *Journal of Hazardous Materials*, 168(2-3), 704-710.

- Ilinitch, O.M., Cuperus, F.P., Nosova, L.V., Gribov, E.N. 2000. Catalytic membrane in reduction of aqueous nitrates: operational principles and catalytic performance. *Catalysis Today*, 56(1-3), 137-145.
- Marchesini, F.A., Gutierrez, L.B., Querini, C.A., Miró, E.E. 2010. Pt,In and Pd,In catalysts for the hydrogenation of nitrates and nitrites in water. FTIR characterization and reaction studies. *Chemical Engineering Journal*, 159(1-3), 203-211.
- Marchesini, F.A., Irusta, S., Querini, C., Miró, E. 2008. Spectroscopic and catalytic characterization of Pd-In and Pt-In supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub>, active catalysts for nitrate hydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, 348(1), 60-70.
- Matatov-Meytal, U., Sheintuch, M. 2005. Activated carbon cloth-supported Pd-Cu catalyst: Application for continuous water denitrification. *Catalysis Today*, 102-103(0), 121-127.
- Matatov-Meytal, Y., Barelko, V., Yuranov, I., Sheintuch, M. 2000. Cloth catalysts in water denitrification: I. Pd on glass fibers. *Applied Catalysis B: Environmental*, 27(2), 127-135.
- Pintar, A., Batista, J. 1999. Catalytic hydrogenation of aqueous nitrate solutions in fixed-bed reactors. *Catalysis Today*, 53(1), 35-50.
- Prüsse, U., Hähnlein, M., Daum, J., Vorlop, K.-D. 2000. Improving the catalytic nitrate reduction. *Catalysis Today*, 55(1-2), 79-90.
- Strukul, G., Gavagnin, R., Pinna, F., Modafferri, E., Perathoner, S., Centi, G., Marella, M., Tomaselli, M. 2000. Use of palladium based catalysts in the hydrogenation of nitrates in drinking water: from powders to membranes. *Catalysis Today*, 55(1-2), 139-149.