

## **DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE LA CINÉTICA DE DEGRADACIÓN DE DICLOROMETANO POR FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA**

**Tibaldo, María**

*Alumna de Ing. Ambiental, Facultad de Ingeniería y Ciencias Hídricas, Universidad Nacional del Litoral.  
Ciudad Universitaria, Ruta Nac N°168, Santa Fe, Argentina.  
Lugar de Trabajo: Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química, INTEC - sede Predio  
CONICET Santa Fe Dr. Alberto Cassano. Colectora Ruta Nac. N°168, Santa Fe, Argentina.*

**Área:** Ingeniería.

**Sub-Área:** Ambiental.

**Grupo:** X

**Palabras clave:** fotocatalisis, tratamiento de aire, cinética.

### **INTRODUCCIÓN**

El diclorometano  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (DCM) es un contaminante de interior típico. Muchas veces es encontrado allí en concentraciones mayores a las encontradas al aire libre (J. Mo et al., 2009). Tiene múltiples aplicaciones tales como, solvente industrial, y como propelente de aerosoles, entre otros. Es considerado como probable cancerígeno en humanos, categoría B<sub>2</sub> (US EPA, 2005).

La fotocatalisis heterogénea ha sido aplicada con éxito en el control de contaminantes del aire (Boonen et al., 2014). El principio de ésta, es la activación de un catalizador empleando luz UV, lo que da lugar a reacciones superficiales que degradan el contaminante. A. Bakar et al. (2010) estudiaron catalizadores de  $\text{TiO}_2$  para la eliminación de DCM.

Determinar los parámetros de la cinética de degradación del DCM permite cambiar la escala del estudio y proyectar un uso del mismo por la sociedad. El modelo de Langmuir-Hinshelwood es el más comúnmente utilizado para explicar la cinética de los procesos de catálisis heterogénea en fase gas. Ha sido ampliamente estudiado y es correcta su aplicación para velocidades de reacciones fotocatalíticas heterogéneas (K. Demeestere et al., 2007).

### **OBJETIVO**

Este trabajo está centrado en la evaluación de la remoción de DCM en una corriente de aire por fotocatalisis heterogénea. El objetivo del estudio realizado es la obtención de datos que posibiliten la determinación de los parámetros que ajustan la velocidad de oxidación fotocatalítica del DCM mediante una cinética de tipo Langmuir-Hinshelwood.

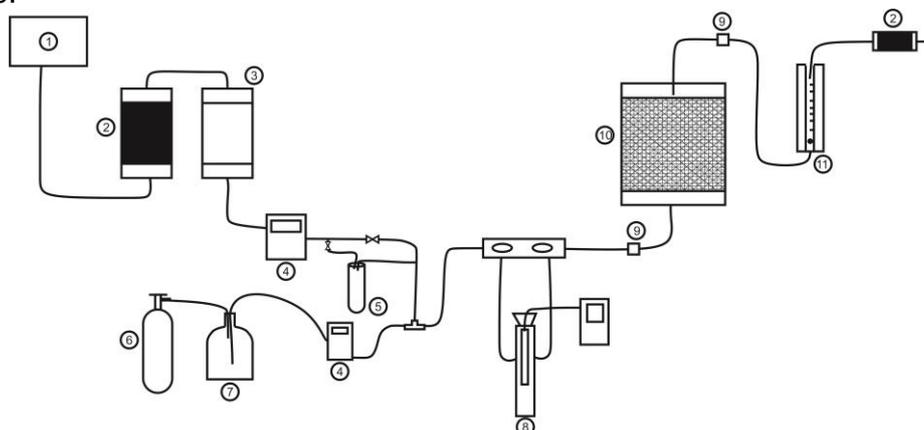
### **METODOLOGÍA**

Los ensayos experimentales para el estudio de degradación del DCM en fase gas se efectuaron en un reactor de flujo continuo y un paso, a escala laboratorio.

El reactor está hecho en acrílico y consta de dos partes desmontables. Cada una tiene transmitancia en el rango UV de radicación. En el espacio de reacción, se coloca una malla de acero inoxidable (AISI 304) recubierta con el fotocatalizador. El catalizador utilizado fue dióxido de Titanio (TiO<sub>2</sub> - Aeroxide® P25). La radiación UV es provista al reactor por dos conjuntos de lámparas (Sylvania F15W T12) con pico de emisión en 365 nm. (UVA)

La adhesión del catalizador al soporte se realizó mediante dip-coating, proceso que consiste en sumergir el soporte en una suspensión del catalizador de 50 g/L y retirarlo a velocidad constante. La malla fue secada rápidamente con pistola de calor, y posteriormente colocada en estufa durante una hora a 105°C. Se le realizaron dos ciclos de inmovilización.

La corriente de aire contaminado fue creada artificialmente dentro de un cilindro de gas. En primer lugar se realizó vacío en el cilindro; luego se le introdujo una alícuota de DCM líquido puro (Sintorgan, grado reactivo) previamente calculada para obtener la concentración deseada en la fase gaseosa. Finalmente, el cilindro fue presurizado con aire hasta lograr una presión de 10 atm. La figura 1 presenta el sistema de reacción utilizado.



**Figura 1:** Configuración del reactor. 1) compresor de aire; 2) columna carbón activado; 3) columna de sílica gel; 4) controlador másico; 5) frasco lavador; 6) Mezcla de DCM en aire; 7) homogeneizador; 8) termohigrómetro; 9) puerto de muestreo; 10) reactor; 11) rotámetro.

Las corridas experimentales comienzan con una purga del reactor: se circula aire puro y se lo somete a radiación UV para degradar cualquier remanente en la malla. Luego se ocluyen las lámparas y se abre el tubo de DCM; se muestrea a la entrada del reactor hasta un valor constante de concentración. Se descubren las lámparas y se toman muestras a la salida del reactor hasta encontrar una concentración constante. De este modo, se asegura que el reactor opera en estado estacionario. La tabla 1 resume las dimensiones y condiciones operativas del reactor. Las concentraciones de DCM en aire se determinaron por cromatografía gaseosa con detector FID (HP 5890).

	Descripción	Valor	Unidades
<b>Reactor</b>	<b>Volumen total</b>	<b>1200</b>	<b>cm<sup>3</sup></b>
<b>Soporte</b>	<b>Area Catalítica</b>	<b>377</b>	<b>cm<sup>2</sup></b>
	<b>Mesh</b>	<b>40</b>	
	<b>Largo</b>	<b>14,5</b>	<b>cm</b>
	<b>Ancho</b>	<b>13</b>	<b>cm</b>
<b>Condiciones Operacionales</b>	<b>Caudal</b>	<b>0,5 - 2</b>	<b>L/min</b>
	<b>Temperatura</b>	<b>22 ± 2</b>	<b>°C</b>
	<b>Concentración de Entrada</b>	<b>50 - 300</b>	<b>ppm</b>
	<b>Humedad Relativa</b>	<b>3 - 40</b>	<b>%</b>
	<b>Flujo máximo de radiación (100%)</b>	<b>2,65 10<sup>-4</sup></b>	<b>einstein cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup></b>
	<b>Niveles de Radiación</b>	<b>20/40/60/100</b>	<b>%</b>

**Tabla 1:** Dimensiones y condiciones operativas del reactor

Una vez alcanzado el estado estacionario, se tomaron muestras de aire a la entrada y a la salida del mismo, para determinar las concentraciones de entrada y salida de DCM. Estas, se realizaron mediante cromatografía gaseosa y a partir de ello se concluyó sobre la conversión del contaminante. Los datos obtenidos en los procedimientos anteriores se condensaron en un software de optimización que permitió la obtención de los parámetros del modelo de Langmuir-Hinshelwood.

De manera preliminar a los ensayos cinéticos se realizaron pruebas de protección del acero inoxidable contra la corrosión debida a la eventual formación de HCl como producto de la mineralización del cloro. Se realizó un proceso de decapado y pasivado de las mallas en dos etapas: inmersión en solución de decapado (5% HF y 20% HNO<sub>3</sub>) durante 40 minutos; luego de extraídas y lavadas, las muestras se sumergen en la solución de pasivado. En este caso se emplearon dos soluciones: por un lado una solución de ácido nítrico al 40% y por otro, una solución de ácido cítrico al 10%.

Las pruebas de corrosión se realizaron por inmersión en una solución de cloruro férrico al 5%) durante 48 horas.

La determinación de la carga del catalizador sobre las mallas se realizó por gravimetría, tomando la diferencia entre el peso de las mallas antes y después de cada ciclo de recubrimiento.

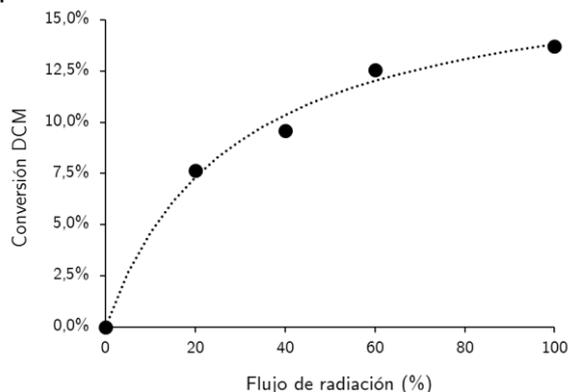
## RESULTADOS

Los ensayos de pasivado de las mallas de acero inoxidable mostraron la conveniencia del tratamiento con ácido nítrico. Tal como puede observarse en la Tabla 2, la velocidad de corrosión se redujo a una cuarta parte en comparación con el blanco. Por el contrario, el pasivado con ácido cítrico debilita la resistencia del mismo.

Muestra	Decapado	Pasivado	Corrosión (mg/cm <sup>2</sup> d)
A	-	-	3,6
B	HF + HNO <sub>3</sub>	Nítrico	0,92
C	HF + HNO <sub>3</sub>	Cítrico	6,14

**Tabla 2:** Resultados de pruebas de decapado y pasivado en mallas de acero inoxidable.

En cuanto a los ensayos cinéticos, se realizaron un total de 27 corridas, en las cuales se fueron modificando las variables de interés: concentración de DCM a la entrada del reactor, humedad relativa y nivel de radiación. En cada corrida se obtuvieron las conversiones de DCM en el reactor como  $X_{DCM} = (C^{in} - C^{out}) / C^{in}$ . La Figura 2 muestra resultados obtenidos para la conversión de DCM en función del nivel de radiación.



**Figura 2:** Conversiones de DCM en función del nivel de degradación, para  $C_{in} = 88$  ppm;  
 $Q = 1$  L/min; HR = 5%; Temp = 22°C.

Como se puede observar, a medida que aumenta la radiación también lo hace la eficiencia. Los valores de conversión no son elevados, por lo que puede considerarse que el reactor es de tipo diferencial y los parámetros cinéticos serán representativos. A partir de un balance de materia para el DCM en el reactor (suponiendo flujo pistón) y una expresión analítica de su velocidad de desaparición (tipo LH, con dependencia explícita de la radiación absorbida y las concentraciones de DCM y agua), se obtuvo la siguiente expresión:

$$\kappa_{DCM}(C_{DCM}^{out} - C_{DCM}^{in}) + (1 + \kappa_w C_w) \ln\left(\frac{C_{DCM}^{out}}{C_{DCM}^{in}}\right) = -\alpha \frac{A_{cat}}{Q} e^{a,s} \quad (1)$$

Donde,  $C_w$ : concentración de agua;  $A_{cat}$ : área catalítica;  $Q$ : caudal;  $e^{a,s}$ : radiación absorbida. Los datos experimentales obtenidos en el reactor fueron introducidos en una rutina numérica de optimización no lineal. Los valores de los parámetros se obtuvieron por minimización de diferencias cuadradas entre concentraciones de salida experimentales y del modelo. Los parámetros cinéticos obtenidos son:  $\kappa_{DCM} = 9,25 \times 10^8$  ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ),  $\kappa_w = 5,84 \times 10^5$  ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ) y  $\alpha = 4,61 \times 10^6$  ( $\text{cm}^3 \text{einstein}^{-1}$ ).

## CONCLUSIONES

Se determinó que el decapado y pasivado de las mallas antes del depósito del catalizador producen una mayor resistencia a la corrosión del soporte. Si bien, no es posible impedir completamente la misma, se ha logrado alargar la vida útil de la malla casi al doble de la de una sin tratamiento.

Además, se ha ajustado la cinética de degradación del DCM a un modelo matemático y caracterizado sus parámetros dentro de rangos de error admisibles.

El siguiente paso, para continuar el trabajo realizado hasta aquí, sería un cambio de escala que posibilitara la aplicación de esta técnica para la depuración de ambientes interiores (tratando mayores caudales de aire).

## BIBLIOGRAFÍA

- Abu Bakar, W., Ali R., Othman M.**, 2010. Photocatalytic degradation and reaction pathway studies of chlorinated hydrocarbons in gaseous phase, Transactions C: Chemistry and Chemical Engineering, 17(1), 1-14.
- Boonen E., Beeldens A.**, 2014. Recent Photocatalytic Applications for Air Purification in Belgium. Coatings 4, 553-573.
- Demeestere K., Dewulf J., Van Langenhove H.**, 2007. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 37 489.
- Mo J., Zhang Y., Xu Q., Lamson J., Zhao R.**, 2009. Atmospheric Environment 43 2229.
- US EPA**, 2005. Guidelines for Carcinogen Risk Assessment.