

CATALIZADORES BIMETÁLICOS FIBRILARES DE BASE CARBONOSA PARA LA REDUCCIÓN DE NITRATOS

**F.J. García-Mateos, R. Jiménez-Gómez, R. Ruiz-Rosas, J.M. Rosas,
J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero**

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

garciamateos@uma.es

Palabras clave: electrohilado, lignina, fibras de carbón, nitratos

Introducción

Uno de los principales problemas de la contaminación de las aguas superficiales y subterráneas es su alto contenido en nitratos, procedentes de los vertidos (inadecuados) de actividades industriales o agrícolas. Los tratamientos químicos son los más utilizados para la reducción de nitratos, debido a su elevada selectividad a N_2 molecular y su viabilidad económica. Dentro de estos tratamientos químicos, la reducción catalítica, con catalizadores compuestos por un metal noble y/o un metal de transición soportados sobre un material poroso, es una de las técnicas más estudiadas [1]. En este trabajo, se presentan los resultados sobre el estudio de valorización de un co-producto de origen biomásico, lignina organosolv, para preparar catalizadores de base carbonosa para la reacción de reducción de nitratos.

Experimental

Se han preparado fibras de lignina dopadas con Pd y/o Cu en un solo paso mediante electrohilado de disoluciones de lignina organosolv/ácido acético/PVP (relación másica: 1/2.5/0.1), a la que se le ha añadido la cantidad necesaria de precursores de Pd y/o Cu. Las fibras de lignina bimetálicas se han estabilizado, en presencia de aire, a 200 °C, usando una velocidad de calentamiento de 3 °C/h. Finalmente, las fibras estabilizadas se han carbonizado a 500 y 700 °C. Se han preparado distintos catalizadores fibrilares, variando la cantidad de Pd o Cu desde el 2.5 al 10 % en peso. Además, se han estudiado distintas relaciones de Pd/Cu, las cuales se han fijado en 1/1, 2/1 y 1/2. A modo de comparación, se han preparado catalizadores de base carbonosa, en forma de fibra, donde la fase metálica se ha depositado por la técnica de electrospray. Sobre estos catalizadores se ha realizado un tratamiento térmico a 400 °C, durante 3 horas, en atmósfera inerte para descomponer las sales precursoras de Pd y/o Cu. Los catalizadores se han nombrado FC-T-XCu-YPd, donde FC hace referencia a fibra de carbón, T a la temperatura de preparación en °C y X e Y al porcentaje másico de Cu y Pd, respectivamente. Los catalizadores preparados por electrospray se han nombrado añadiendo una S al principio. La reducción catalítica de nitratos se ha realizado en un reactor discontinuo tipo batch, a 25 °C, con una concentración inicial de nitrato de 100 mg/L y utilizando H_2 como agente reductor.

Resultados y discusión

Se han obtenido catalizadores fibrilares de base carbonosa con diámetros de fibra comprendidos entre 1 y 3 μm y con muy buena dispersión del metal. La Figura 1 muestra micrografía SEM, TEM y análisis EDX (señal del Cu), para los catalizadores FC-500-10Cu y FC-700-10Cu. Se observa la morfología fibrilar de los catalizadores tras el proceso de preparación, así como la buena dispersión de Cu en ambos catalizadores. Un aumento, desde 500 a 700 °C, en la temperatura de preparación del catalizador produce un aumento del tamaño de partícula de cobre desde 20 a 70 nm.

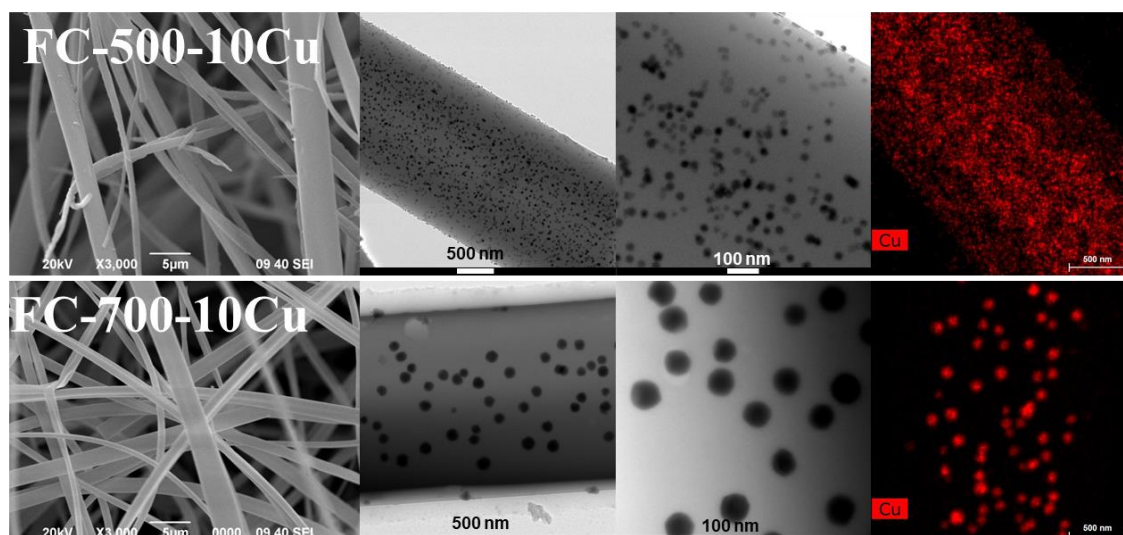


Figura 1. Micrografía SEM, TEM y análisis EDX (señal de Cu) para los catalizadores FC-500-10Cu y FC-700-10Cu

Los catalizadores preparados presentan un carácter microporoso, predominando la microporosidad estrecha ($V_{\text{micro}}^{\text{CO}_2} > V_{\text{micro}}^{\text{N}_2}$). Los resultados obtenidos han mostrado un aumento de la reducción de nitratos en aquellos catalizadores preparados con mayores cargas de Pd y Cu. Finalmente, los catalizadores obtenidos por electrosprayado de la fase metálica presentan mayor actividad en la reducción de nitratos, debido a que la fase metálica se encuentra expuesta en la superficie del catalizador, presentando una mayor accesibilidad para llevar a cabo el proceso de reducción.

Tabla 1. Parámetros texturales y conversión de nitratos.

Catalizador	A_{BET} (m^2/g)	$V_{\text{micro}}^{\text{N}_2}$ (cm^3/g)	$V_{\text{micro}}^{\text{CO}_2}$ (cm^3/g)	Conversión NO_3^- (%)
FC-500-5Cu-5Pd	60	0.02	0.18	17
FC-700-5Cu-5Pd	91	0.03	0.20	14
FC-700-2.5Cu-5Pd	16	<0.01	0.21	12
FC-500-5Cu-2.5Pd	265	0.09	0.20	23
FC-700-5Cu-10Pd	3	<0.01	0.17	21
SFC-500-5Cu-5Pd	19	0.01	0.17	85
SFC-500-2.5Cu-5Pd	20	0.01	0.18	82

Conclusiones

Se han preparado catalizadores fibrilares de base carbonosa para la reducción de nitratos. La microporosidad estrecha de estos sistemas catalíticos hace que la fase metálica, que se encuentra en la superficie interna de las fibras, sea poco accesible, consiguiéndose bajas conversiones de reducción de nitratos. Al electrosprayar la fase metálica sobre la superficie de las fibras de carbono se mejora la accesibilidad de las partículas metálicas, aumentando la actividad catalítica del proceso de reducción de nitratos.

Agradecimientos: Esta investigación ha sido financiada a través de los proyectos RTI2018-097555-B100 y TED-2021-131324B-C21 por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por la Unión Europea “Next GenerationEU”/PRTR y a la Universidad de Málaga (B1-2021_09)

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