

REDUCCIÓN CATALÍTICA DE NITRITO EN FASE ACUOSA EMPLEANDO CATALIZADORES NI-IN/SIO₂ Y ÁCIDO FÓRMICO COMO AGENTE REDUCTOR

Fernanda Miranda Zoppas – fzoppas@iq.unl.edu.ar, Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE, UNL-CONICET), Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, S3000AOJ Santa Fe, Argentina.

Jose Sureda – josesureda123@gmail.com, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, S3000AOJ Santa Fe, Argentina.

Vanina Aghemo – vaninaaghemo@gmail.com, Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE, UNL-CONICET), Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, S3000AOJ Santa Fe, Argentina.

Nicolás A. Sacco – nsacco@fiq.unl.edu.ar, Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE, UNL-CONICET), Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, S3000AOJ Santa Fe, Argentina.

F. Albana Marchesini – albana@fiq.unl.edu.ar, Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE, UNL-CONICET), Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, S3000AOJ Santa Fe, Argentina.

Resumen: Se evaluó la reducción catalítica de nitrito (NO_2^-) en solución acuosa empleando catalizadores mono y bimetálicos de Ni e In soportados sobre SiO_2 , usando ácido fórmico como agente reductor y modulador de pH. Los catalizadores fueron preparados por impregnación húmeda y caracterizados estructuralmente. La incorporación de indio mejora significativamente la actividad catalítica, con un óptimo en el catalizador 14%Ni–3,5%In/ SiO_2 , que exhibe el mayor descenso de concentración de nitrito y mínima generación de nitrato. El catalizador monometálico 14Ni/S no reduce el nitrito sino que favorece su desproporción oxidante a nitrato ($3\text{HNO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + 2\text{NO}\uparrow + \text{H}_2\text{O}$). El sistema presenta comportamiento tipo volcán con el contenido de In y constituye una alternativa no noble de bajo costo para el tratamiento de aguas contaminadas con especies nitrogenadas.

Palabras clave: Reducción catalítica de nitrito; Ni–In/ SiO_2 ; Ácido fórmico; Desproporción de HNO_2 ; Tratamiento de agua.

Abstract: The catalytic reduction of nitrite (NO_2^-) in aqueous solution was evaluated using mono- and bimetallic Ni–In catalysts supported on SiO_2 , with formic acid as reductant and pH modulator. Indium incorporation significantly improved catalytic activity, with an optimum at 14%Ni–3.5%In/ SiO_2 . The monometallic 14Ni/S catalyst did not reduce nitrite but promoted its oxidative disproportionation to nitrate. The system exhibits a volcano-type dependence on In content and constitutes a low-cost non-noble alternative for water treatment.

Realização



Apoio Institucional



Correalizadores



(51) 999330700



abes-rs@abes-rs.org.br



www.abes-rs.org.br

Keywords: *Catalytic nitrite reduction; Ni–In/SiO₂; Formic acid; HNO₂ disproportionation; Water treatment.*

1. INTRODUCCIÓN

La contaminación por nitrito en aguas naturales y efluentes industriales representa un problema ambiental de creciente relevancia, dado su carácter tóxico y su participación en la formación de nitrosaminas y otros compuestos nitrogenados peligrosos. Entre las estrategias de tratamiento, la reducción catalítica en fase acuosa ha demostrado ser una alternativa eficiente y selectiva, capaz de transformar las especies nitrogenadas en N₂ gaseoso inerte [1,2].

La mayoría de los catalizadores reportados para este proceso combinan un metal noble (Pd, Pt, Rh) con un metal promotor (Cu, Sn, In), donde el metal noble activa el agente reductor y el promotor activa el nitrato/nitrito mediante un ciclo redox [3,4]. Sin embargo, el elevado costo de los metales nobles limita su escalado. En este contexto, los sistemas basados en níquel representan una alternativa económicamente viable, dado que el Ni presenta actividad en reacciones redox heterogéneas y puede ser promovido electrónicamente por un segundo metal [5]. El indio, en particular, ha demostrado ser un promotor eficaz en catalizadores Pd–In, donde actúa como sitio de adsorción y activación del enlace N=O mediante un ciclo In⁰/In³⁺ [4].

El ácido fórmico (HCOOH, pK_a = 3,74) ofrece ventajas como agente reductor: se descompone catalíticamente sobre metales de transición generando H₂ y CO₂ in situ, evita el manejo de hidrógeno presurizado, y actúa simultáneamente como modulador ácido del pH, condición necesaria para estabilizar el HNO₂ como especie molecular activa [2,6]. El objetivo de este trabajo es evaluar la actividad de catalizadores Ni/SiO₂ y Ni–In/SiO₂ en la reducción de nitrito utilizando ácido fórmico, analizando el efecto del contenido de indio sobre la conversión, los productos formados y el pH del sistema.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Síntesis de catalizadores

Los materiales fueron preparados por impregnación húmeda sobre sílice (SiO₂) como soporte. Se empleó sulfato de níquel como precursor de Ni (carga 14% p/p) y nitrato de indio para las cargas de In (1%, 3,5% y 7% p/p) mediante co-impregnación a 80 °C bajo agitación. Tras secado, los materiales fueron calcinados a 500 °C durante 4 h y reducidos químicamente con hidrazina (0,2 M) a 40 °C durante 1 h, seguido de lavado y secado a 80 °C. Se obtuvieron cuatro catalizadores denominados 14Ni/S, 14:1Ni:In/S, 14:3,5Ni:In/S y 14:7Ni:In/S.

2.2. Ensayos catalíticos

Los ensayos se realizaron en reactor batch de 100 mL con 100 mg de catalizador y concentración inicial de nitrito de 50 ppmN (NaNO₂). Las reacciones se llevaron a cabo en un sistema tampón generado por la mezcla de NaOH y ácido fórmico (0,4 M cada uno), resultando en condiciones ligeramente ácidas a neutras (pH inicial: 5,15–6,6 según el catalizador). Se tomaron muestras a distintos

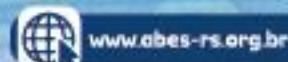
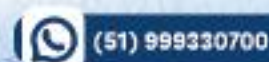
Realização



Correalizadores



Apoio Institucional



tiempos para determinar NO_2^- (método de Griess), NO_3^- (Griess-columna de Cd) y NH_4^+ (Berthelot modificado). La temperatura de reacción fue de 25–60 °C y la agitación fue constante. El pH inicial y final fue registrado en cada ensayo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Evolución de las especies nitrogenadas

Partiendo de 50 ppmN de NO_2^- , se observó un comportamiento diferenciado según el catalizador (Fig. 1). El catalizador 14Ni/S sin In mostró conversión neta negativa (~4%), con concentraciones finales de nitrito superiores al valor inicial (~57 ppmN a t = 100 min). Este resultado indica que la reacción dominante en ausencia de In no es la reducción sino la desproporción ácida del HNO_2 ($3\text{HNO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + 2\text{NO}\uparrow + \text{H}_2\text{O}$), que genera nitrato como subproducto, confirmado por la acumulación de hasta ~32 ppmN de NO_3^- al minuto 60. Consistentemente, el 14Ni/S fue el único catalizador con variación positiva de pH (+0,35 unidades), coherente con el consumo neto de H^+ por la reacción de desproporción.

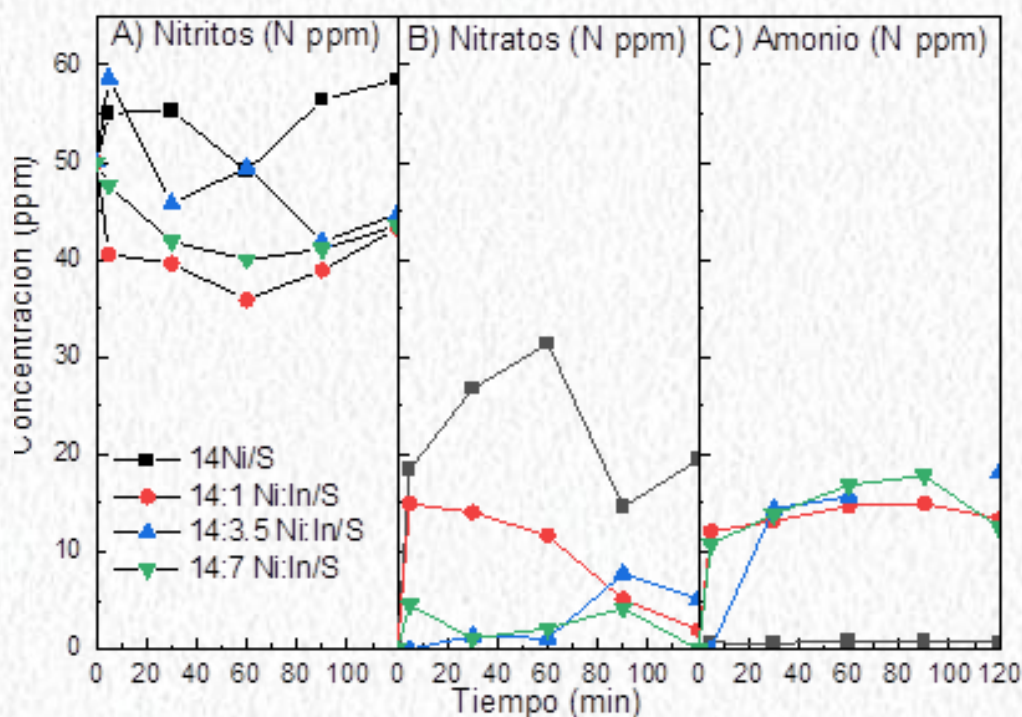


Figura 1: Evolucion de la concentración de los nitritos (A), nitratos (B) y amonio (C) en función del tiempo.

Realização



Apoio Institucional



Correalizadores



(51) 999330700



abes-rs@abes-rs.org.br



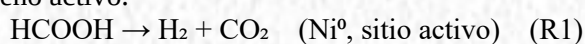
www.abes-rs.org.br

La incorporación de indio modifica cualitativamente el comportamiento: los catalizadores Ni-In presentan descenso real de NO_2^- , reducción drástica de la generación de nitratos (de ~32 a ~3 ppmN para 14:7Ni:In/S) y producción de NH_4^+ entre 13 y 18 ppmN. El catalizador 14:3,5Ni:In/S exhibió el mayor descenso de nitrito en los primeros 10 minutos (de ~59 a ~5 ppmN) y la menor acumulación de nitrato (~8 ppmN máximo), identificándose como el sistema más activo. En todos los catalizadores con In se registró descenso de pH durante la reacción ($\Delta\text{pH} = -0,16$ a $-1,25$), consistente con la producción de CO_2 disuelto por oxidación del HCOOH .

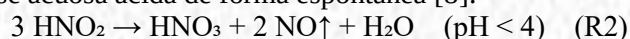
3.2. Efecto del contenido de In

La conversión de NO_2^- muestra una dependencia no lineal con el contenido de In, con un máximo para 3,5% In y disminución al aumentar a 7% In. Este comportamiento tipo “volcán” ha sido previamente documentado para sistemas In-Pd: Guo et al. [4] demostraron mediante espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) que la actividad en reducción de nitratos sobre nanopartículas Pd decoradas con In varía con dependencia tipo volcán respecto de la cobertura superficial de In, con un máximo en torno al 40% de cobertura. En el presente sistema Ni-In/ SiO_2 , el volcán se desplaza hacia contenidos másicos menores de In (óptimo ~ 3,5% p/p), lo que es consistente con la menor capacidad del Ni para activar el agente reductor en comparación con el Pd.

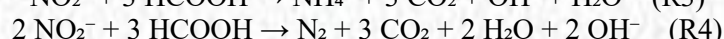
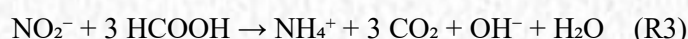
La interpretación mecanística del volcán puede articularse en torno a dos reacciones elementales competitivas. La primera es la descomposición del ácido fórmico sobre los sitios de Ni^0 , que actúa como fuente de hidrógeno activo:



Esta descomposición, ampliamente documentada sobre metales de transición [7], genera H(ads) in situ evitando el manejo de H_2 presurizado. La segunda reacción es la desproporción del ácido nitroso, que ocurre en fase acuosa ácida de forma espontánea [8]:



La reacción (R2) es la responsable del incremento de nitrato observado en el catalizador 14Ni/S y es favorecida por las condiciones ácidas generadas por el HCOOH ($\text{pK}_a = 3,74$). A medida que aumenta el contenido de In, la reacción catalítica de reducción del nitrito compite exitosamente con (R2), suprimiendo la generación de nitratos. Las reacciones de reducción que operan sobre los sitios In^0 son:



El patrón volcán se explica entonces por el balance entre dos requerimientos en conflicto: a contenidos bajos de In (1%), hay insuficientes sitios In^0 para activar el NO_2^- (ec. R3–R4), mientras que la desproporción (R2) domina. Al aumentar a 3,5% In, se alcanza la cobertura óptima donde la superficie contiene suficientes sitios In^0 para la reducción del nitrito sin bloquear los sitios Ni^0 requeridos para descomponer el HCOOH (R1). Este patrón es análogo al descrito por Guo et al. [4] para In-sobre-Pd, donde la actividad máxima correspondía a una cobertura óptima de In que preserva sitios Pd libres para la activación del H_2 . A 7% In, el exceso de cobertura de In bloquea los sitios de Ni, limitando la disponibilidad de H(ads) y reduciendo la velocidad global de la reacción.

3.3. Mecanismo propuesto

Realização



Apoio Institucional



Correalizadores



(51) 999330700



abes-rs@abes-rs.org.br



www.abes-rs.org.br

El mecanismo propuesto opera mediante un ciclo redox heterogéneo en Ni–In/SiO₂: (i) el HCOOH se descompone sobre los sitios de Ni⁰ generando H(ads) y CO₂; (ii) el In⁰ superficial activa el NO₂[–] adsorbido y es reoxidado a In³⁺; (iii) el In³⁺ es regenerado por el H(ads) del Ni. Los productos de reducción observados son principalmente NH₄⁺ (vía sobrerreducción) y N₂ como producto minoritario estimado por balance de N. Las reacciones predominantes son:

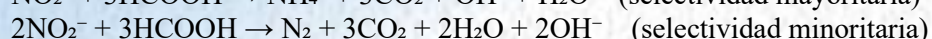
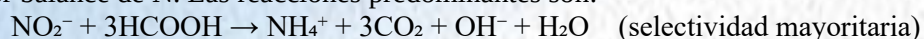


Tabla 1 – Resultados de evaluación catalítica en la reducción de nitrito.

Catalizador	Conv. NO ₂ [–] (%)	ΔpH	NH ₄ ⁺ (ppmN)
14Ni/S	–4 (neg.)	+0,35	~0
14:1Ni:In/S	+20	–0,16	~13
14:3,5Ni:In/S	+90 (10 min)	–1,25	~18
14:7Ni:In/S	+75	–0,80	~15

Nota: Conversión positiva indica reducción neta; negativa indica desproporcionación dominante. Condiciones: 50 ppmN NO₂[–], HCOOH 0,4 M, 100 mg catalizador, t = 0–180 min, T = 25–60 °C.

4. CONCLUSIONES

Los catalizadores Ni–In/SiO₂ resultaron activos para la reducción catalítica de nitrito en fase acuosa con ácido fórmico como reductor, operando en condiciones de pH ligeramente ácido (5,1–6,6). La incorporación de In es indispensable para activar la vía reductora: el catalizador monometálico 14Ni/S no reduce el nitrito sino que favorece su desproporcionación oxidante a nitrato.

La actividad sigue una dependencia tipo volcán con el contenido de In, con un óptimo en 3,5% In, atribuido al balance entre sitios In activos y sitios Ni disponibles para activar el HCOOH. El sistema Ni–In/SiO₂ constituye una alternativa de bajo costo respecto a los catalizadores nobles, con potencial para el tratamiento de efluentes contaminados con nitrito.

5. REFERENCIAS

- PRÜÜSSE, U.; VORLOP, K.-D. Supported bimetallic palladium catalysts for water-phase nitrate reduction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 173, p. 313–328, 2001. DOI: 10.1016/S1381-1169(01)00154-0.
- EPRON, F.; GAUTHARD, F.; PINÉDA, C.; BARBIER, J. Catalytic reduction of nitrate and nitrite on Pt–Cu/Al₂O₃ catalysts in aqueous solution. *Journal of Catalysis*, v. 198, p. 309–318, 2001. DOI: 10.1006/jcat.2000.3138.

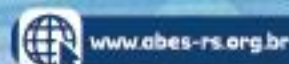
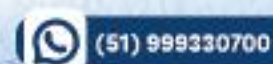
Realização



Correalizadores



Apoio Institucional



SANCHIS, I.; MURCIA-LÓPEZ, S.; NAVLANI-GARCÍA, M. et al. Pd–In and Pd–Sn bimetallic catalysts for nitrate hydrogenation. *Catalysis Today*, v. 361, p. 176–184, 2021. DOI: 10.1016/j.cattod.2020.02.031.

GUO, S.; HECK, K.; KASIRAJU, S. et al. Insights into nitrate reduction over indium-decorated palladium nanoparticle catalysts. *ACS Catalysis*, v. 8, p. 503–515, 2018. DOI: 10.1021/acscatal.7b01371.

GAŠPAROVIČOVÁ, D.; KRÁLIK, M.; HRONEC, M. et al. Supported Pd–Cu catalysts in the water phase reduction of nitrates to nitrogen. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 264, p. 93–102, 2007. DOI: 10.1016/j.molcata.2006.09.008.

LEMAIGNEN, L.; TONG, C.; BEGON, V. et al. Catalytic denitrification of water with palladium-based catalysts supported on activated carbons. *Catalysis Today*, v. 75, p. 43–48, 2002. DOI: 10.1016/S0920-5861(02)00044-0.

MORI, K.; DOJO, M.; YAMASHITA, H. Pd and Pd–Ag nanoparticles within a macroreticular basic resin: an efficient catalyst for hydrogen production from formic acid decomposition. *ACS Catalysis*, v. 3, p. 1114–1119, 2013. DOI: 10.1021/cs400148n.

MARKOVITS, M. A. S.; ROSSA, M.; HÖLZL, M.; JENTYS, A.; LERCHER, J. A. Reaction kinetics of nitrous acid disproportionation in acidic aqueous solution. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 58, p. 8841–8850, 2019. DOI: 10.1021/acs.iecr.9b01442.

Realização



Correalizadores



Apoio Institucional



(51) 999330700



abes-rs@abes-rs.org.br



www.abes-rs.org.br