

Estudio del efecto del soporte en la eliminación de NO_3^- en aguas empleando catalizadores a base de Rh(III)-hexamolibdato

María A. Jaworski^a, Guillermo R. Bertolini^b, Carmen I. Cabello^c, Guillermo J. Siri^d, **Mónica L. Casella^{e*}**

^{a,b,c,d,e}Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge Ronco" (CINDECA), Facultad de Ciencias Exactas, UNLP - CCT La Plata - CONICET, 47 N°257, 1900 La Plata, Argentina.

^{a,d}PIDCAT, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata UNLP, 1 esq. 47, 1900 La Plata, Argentina.

^{b,c}Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata UNLP, 1 esq. 47, 1900 La Plata, Argentina.

Email: ^amajaworski@quimica.unlp.edu.ar; ^bbertolg@quimica.unlp.edu.ar; ^cccabello@quimica.unlp.edu.ar; ^dguillermo.siri@ing.unlp.edu.ar; ^ecasella@quimica.unlp.edu.ar

Resumen

Se estudió la eliminación catalítica de NO_3^- en agua empleando catalizadores basados en heteropolioxometalatos de estructura tipo Anderson (RhMo_6). Como soportes se utilizaron $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{G})$, un precursor de alúmina $\text{Al}(\text{OH})_3$ calcinado a 550°C (B), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{A})$ y $\text{SiO}_2(\text{S})$. Todos los catalizadores fueron activos en la eliminación de NO_3^- . El orden de actividad decreciente fue el siguiente: $\text{RhMo}_6/\text{G} > \text{RhMo}_6/\text{S} > \text{RhMo}_6/\text{A} > \text{RhMo}_6/\text{B}$. Las diferencias observadas pueden ser asignadas a las diferentes características texturales entre los soportes. La interacción heteropolianión/soporte produce una superficie activa, en la que existe un efecto sinérgico entre los dos metales que favorece la actividad catalítica. Con respecto a la selectividad a N_2 en todos los catalizadores soportados sobre alúminas con distintas características fue superior al 90%. Para el catalizador soportado sobre SiO_2 la selectividad fue baja (64%). La menor selectividad a N_2 puede deberse a que la SiO_2 se comporta como intercambiador catiónico no favoreciendo la impregnación de un polianión como (RhMo_6).

Palabras clave: Fases de Anderson de Rh (III); nitrato; catalizadores; agua

1. Introducción

Entre los compuestos que afectan la calidad del agua de consumo humano se halla el NO_3^- . En los últimos tiempos se ha prestado atención al empleo de catalizadores heterogéneos para su eliminación [1-3]. La fase activa de los catalizadores empleados en la eliminación de NO_3^- en aguas es generalmente un metal o sus correspondientes óxidos. No hay antecedentes del uso de heteropolianiones como fase activa. La actividad de hidrogenación selectiva de precursores bimetálicos (RhMo), basados en heteropolioxometalatos (HPOMs) de estructura tipo Anderson de fórmula: $(\text{NH}_4)_3[\text{RhMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, en adelante RhMo_6 , soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ha sido estudiada recientemente en la hidrogenación de cinamaldehído a hidrocinaldehído [4]. En el presente trabajo se propone estudiar la actividad catalítica en la hidrogenación de NO_3^- de precursores bimetálicos RhMo, basados en HPOMs de Rh (III) y Mo(VI) soportado en diferentes materiales a base de alúmina y sílice.

2. Sección experimental

Preparación de soportes de alúmina: Se procedió a la calcinación de un precursor de alúmina $\text{Al}(\text{OH})_3$ a 550°C ya que a esta temperatura se hallaron las mejores características texturales por el método BET, empleando un equipo Micromeritics ASAP 2020. Este soporte resultó ser bohemita y se denominó B. Para analizar el efecto del soporte se seleccionaron además otros dos óxidos de origen comercial: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Esferalite) denominada G y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Rhone Poulenc) denominada A.

Preparación del soporte SiO_2 : Con el objeto de acondicionar un soporte a base de sílice, se sometió el aerosilDegussa200 aun procedimiento publicado por Dalmon y Martín [5]. El soporte se denominó S.

Preparación de los catalizadores con fase de Anderson (RhMo_6): Se prepararon los siguientes catalizadores soportados: RhMo_6/G , RhMo_6/B , RhMo_6/A , y RhMo_6/S , siguiendo el método de impregnación en equilibrio a exceso de volumen de poros sobre los distintos soportes. Para ello se prepararon soluciones del heteropolimolibdato de acuerdo a un estudio previo de las isothermas de adsorción en alúmina realizadas en nuestro laboratorio. Se partió de una solución acuosa de RhMo_6 de 10 mg/ml de Mo obteniéndose catalizadores con 6 % de Mo y de 1 % de Rh adsorbidos en alúmina. Además se prepararon los correspondientes monometálicos: Rh/G y Mo/G.

Caracterización de los catalizadores: Los contenidos de Rh y Mo de las soluciones iniciales y finales fueron determinados por Absorción atómica AAS (Varian AA 240). Se hicieron medidas complementarias utilizando varias técnicas espectroscópicas de superficie: Microscopía electrónica de Barrido SEM y análisis semicuantitativo EDS (Microscopio Philips SEM 505, EDAX 9100), así como Raman Microprobe (Equipo Lab Raman “J. Yvon” línea de excitación a 532 nm, Laser de Nd:YAG) para corroborar la composición y la preservación de la estructura Anderson soportada. Se utilizó la técnica de Reducción a Temperatura Programada (TPR) para analizar la interacción precursor-soporte (Quantachrome, modelo Quantasorb Jr).

Reacción catalítica: La reacción de reducción de NO_3^- se llevó a cabo en un sistema semi-batch, empleando 100ppm iniciales de NO_3^- e H_2 como agente reductor [6]. Los valores de selectividades hacia NO_2 (S_{NO_2} %), NH_4^+ ($S_{\text{NH}_4^+}$ %) y N_2 (S_{N_2} %), luego de 300 minutos de reacción para todos los catalizadores estudiados se calcularon según:

$$S_{\text{NO}_2} (\%) = \frac{[\text{NO}_2^-]_f}{[\text{NO}_3^-]_{\text{inicial}} - [\text{NO}_3^-]_f} * 100\% \quad S_{\text{NH}_4^+} (\%) = \frac{[\text{NH}_4^+]_f}{[\text{NO}_3^-]_{\text{inicial}} - [\text{NO}_3^-]_f} * 100\%$$

$$S_{\text{N}_2} (\%) = 100 - S_{\text{NO}_2} (\%) - S_{\text{NH}_4^+} (\%)$$

3. Resultados y discusión

Caracterización del soporte: En la **Tabla 1**, se muestran los parámetros texturales obtenidos por BET de los soportes empleados.

Tabla 1. Caracterización textural de los soportes empleados.

Tipo de soporte	S_{BET} (m^2/g)	Vol. de Poros (cm^3/g)
S	180	0.766
G	226	0.65
A	10	0.055
B	159	0.23

Caracterización de la fase de Anderson: En lo referente al precursor, se obtuvieron cristales color naranja pálido. Los análisis por Microscopía SEM-EDS y Rayos X demostraron que la fase de Rh es

isomorfa a fases de Anderson conteniendo un metal (III) como heteroátomo. Por espectroscopía Raman Microprobe se comprobó la preservación de la estructura de la fase en los distintos soportes.

Caracterización de los catalizadores: Los catalizadores preparados sobre los soportes de g-álumina contienen alrededor de 6 % de Mo y 1 % de Rh adsorbidos [4]. Con respecto al soporte A, debido a su baja S_{BET} y porosidad los valores obtenidos por AAS fueron muy inferiores a los mencionados anteriormente. Para la sílice, que es un buen intercambiador catiónico a pH entre 9 y 11, la impregnación de un polianión como ($RhMo_6$) no produce un intercambio efectivo, como quedó demostrado por los valores obtenidos por el método de AAS, los que arrojaron valores de Mo y Rh adsorbidos del 0.57 % y 0.14 %. Con respecto al soporte a base de alúmina calcinado a 550°C, su impregnación con la solución acuosa de $RhMo_6$ dio lugar a la estabilización de la fase de alúmina como bohemita [7]. Mediante la técnica TPR se estudió la interacción heteropolianión $RhMo_6$ -soporte y la influencia que ejerce el heteroátomo Rh en la reducibilidad del Mo. Para la fase sin soportar la presencia de Rh induce la reducción completa $Mo(VI) \rightarrow Mo(IV) \rightarrow Mo^0$ a menor temperatura, lo cual demuestra un efecto promotor del Rh, tal como se reporta en la bibliografía [7]. El efecto promotor del Rh sobre el Mo fue mayor en el catalizador $RhMo_6/G$ con respecto al $RhMo_6/B$. Las caracterizaciones DRX y SEM-EDX de las muestras puras y tratadas, hicieron evidente la presencia simultánea de Rh^0 y fases de Mo reducido como Mo^0 y MoO_2 [7].

Resultados catalíticos: En la **Figura 1** se muestran los resultados correspondientes a la eliminación de NO_3^- en aguas empleando catalizadores conteniendo Rh y Mo.

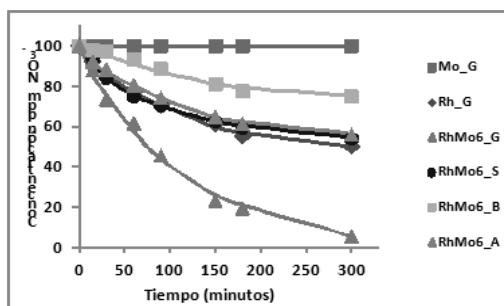


Figura 1: Concentración de NO_3^- en función del tiempo para todos los catalizadores preparados

En la **Tabla 2** se muestran los resultados correspondientes a las selectividades hacia los productos de la reacción.

Tabla 2. Selectividades hacia NO_2^- , NH_4^+ y N_2

CATALIZADOR	$S_{\text{NO}_2^-}\%$	$S_{\text{NH}_4^+}\%$	$S_{\text{N}_2}\%$
Rh/G	8	0,7	91
Mo/G	-	-	-
RhMo ₆ /A	9	0,2	91
RhMo ₆ /S	36	0,2	64
RhMo ₆ /B	10	0,2	90
RhMo ₆ /G	1,3	0,1	98,6

El sistema Mo/G fue inactivo en la eliminación de NO_3^- , mientras que el equivalente de Rh fue activo en la eliminación del nitrato, (**Figura 1**). Hasta el momento los catalizadores monometálicos preparados sobre soportes inertes como $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ han sido inactivos en la eliminación de NO_3^- [6]. Contrariamente a los artículos publicados en la bibliografía, en este trabajo se ha encontrado que el catalizador Rh/G es activo en este proceso, aunque posee una mayor selectividad hacia NH_4^+ . Todos los catalizadores conteniendo Rh y Mo fueron activos en la eliminación de NO_3^- . El orden de actividad decreciente fue el siguiente: RhMo₆/G > RhMo₆/S > RhMo₆/A > RhMo₆/B. La menor performance catalítica del sistema soportado en B respecto al sistema soportado en G se puede explicar teniendo en cuenta que exhibe una distribución de poros menos favorable para el reactivo durante la reacción con respecto al soporte G [4]. Las diferencias observadas pueden ser asignadas a las diferentes características texturales entre los soportes. Este hecho confirma que la interacción heteropolianión/soporte produce una superficie activa con una distribución ordenada y una distribución uniforme de los elementos Rh y Mo en el soporte, produciendo un efecto sinérgico que favorece la actividad catalítica. Con respecto a la selectividad a N_2 en todos los catalizadores sobre alúmina fue superior al 90%. Para el catalizador soportado sobre SiO_2 la selectividad fue baja, alrededor del 64%. Resultados previos publicados por Marchesini *et al.* [8] empleando catalizadores PtIn y PdIn soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y SiO_2 encontraron mejor performance para los catalizadores soportados sobre alúmina. Este grupo de investigación atribuyó la menor actividad del soporte SiO_2 en la eliminación de NO_3^- al menor punto isoeléctrico (PZC) de este soporte en comparación con el de la Al_2O_3 , por lo tanto un menor PZC disminuiría la velocidad de adsorción de los iones NO_3^- sobre el soporte. Además para el catalizador soportado

sobre SiO₂, la menor selectividad a N₂ puede deberse a que el contenido de Rh y Mo depositado sobre este último es menor al esperado.

4. Conclusiones

En el presente trabajo fue posible obtener catalizadores bimetálicos RhMo, a partir de la adsorción de heteropolimolibdatos tipo Anderson (RhMo₆O₂₄H₆)³⁻, preparados sobre distintos soportes. Todos los catalizadores conteniendo Rh y Mo fueron activos en la eliminación de NO₃⁻. El catalizador más activo fue el RhMO₆/G, ya que sobre este soporte se evidenció un mayor efecto sinérgico entre el Rh y el Mo. Los mejores resultados en cuanto a selectividad hacia N₂ se obtuvieron con los catalizadores soportados en las alúminas debido a que las características del soporte permiten fijar una mayor cantidad de metal con capacidad hidrogenante.

5. Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) (PIP 0185) y la Universidad Nacional de La Plata Proyecto X633.

6. Referencias

1. K.-D. Vorlop, T. Tacke, *Chemical Engineering & Technology* **836**, 61 (1989)
2. N. Barrabés, J. Sá, *Applied Catalysis B: Environmental* **1**, 104 (2011)
3. C.P. Theologides, P.G Savva, C.N. Costa, *Applied Catalysis B: Environmental* **54**, 102 (2011)
4. G.R. Bertolini, C.I. Cabello, M. Muñoz, M. Casella, D. Gazzoli, I. Pettiti, G. Ferraris *Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical* **109**, 366 (2013)
5. J. A. Dalmon, G. A. Martin, *Journal Of Catalysis* **214**, 66 (1981)
6. M. A. Jaworski, V. Vetere, H.P. Bideberripe, G.J. Siri, M.L Casella, *Applied Catalysis A: General* **277**, 453 (2013)
7. Tesis G.R. Bertolini, UNLP 2013
8. F.A. Marchesini, S. Irusta, C. Querini, E. Miró, *Catalysis Communications* **1021**, 1021 (2008)