

REDUCCIÓN CATALÍTICA DE NITRATOS MEDIANTE CATALIZADORES BIMETÁLICOS DE Pd-Cu SOPORTADOS SOBRE CARBÓN ACTIVADO DERIVADO DE LIGNINA

Francisco José García-Mateos, Juana María Rosas, José Rodríguez-Mirasol, Tomás Cordero

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Andalucía Tech., Campus de Teatinos s/n, 29010 Málaga, España

**E-mail: garciamateos@uma.es*

Palabras clave: nitratos, lignina, H₃PO₄, carbón activado.

Introducción

El alto contenido en nitratos de las aguas procedentes de los vertidos (inadecuados) de actividades industriales o agrícolas supone uno de los principales problemas de la contaminación de las aguas superficiales y subterráneas. Los tratamientos químicos son los más utilizados para la reducción de nitratos, debido a su elevada selectividad a N₂ molecular y su viabilidad económica. Dentro de estos tratamientos químicos, la reducción catalítica es una de las técnicas más estudiadas, con catalizadores compuestos por un metal noble y/o un metal de transición soportados sobre un material poroso [1]. En este trabajo, se presentan los resultados sobre el aprovechamiento de un co-producto de origen biomásico, un lignosulfonato de magnesio, para preparar materiales carbonosos porosos como soportes catalíticos para la reacción de reducción de nitratos.

Experimental

Se han preparado soportes carbonosos mediante gasificación parcial con CO₂ y activación química con H₃PO₄ de lignosulfonatos de magnesio. Previamente a la gasificación parcial, la materia prima se carbonizó a 800 °C en un horno tubular en atmósfera de nitrógeno. Posteriormente, se llevó a cabo una gasificación parcial con CO₂ a 750 °C durante 30 minutos. Por otro lado, la activación química con H₃PO₄ se realizó a distintas relaciones de impregnación (H₃PO₄/lignina (m/m) = 1, 2, 3 y 4) y a una temperatura de 500 °C, manteniendo esta temperatura final durante 2 horas. Los sólidos carbonosos preparados químicamente se lavaron con agua destilada a 60 °C. Una vez obtenidos los soportes carbonosos, se doparon con Pd y Cu, con una carga del 5 y 3%, respectivamente, por el método de la humedad incipiente.

Estos catalizadores se han estudiado para la reducción catalítica de nitratos en un reactor discontinuo tipo batch, a 25 °C, con una concentración inicial de nitrato de 100 mg/L y utilizando H₂ (40 cm³/min) como agente reductor.

Resultados y discusión

Se han obtenido catalizadores de base carbonosa con gran variedad en su porosidad y química superficial. Los catalizadores cuyos soportes carbonosos se prepararon por activación física con CO₂ y por activación química con una relación de impregnación de 1, presentaron una porosidad, principalmente, microporosa. Al aumentar la relación de impregnación se produjo un aumento del volumen de microporo y, especialmente, de la mesoporosidad (Tabla 1). En cuanto al contenido de materia inorgánica de los carbones, se aprecia una disminución de Mg y P al aumentar la relación de impregnación, debido a que el excedente de H₃PO₄, utilizado durante la activación, produce el lavado del Mg.

Tabla 1. Parámetros texturales y composición de la materia inorgánica de los catalizadores

Catalizador	Adsorción de N ₂					XRF (%)			
	A _{BET} (m ² /g)	A _t (m ² /g)	V _{tot} (cm ³ /g)	V _t (cm ³ /g)	V _{mes} (cm ³ /g)	Mg	P	Pd	Cu
C-0-800	492	228	0.31	0.11	0.20	1.7	--	8.2	2.6
C-1-500	526	118	0.33	0.16	0.17	3.9	11.7	10.4	3.7
C-2-500	993	604	1.20	0.14	1.05	1.8	5.6	9.5	4.5
C-3-500	1050	685	1.94	0.15	1.79	1.0	4.6	11.0	5.6
C-4-500	1054	735	2.22	0.15	2.08	0.5	2.9	10.7	4.8

En la Figura 1A se muestra la evolución de la concentración de NO₃⁻ con el tiempo sobre los diferentes catalizadores preparados. Se aprecia que la reducción de nitratos es un proceso rápido, siendo los catalizadores C-3-500 y C-4-500 los que mostraron velocidades de reducción más rápidas y conversiones de nitratos del 100%. La presencia de mesoporos en estos catalizadores facilita la difusión de los compuestos a través de su porosidad. Con respecto a los productos obtenidos (Figura 1B), se observó una disminución del rendimiento a NH₄⁺ y un aumento del rendimiento hacia N₂ gas al aumentar la relación de impregnación de los soportes, alcanzando rendimientos a N₂ del 80 % para el catalizador preparado a relación de impregnación 4 (C-4-500).

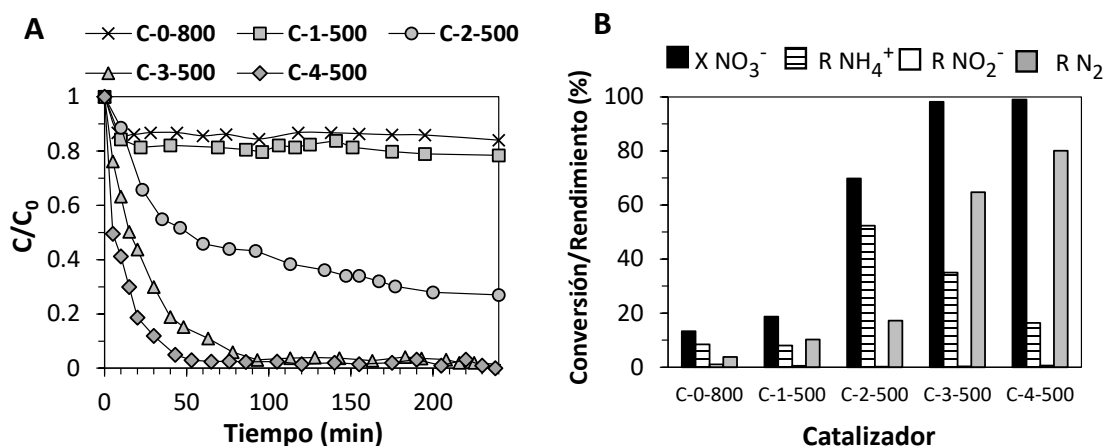


Figura 1. A) Evolución de la concentración relativa de NO₃⁻ con el tiempo y B) conversión de NO₃⁻ (X) y rendimiento (R) a distintos productos en estado estacionario

Conclusiones

Se han preparado catalizadores de Pd y Cu muy efectivos en la reducción de nitratos basados en soportes carbonosos a partir de lignosulfonato de magnesio. Al aumentar la relación de impregnación (H₃PO₄/lignina) se produce un aumento de la micro y mesoporosidad, que favorece la incorporación de las fases metálicas y mejora la difusión de los compuestos a través de su estructura porosa, obteniéndose, de esta forma, conversiones de nitratos del 100% y rendimientos a N₂ del 80%.

Agradecimientos: Los autores agradecen la financiación a la Junta de Andalucía (UMA18-FEDERJA-110 y P18-RT-4592) y al Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (RTI2018-097555B-I00).

Referencias

[1] Martínez J., Ortiz, A., Ortiz, I. State-of-the-art and perspectives of the catalytic and electrocatalytic reduction of aqueous nitrates. Appl. Catal. B. 207, 2017, 42–59