

## Síntesis de catalizadores de hierro y cobre para la hidrogenación de nitratos en agua Synthesis of iron and copper catalysts for the hydrogenation of nitrates in water iron

M. Gutiérrez-Arzaluz <sup>\*</sup>, A. F. Velasco- Avila <sup>\*</sup>, R. J. Rosales-Alcalde <sup>\*</sup>, B.L. Valle-Hernández <sup>\*</sup>, V. Mugica-Álvarez <sup>\*</sup>,  
M. Torres-Rodríguez <sup>\*</sup>

Área de Química Aplicada, Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, 02128, Ciudad de México, CDMX, México.

### Resumen

El anión nitrato es un contaminante que se encuentra en aguas subterráneas imposible de percibir debido a que es incoloro e inodoro, al ingerir agua contaminada con esta especie en altas concentraciones ocasiona daños a la salud, tales como: el síndrome del bebé azul, cáncer gástrico y colorrectal, entre otros. En este trabajo, se utilizó la reacción de hidrogenación catalítica para la eliminación de este contaminante empleando catalizadores de Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> los cuales fueron sintetizados mediante el método de Impregnación Precipitación (IPP). Estos catalizadores fueron caracterizados por técnicas convencionales como: SEM/EDS, XRD, FTIR y TPR. La reacción de hidrogenación se realizó en un reactor tipo "slurry" tomando como variables el rango de temperatura de 20 o 50°C, concentraciones de ion NO<sub>3</sub><sup>-</sup> de 20 o 50 ppm y tipo de catalizador. Los resultados mostraron que las mejores condiciones para reducir los iones nitrato a nitrógeno fueron: temperatura de 20°C, concentración de 20 ppm con el catalizador bimetalico Fe-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Palabras Clave:** Catalizador soportado, Impregnación-Precipitación, Nitratos, Hidrogenación Catalítica.

### Abstract

Nitrates are a contaminant found in groundwater that is impossible to detect because it is colorless and odorless. Ingesting water contaminated with this species in high concentrations causes damage to health, such as: blue baby syndrome, gastric and colorectal cancer, among others. In this work, the catalytic hydrogenation reaction was used to eliminate this contaminant using Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, which were synthesized using the Impregnation Precipitation (IPP) method. These catalysts were characterized by conventional techniques such as: SEM/EDS, XRD, FTIR and TPR. The hydrogenation reaction was carried out in a type slurry reactor taking as variables the temperature range of 20 or 50°C, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ion concentrations of 20 or 50 ppm and type of catalyst. The results showed that the best conditions for reducing nitrate ions to nitrogen were: temperature of 20°C, concentration of 20 ppm with the bimetallic catalyst Fe-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Keywords:** Supported catalyst, impregnation-precipitation, nitrates, catalytic hydrogenation.

## 1. Introducción

El agua es considerada uno de los principales recursos, ya que es necesario para la supervivencia de todos los seres vivos, además, es indispensable para el desarrollo socioeconómico y para la producción de energía, pero con el paso de los años se ha acrecentado la contaminación de los mares, ríos, océanos, etc., por un sin fin de especies químicas como: sulfatos, carbonatos, ácido sulfhídrico, amoníaco, nitratos por mencionar algunas, esta contaminación es comúnmente debido a las actividades desarrolladas por el hombre. En especial la

contaminación por nitratos en aguas subterráneas es una problemática que va en ascenso debido a las actividades industriales (descarga de desechos en cuerpos de agua) y agrícolas, (fertilizantes y desechos orgánicos de animales), ya que una mala utilización o un mal reciclaje de elementos nitrogenados son los responsables de esta contaminación. Es imposible percibir la presencia de estos iones en el agua de consumo humano, ya que no presentan ningún color o sabor y se encuentran disueltos. Las altas concentraciones de nitratos en agua impiden que la sociedad puede hacer uso de ella para consumo humano, además, representa un riesgo a la salud humana ya que los nitratos se reducen en nitritos y ante la

\*Autor para la correspondencia: gam@azc.uam.mx

**Correo electrónico:** gam@azc.uam.mx (Mirella Gutiérrez-Arzaluz), al2172004403@azc.uam.mx (Alicia F. Velasco Avila), vma@azc.uam.mx (Violeta Mugica-Álvarez), blvh@azc.uam.mx (Breda L. Valle-Hernández), trm@azc.uam.mx (Miguel Torres-Rodríguez).

presencia de estos últimos, la hemoglobina se convierte en una sustancia llamada metahemoglobina lo que impide el transporte del oxígeno a la sangre, además provoca otras enfermedades como cáncer gástrico y colorrectal, diabetes y abortos espontáneos en embarazadas (Picetti *et al.*, 2022; Distrito *et al.*, 2018; Blaisdell *et al.*, 2019).

Existen diferentes tratamientos para eliminar los nitratos en el agua como; la ósmosis inversa, intercambio iónico y la electrodiálisis, las cuales pretenden separar a los nitratos de las aguas concentrándolo en un desecho llamado salmuera, la cual requiere un tratamiento adicional. Además de estos tratamientos se encuentran los procesos biológicos los cuales a base de bacterias desnitrificantes llevan el nitrato hasta gas nitrógeno, este tratamiento es apto para tratar aguas residuales, pero no para la potabilización del agua debido a la contaminación bacteriana (Matei y Racoviteanu, 2021). Existen también los procesos catalíticos, estos consisten en utilizar un catalizador conformado por especies metálicas como: Au, Pd, In, Co, Ni, Ag, Cu, Sn y Pt buscando favorecer la formación de gas nitrógeno (Hörold *et al.*, 1993).

Esta investigación permitió proponer el uso de metales de bajo costo y soportándolos para hacerlos más eficientes en la eliminación de los iones nitratos del agua contaminada empleando la reacción de hidrogenación a condiciones suaves de operación, disminuyendo aún más los costos de operación en el proceso de remoción de este contaminante.

## 2. Experimental

### 2.1. Materiales catalíticos

La preparación del catalizador de Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se realizó mediante el método de Impregnación Precipitación utilizando solución de hidróxido de sodio (NaOH) 1 M y solución de urea (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O) 2 M como agentes precipitantes.

El procedimiento se realizó de la siguiente manera: En un matraz de bola se pesó 1.5 g de  $\alpha$ -alúmina y se añadió 4.5 ml de la solución de CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O 2M, se colocó en un rotavapor por 15 min a 60 rpm sin calentamiento, posteriormente se sumergió en el baño de agua a una temperatura de 85°C por 30 min, se interrumpió la agitación y se añadieron 1.8 ml de la solución de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 0.18 M y 1.8 ml de la solución de NaOH 1M, se continuó el proceso a la misma temperatura y agitación por 2.5 h. Al concluir el tiempo de impregnación se filtró y se lavó el material con agua desionizada, después, se secó en una estufa a 80°C por 24 h. Finalmente, se calcinó en una mufla marca Lindberg/Blue con una rampa de calentamiento de 2°C/min con atmósfera de aire a 350°C por 2 h.

La preparación del catalizador de Fe-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se realizó mediante el método de Impregnación Precipitación utilizando solución de hidróxido de sodio 1 M y solución de urea 2 M como agentes precipitantes.

El procedimiento se realizó de la siguiente manera: En un matraz de bola se pesó 1.5 g de  $\alpha$ -alúmina y se añadió 4.5 ml de la solución de urea, se colocó en un rotavapor por 15 min a 60 rpm sin calentamiento, posteriormente se sumergió en el baño de agua a una temperatura de 85°C por 30 min, se interrumpió la agitación y se añadieron 1.8 ml de la solución de hierro 0.18 M, 1.8 ml de la solución de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 0.87

M y 1.8 ml de la solución de NaOH, se continuó el proceso a la misma temperatura y agitación por 2.5 h y al concluir el tiempo de impregnación se filtró y se lavó el material con agua desionizada, después, se secó en una estufa a 80°C por 24 h. Finalmente, se calcinó en una mufla con una rampa de calentamiento de 2°C/min con atmósfera de aire a 350°C por 2 h.

### 2.2. Caracterización de los materiales catalíticos

Para caracterizar los catalizadores se usó un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) modelo Supra 55VP de la marca Carl Zeiss, además por análisis elemental (SEM/EDS) el micro análisis de rayos X con un detector EDS marca Oxford. También se usó un espectrómetro marca Thermo Fisher Scientific para realizar la Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) con el accesorio de reflectancia difusa marca Pike, Difractómetro de Rayos-X (XRD) modelo X'pert de la marca Philips y finalmente también se usó un analizador de Reducción a Temperatura Programada (TPR), modelo BELCAT-BET, de la marca BEL Japan Inc.

### 2.3. Estudios de reacción

La reacción de hidrogenación se realizó en un reactor marca Parr, modelo 4563 con capacidad de 500 mL tomando como variables de reacción la temperatura de 20 o 50°C, concentraciones de ion NO<sub>3</sub><sup>-</sup> de 20 o 50 ppm y tipo de catalizador.

Se añadió al reactor 245 mL de agua desionizada y el catalizador a estudiar con una relación de 1 g/L, previamente reducido a 350°C por 2 h en atmósfera de una mezcla de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, después, se selló y se agitó a 200 rpm, y se inició el pretratamiento del agua alimentando de N<sub>2</sub> a 100 mL/min por 15 min, pasado el tiempo, se alimentó H<sub>2</sub> a 100 mL/min por 15 min, ambos gases con una presión de 14 psi. Posterior al pretratamiento se inyectó 5 mL de la solución concentrada con nitratos para alcanzar una concentración de 20 o 50 ppm.

Se inició la reacción de hidrogenación alimentando H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> a 100 mL/min, con una presión de 14 psi y agitación de 200 rpm durante 4 h. Se tomaron muestras cada 30 min por la línea de toma de muestra.

Además de monitorear la concentración residual de iones nitratos con un medidor de nitratos de la marca Horiba Laquatwin B-743, el cual previamente fue calibrado al medir las concentraciones residuales de cada ensayo con soluciones estándar de 150 y 2000 ppm, además, se realizó la medición del pH con un medidor modelo pH 3110SET2 de la marca Wissenschaftlich Technische Werkstätten (WTW) que se midió cada 30 min durante el tiempo de reacción, en los dos últimos ensayos para comprobar la reproducibilidad con los catalizadores probados a condiciones de 20 ppm y 20°C, fue posible determinar a tiempo final la posible formación de iones nitrito (reducción incompleta) y de nitrógeno. La determinación de los iones nitritos se realizó con un medidor colorimétrico de la marca Hanna Instruments, para lo cual se tomaron 10 mL de la muestra a analizar, se agregó el reactivo Nitrite (HI3873-0), el cual reacciona con la solución a evaluar y si la muestra contiene concentraciones entre 0.2 a 1 ppm de NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, la solución presentará un vire a tonos rosados y de

acuerdo con el estándar con código de color se identificará la concentración en caso de presencia de los iones nitrito.

Por otra parte, para medir la formación de gas  $N_2$  como producto de la hidrogenación se utilizó un cromatógrafo de gases modelo 6890 de la marca Agilent con detector TCD y columna capilar HP-PLOT/Q con carrier de  $H_2$ .

Las ecuaciones para determinar la concentración residual de iones nitrato, la conversión de nitratos y el rendimiento a nitrógeno, se describen a continuación:

$$\text{Concentración: } C/C_i = \frac{c_{NO_3^-}}{(c_{NO_3^-})_i}$$

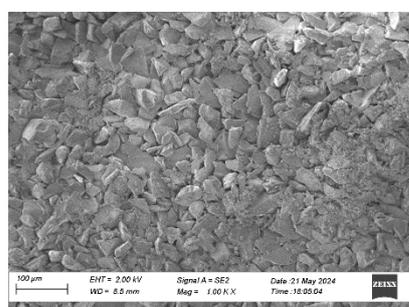
$$\text{Conversión: } X_{NO_3^-} = \frac{(c_{NO_3^-})_i - c_{NO_3^-}}{(c_{NO_3^-})_i} * 100$$

$$\text{Rendimiento: } R_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{(n_{NO_3^-})_i} * 100$$

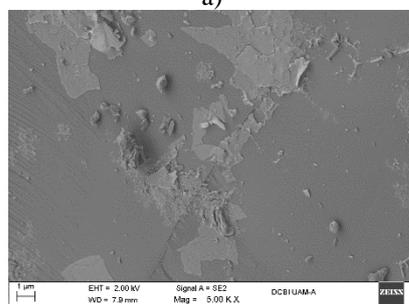
### 3. Resultados

#### 3.1. Caracterización de los materiales catalíticos

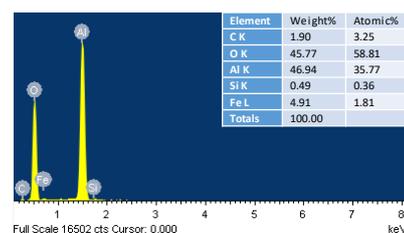
En la Figura 1, se presentan los resultados del análisis SEM/EDS del catalizador  $Fe/Al_2O_3$ , en las Figuras 1 a y b se muestran las micrografías 100 y 1000 aumentos y en la Figura 1 c, el análisis por EDS. El análisis por EDS permitió observar la presencia del Fe en el soporte, con un porcentaje en peso cercano al 5% en la mayoría de las zonas analizadas, por lo que se considera una distribución del metal más homogénea sobre la superficie del soporte de acuerdo con lo mostrado en la Figura 1b. Se encontró presencia de C y Si por posible contaminación del catalizador durante su preparación.



a)



b)



c)

Figura 1: SEM/EDS del catalizador  $Fe/Al_2O_3$ , (a) Micrografías a 100X, (b) Micrografía a 1000X, (c) Análisis elemental por EDS y espectro

En la Figura 2, se presenta el resultado del análisis XRD, tanto del soporte de alúmina como del catalizador, el difractograma del catalizador presenta picos del patrón de difracción del Fe, que coinciden con los picos de difracción de la alúmina, por lo que estos presentan una mayor intensidad. Los picos del patrón de difracción de  $Fe_2O_3$  que coinciden son en el ángulo  $2\theta = 33.117^\circ$ ,  $35.604^\circ$  y  $49.401^\circ$  que corresponden a los planos (104), (110) y (024) respectivamente (Cui *et al.*, 2019; Du *et al.*, 2022) y lo que se observa es que estos presentan picos con intensidades más bajas con respecto a los picos del soporte de alúmina, los picos del patrón de difracción de la especie  $Fe_3O_4$  que coinciden son en el ángulo  $2\theta = 35.6^\circ$ ,  $44.4^\circ$  y  $57^\circ$ , que corresponden a los planos (311), (400) y (511) respectivamente (Loh *et al.*, 2008).

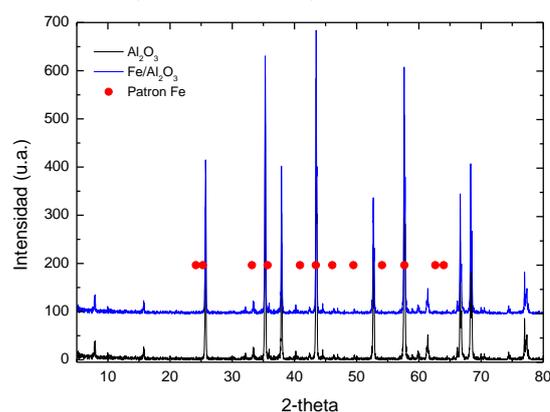


Figura 2: Difractograma de XRD del catalizador  $Fe/Al_2O_3$  y del soporte de alúmina.

El espectro del análisis FTIR se presenta en la Figura 3, donde se presenta el espectro del soporte de alúmina y del catalizador, el espectro del catalizador presenta bandas de mayor intensidad con respecto a la alúmina y no se observa ninguna banda extra por la presencia del óxido de hierro. Para las bandas a  $3433\text{ cm}^{-1}$  y  $1634\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a las vibraciones stretching y bending del OH, se observa una mayor intensidad, posiblemente por la mayor cantidad de agua adsorbida en este material, además en torno a  $2350\text{ cm}^{-1}$  se observa la banda que corresponde a  $CO_2$  adsorbido probablemente de la atmosfera, mostrando la actividad intrínseca que presenta este material dopado con Fe. Las bandas a  $\nu_s$   $760$  y  $556\text{ cm}^{-1}$  corresponden al modo de vibración del octaedro  $AlO_6$  (Ji *et al.*, 2012). La región de  $1300\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  indica la vibración del marco de la celda de red (unidad T-O-T, T es tetraedro  $AlO_4$ ) y las bandas a  $802\text{ cm}^{-1}$  corresponden a vibraciones Al-O. No se encontraron bandas relacionados con el óxido de hierro en los catalizadores (Cui *et al.*, 2019; Safari *et al.*, 2015; Wei *et al.*, 2012).

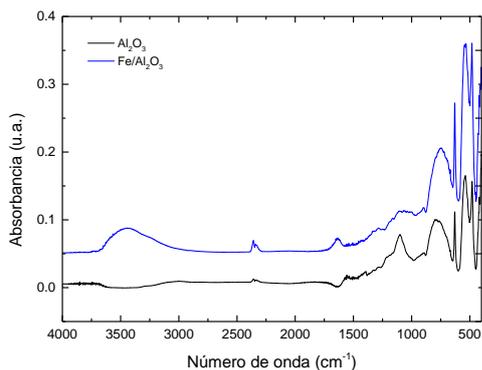


Figura 3: Espectro de FTIR del catalizador Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y del soporte de alúmina.

En la Figura 4, se presenta el análisis de TPR, en donde se observan dos picos de consumo de hidrógeno a menor intensidad de acuerdo a lo reportado en la literatura (Zieliński *et al.*, 2010), la reducción del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ocurre como una reacción de dos pasos:



Por lo que, el pico de 300 a 420°C corresponde a la reducción a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y el segundo pico de 450 a 600°C a la reducción a Fe metálico (Zieliński *et al.*, 2010).

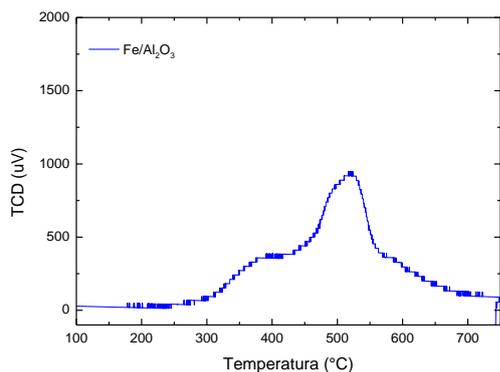


Figura 4: Picos de consumo de H<sub>2</sub> en el análisis de TPR del catalizador Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En las Figuras 5 a y b se presenta el análisis elemental por SEM/EDS del catalizador Fe-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el espectro y composición elemental se presenta en la Figura 5a y el mapeo para cada elemento en la Figura 5b. El análisis por EDS permitió observar la presencia tanto del Fe como del Cu en el soporte de alúmina, con un porcentaje en peso del 2.85% para el Fe y un porcentaje mayor al doble para el Cu (8.99%). El mayor contenido de cobre se puede deber a que se usó una solución de mayor concentración (0.87 M) la cual es 5 veces mayor que la solución de Fe (0.18 M). El mapeo permitió comprobar que ambos metales se distribuyeron de manera homogénea sobre el soporte, encontrándose muy pocas zonas sin que se observe la presencia de ambos metales.

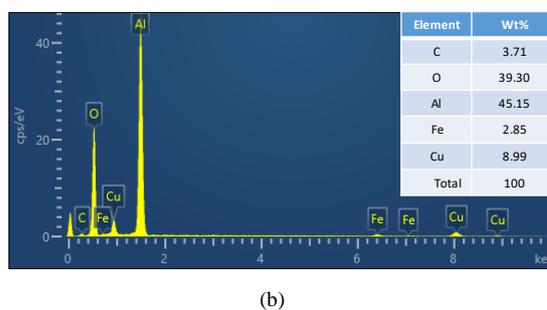
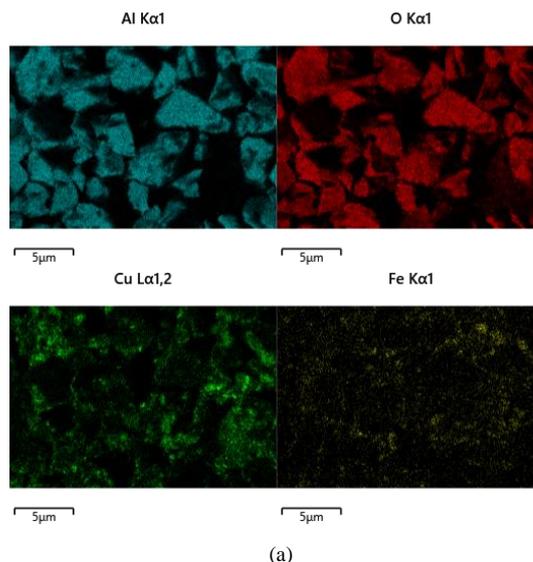


Figura 5: Análisis elemental por SEM/EDS del catalizador Fe-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a) mapeo elemental, b) espectro y composición elemental.

El espectro del análisis FTIR del material Fe-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> junto con el espectro del soporte de alúmina se presentan en la Figura 6, y comparando ambos espectros sobresalen dos bandas en el espectro del catalizador Fe-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la banda en torno a 2350 cm<sup>-1</sup> corresponde a CO<sub>2</sub> atmosférico adsorbido y la banda en torno a 1385 cm<sup>-1</sup> puede corresponder a la señal de ν<sub>s</sub>(OCO) adsorbida sobre la superficie de Cu a temperatura ambiente por el CO<sub>2</sub> atmosférico (Shen *et al.*, 2023, Eren *et al.*, 2016), también se observa una banda a 599.33 cm<sup>-1</sup> que pudiera corresponder al Cu<sub>2</sub>O y otras tres bandas a 437.13 cm<sup>-1</sup>, 477.68 cm<sup>-1</sup> y 545.83 cm<sup>-1</sup> del CuO (Chang, 1992), además otras bandas a 457.4 cm<sup>-1</sup>, 513.83 cm<sup>-1</sup> y 668.71 cm<sup>-1</sup> que pueden corresponder a uniones Fe-O (Xiao *et al.*, 2017).

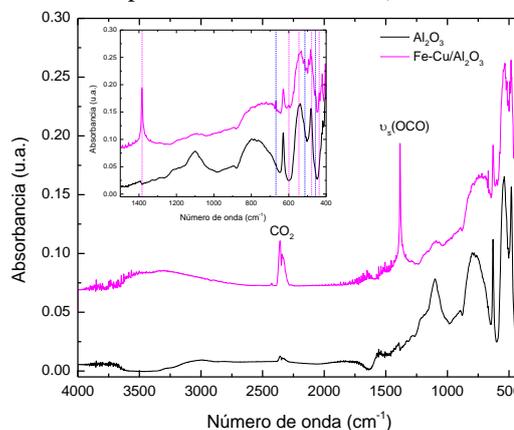


Figura 6: Espectro de FTIR del catalizador Fe-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En la Figura 7, se presenta el resultado análisis de TPR del catalizador bimetalico, Por lo que, el pico de 300 a 420°C corresponde a la reducción a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y el segundo pico de 450 a 600°C a la reducción a Fe metálico, el pico de consumo de  $\text{H}_2$  entre 100 y 200°C podría corresponder a la reducción de  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^0$  (Mureddu *et al.*, 2019).

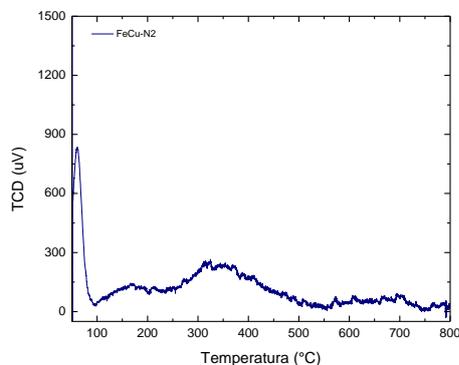


Figura 7: Picos de consumo de  $\text{H}_2$  en el análisis de TPR del catalizador Fe-Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_3$

Los estudios de caracterización han permitido corroborar la presencia de las especies metálicas sobre la superficie del soporte de alúmina a ser probadas en la reducción de nitratos, y de acuerdo a lo reportado por Pizarro, *et al.*, (2015) el soporte de alúmina es de los más usados ya que permite haya una buena promoción de las especies activas y éste material exhibe estabilidad térmica y mecánica con lixiviación despreciable de la fase activa. Por su parte, el óxido de hierro el cual se ha comprobado por los análisis de XRD y TPR que está presente la fase magnetita es muy benéfico ya que se ha reportado que el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  es un buen promotor de la reducción de nitratos (Sun *et al.*, 2012). Y los resultados de SEM/EDS han permitido corroborar que el Cu y Fe están uniformemente distribuidos sobre el soporte de alúmina con un mayor contenido de Cu como metal secundario que si se oxida puede proporcionar hidrógenos activados durante la reacción (Kim *et al.*, 2016).

### 3.2. Estudio de reacción

Durante la reacción de hidrogenación catalítica y dadas las condiciones de reacción y las variables de estudio, los resultados del proceso de reacción se presentan con base a los efectos producidos en la conversión de los iones nitrato, manteniendo siempre constantes la relación de 1 g/L del catalizador respecto al volumen de reacción, los caudales de alimentación, la presión de los gases y el tiempo de reacción de 4 h, los cuales fueron:

#### Efecto de la temperatura

El efecto de la temperatura se probó tanto para el catalizador  $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$  como para el catalizador  $\text{Fe-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  con una concentración inicial de 20 ppm y en ambos casos no se aprecia un cambio sustancial en la conversión del contaminante al incrementar la temperatura de 20 a 50°C (Figura 8), solo en el caso del catalizador bimetalico durante las primeras dos horas de reacción, sí se observó una mayor conversión a la temperatura de 50°C pero después de este tiempo el efecto disminuyó. En el pH ( $\star$  azul para  $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\star$  rosa para  $\text{Fe-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) no se observa una diferencia marcada en su

tendencia, pero en los cuatro ensayos disminuyó ligeramente durante el tiempo de reacción.

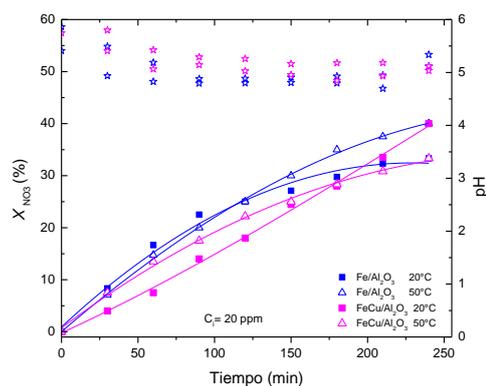


Figura 8: Efecto de la temperatura en la reacción con los catalizadores  $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

#### Efecto de la concentración

En la Figura 9, se presenta el porcentaje de conversión empleando el mismo catalizador  $\text{Fe-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  con concentraciones iniciales de 20 y 50 ppm y temperatura de 20°C, con la finalidad de observar el efecto de la concentración inicial. Se observa que la conversión fue ligeramente mayor para la concentración inicial más baja y el pH ( $\star$  rosa llena) se mantuvo más ácido lo que provocó una mayor conversión a diferencia de la concentración inicial más alta en donde el pH ( $\star$  rosa vacía) se mantuvo ligeramente mayor lo que provocó un menor porcentaje de conversión.

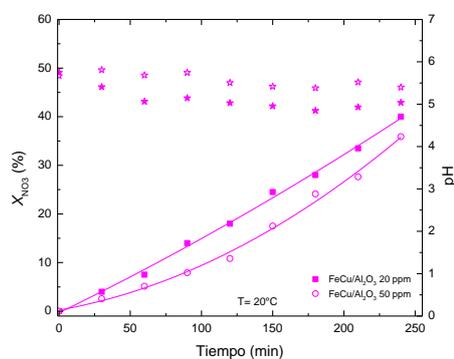


Figura 9: Efecto de la concentración inicial a 20 y 50 ppm con el catalizador  $\text{Fe-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$

#### Estudio de reproducibilidad

Con el fin de comprobar la reproducibilidad de la eliminación de los iones nitrato y además de poder verificar la ruta de reducción al cabo de 4 h de reacción, se repitieron los ensayos a 20°C y 20 ppm de concentración inicial con los catalizadores  $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  frescos, en dichos ensayos a tiempo final se comprobó y cuantificó la formación de  $\text{N}_2$  y se comprobó que no había presencia de iones nitritos.

En la Figura 10 se presenta la reproducibilidad con el catalizador  $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , en este caso la eliminación de los iones en ambos ensayos fue muy similar, solo se notó una leve diferencia en los valores de pH durante la primera hora de reacción, pero eso no modificó el porcentaje de eliminación.

En el caso del ensayo 2 se determinó a tiempo final si había formación de iones nitritos y de acuerdo a la imagen de la Figura 11, se comprueba que al cabo de cuatro horas de reacción no hay formación de nitritos, dado que la solución no presentó ninguna coloración de acuerdo al estándar del instrumento de medición colorimétrico.

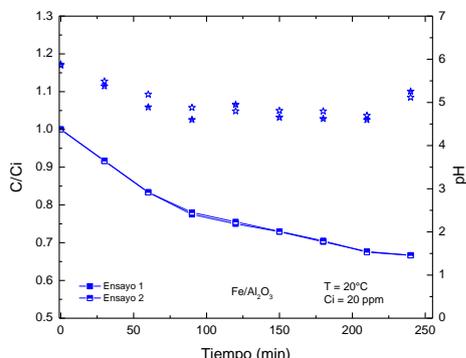


Figura 10: Ensayo de reproducibilidad del catalizador Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

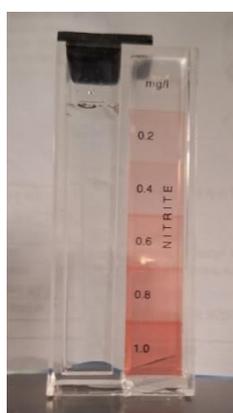


Figura 11: Fotografía de la determinación de iones nitrito con el ensayo de reacción 20 ppm y 25°C con el catalizador Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En la Figura 12 se presentan los ensayos de reproducibilidad con el catalizador bimetálico Fe-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a diferencia del catalizador monometálico, la eliminación de los iones en ambos ensayos no fue muy similar, dado que en el segundo ensayo durante las primeras tres horas de reacción se obtuvo una mayor eliminación de los iones nitrato, probablemente porque el pH fue ligeramente más ácido.

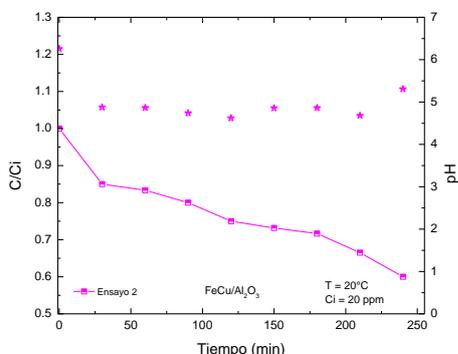


Figura 12: Ensayo de reproducibilidad del catalizador Fe-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En este ensayo también fue posible determinar a tiempo final si había formación de iones nitritos y de acuerdo a la imagen de la Figura 13, se comprueba que, al tiempo final de

reacción, tampoco hay formación de nitritos, dado que la solución no presentó ninguna coloración de acuerdo al estándar del instrumento de medición.

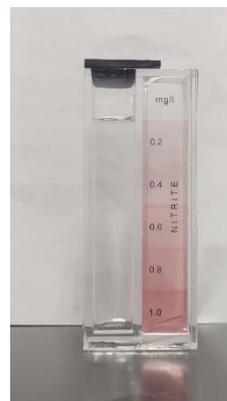


Figura 13: Fotografía de la determinación de iones nitrito con el ensayo de reacción 20 ppm y 25°C con el catalizador Fe-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En ambos ensayos de reproducibilidad también fue posible identificar y cuantificar la formación de nitrógeno como producto de la hidrogenación de los iones nitrato a tiempo final (ver Figura 14), obteniendo un rendimiento a nitrógeno del 21.843%, con el catalizador Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> determinado con respecto al contenido inicial de la solución de 20 ppm, y 26.59 %, con el catalizador Fe-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

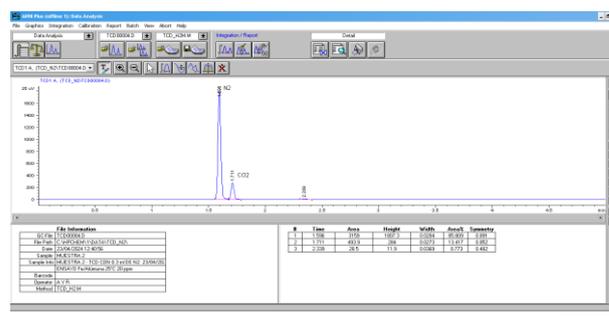


Figura 14: Análisis cromatográfico del producto de la reacción a 20 ppm y 25°C con el catalizador Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Una vez finalizados los ensayos de reproducibilidad los catalizadores residuales fueron caracterizados por análisis FTIR, con el fin de identificar la presencia de especies adsorbidas después de reacción en el catalizador. En las Figuras 15 a y b se presentan los espectros de los catalizadores residuales después de la reacción a 20 ppm y 25°C para el catalizador Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el catalizador Fe-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tanto para el ensayo 1 como para el ensayo de reproducibilidad, ambos muestran la presencia del ion nitrato adsorbido en torno a las bandas a 874 cm<sup>-1</sup> y 1383 cm<sup>-1</sup>, correspondientes a los modos de vibración simétricos y asimétricos característicos de los nitratos, de acuerdo a lo reportado por (Mihaylov *et al.*, 2021) y no se identificaron otras especies adsorbidas.

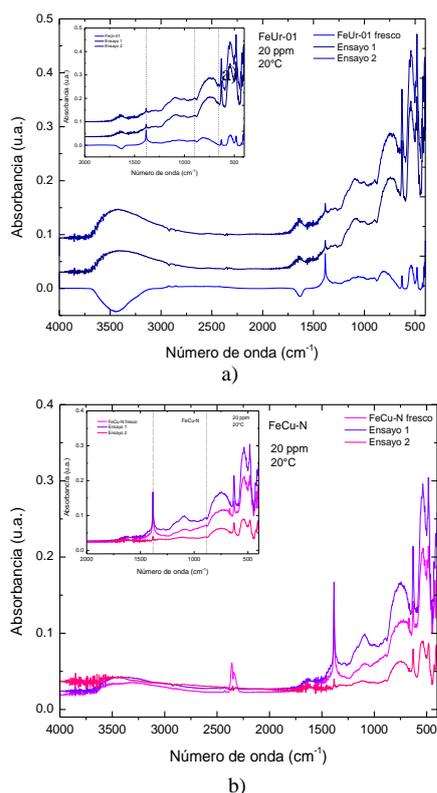


Figura 15: Espectro FTIR de los catalizadores residuales de los ensayos de reacción a 20 ppm y 25°C a) catalizador Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) catalizador Fe-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Haciendo un análisis final de los resultados de la reacción de hidrogenación de los iones nitrato con los ensayos a 20 ppm y 25°C con ambos catalizadores Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tabla 1) y al comprobar después de cuatro horas de reacción no tener presencia de NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, la ruta de reacción puede quedar definida por la siguiente reacción propuesta por Vorlop y Tacke (1989):

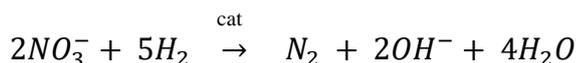


Tabla 1: Resultados de hidrogenación catalítica

Catalizador	Conversión (%)	Rendimiento (%)
Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33.33 de NO <sub>3</sub>	21.84 a N <sub>2</sub>
Fe-Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40.03 de NO <sub>3</sub>	26.60 a N <sub>2</sub>

Los resultados obtenidos han demostrado que, por una parte, el Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> es un buen promotor de la reducción del ion nitrato, el cual presumiblemente se redujo primero a nitrito por el par redox Fe(II)/Fe(III), y posteriormente se redujo a nitrógeno (Sun et al., 2012). Y en el catalizador con cobre (Fe-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) probablemente el Cu(0) se oxidó a Cu(II) durante la reacción, lo que pudo favorecer la reducción de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> primeramente a NO<sub>2</sub><sup>-</sup> obteniendo el electrón de Cu(0), lo que resultó en la formación de Cu(II)O (NO<sub>3</sub><sup>-</sup> + Cu(0) → Cu(II)O + NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) (Jung et al., 2014).

#### 4. Conclusiones

Los resultados de caracterización por XRD, SEM/EDS, FTIR y TPR, permitieron comprobar que el método de impregnación precipitación fue adecuado para incorporar las

especies de óxidos metálicos (Fe y/o Cu) en el soporte de alúmina.

Fue posible determinar para este estudio, que las mejores condiciones en la eliminación de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> con la reacción de hidrogenación, fueron 20 ppm de concentración inicial, 20°C de temperatura y usando el catalizador bimetalico Fe-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Los ensayos de reproducibilidad permitieron comprobar la formación de N<sub>2</sub> gaseoso como el producto deseado de la reacción de reducción de los iones nitrato, favoreciéndose con el catalizador bimetalico y comprobando que a tiempo final no hay presencia de NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, finalmente, se pudo comprobar que en los catalizadores residuales de estos ensayos no hay presencia de especies adsorbidas diferentes al ion nitrato. Esta investigación permitió proponer el uso de metales de bajo costo y soportándolos para hacerlos más eficientes en la eliminación de los iones nitratos del agua contaminada empleando la reacción de hidrogenación a condiciones suaves de operación, disminuyendo aún más los costos de operación en el proceso de remoción de este contaminante.

#### Agradecimientos

Los autores agradecen al Laboratorio de Microscopía de la DCBI de la UAM-Azcapotzalco. MGA, BLVH, VMA y MTR agradecen la distinción al SNII.

#### Referencias

- Blaisdell, J., Turyk, M. E., Alberg, K. S., Jones, R. M., & Stayner, L. T. (2019). Prenatal exposure to nitrate in drinking water and the risk of congenital anomalies. *Environmental Research*, 176, https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108553
- Chang, Yn. (1992). Fourier Transform Infrared (FTIR) Analysis of Copper Oxide Thin Films Prepared by Metal Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD). *MRS Online Proceedings Library* 293, 443–448. https://doi.org/10.1557/PROC-293-443
- Cui, R., Ma, S., Wang, J., & Sun, S. (2019). NO oxidation over Fe-based catalysts supported on montmorillonite K10, γ-alumina and ZSM-5 with gas-phase H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Chemosphere*, 234, 302–309. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.029
- Distrito, M. H., Jones, R. R., Brender, J. D., M., D. K., Weyer, P. J., Nolan, B. T., Van Breda, S. G. (2018). Drinking Water Nitrate and Human Health. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15, 1557. https://doi.org/10.3390/ijerph15071557
- Du, Y., Zhen, S., Wang, J., Ma, Y., Wu, J., & Dai, H. (2022). FeOOH-MnO<sub>2</sub>/Sepiolite and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO<sub>2</sub>/Diatomite: Highly efficient adsorbents for the removal of As(V). *Applied Clay Science*, 222. https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106491
- Eren, B., Weatherup, R.S., Liakakos, N., Somorjai, G.A., Salmeron, M. (2016). Dissociative Carbon Dioxide Adsorption and Morphological Changes on Cu(100) and Cu(111) at Ambient Pressures. *J. Am. Chem. Soc.* 138, 8207–8211. https://doi.org/10.1021/jacs.6b04039J
- Höröld, S., Vorlop, K., Tacke, T., & Sell, M. (1993). Development of catalysts for a selective nitrate and nitrite removal from drinking water. *Catalysis Today*, 17(1-2), 21–30. https://doi.org/10.1016/0920-5861(93)80004-K
- Ji, G., Li, M., Li, G., Gao, G., Zou, H., Gan, S., & Xu, X. (2012). Hydrothermal synthesis of hierarchical micron flower-like γ-AlOOH and γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> superstructures from oil shale ash. *Powder Technology*, 215–216, 54–58. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.09.005
- Jung, S., Bae, S., Lee, W. (2014). Development of Pd–Cu/Hematite Catalyst for Selective Nitrate Reduction. *Environmental Science & Technology*, 48, 9651–9658 http://dx.doi.org/10.1021/es502263p
- Kim, Y-N., Kim, M.Y., Choi, M. (2016). Synergistic integration of catalysis and ion-exchange for highly selective reduction of nitrate into N<sub>2</sub>. *Chemical Engineering Journal*. 289, 423–432. http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.01.002

- Loh, K. S., Lee, Y. H., Musa, A., Salmah, A. A., & Zamri, I. (2008). Use of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles for Enhancement of Biosensor Response to the Herbicide 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid. *Sensors (Basel)*, 8, 5775-5791 <https://doi.org/10.3390/s8095775>
- Matei, A., & Racoviteanu, G. (2021). Review of the technologies for nitrates removal from water intended for human consumption. *IOP Conference Series. Earth and Environmental Science*, 664. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/664/1/012024>
- Mihaylov, M., Zdravkova, V., Ivanova, E., Aleksandrov, H., Petkov, P., Vayssilov, G., & Hadjiivanov, K. (2021). Infrared spectra of surface nitrates: Revision of the current opinions based on the case study of ceria. *Journal of Catalysis*, 394, 245-258. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.06.015>
- Mureddu, M., Ferrara, F., & Pettinau, A. (2019). Highly efficient CuO/ZnO/ZrO<sub>2</sub>@SBA-15 nanocatalysts for methanol synthesis from the catalytic hydrogenation of CO<sub>2</sub>. 258. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117941>
- Picetti, R., Deeney, M., Pastorino, S., Miller, M. R., Anoop, S., Leon, D. A., . . . Green, R. (2022). Nitrate and nitrite contamination in drinking water and cancer risk: A systematic review with meta-analysis. *Environmental Research*, 210, 112988. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.112988>
- Pizarro, A.H., Molina, C.B., Rodriguez, J.J., Epron, F. (2015). Catalytic reduction of nitrate and nitrite with mono- and bimetallic catalysts supported on pillared clays. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 2777-2785. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2015.09.026>
- Safari, J., Zarnegar, Z., & Hekmatara, H. (2015). Green Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles and Survey their Magnetic Properties. *Synthesis and Reactivity in Inorganic*, 1047-1052. <https://doi.org/10.1080/15533174.2013.776597>
- Shen, Y., Xiao, Y., Zhang, H., Fan, H., Li, Y., & Yan, Z. (2023). Synthesis of magnetic biochar-supported Fe-Cu bimetallic catalyst from pulp and paper mill wastes for the Fenton-like removal of rhodamine B dye. *Chemical Engineering Journal*, 477, 146823. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.146823>
- Sun, W., Li, Q., Gao, S., Shang, J.K. (2012). Monometallic Pd/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyst for denitrification of water. *Applied Catalysis B: Environmental* 125, 1–9. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.014>
- Vorlop, K. D., & Tacke, T. (1989). Erste Schritte auf dem Weg zur edelmetallkatalysierten Nitrat- und Nitrit-Entfernung aus Trinkwasser. *Chemie Ingenieur Technik*, 61, 836-837. <https://doi.org/10.1002/cite.330611023>
- Wei, Y., Han, B., Hu, X., Lin, Y., Wang, X., & Deng, X. (2012). Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles and their Magnetic Properties. *Procedia Engineering*, 27, 632-637. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.12.498>
- Xiao, W., Jones, A.M., Collins, R.N., Bligh, M.W., Waite, T.D. (2017). Use of fourier transform infrared spectroscopy to examine the Fe(II)-Catalyzed transformation of ferrihydrite. *Talanta*, 175, 30-37. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.07.018>
- Zieliński, J., Zglinicka, I., Znak, L., & Kaszukur, Z. (2010). Reduction of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with hydrogen. *Applied Catalysis A: General*, 381(1-2), 191-196. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.04.003>

↑