

ELIMINACION DE DICLOROMETANO EN FASE GASEOSA POR FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

Dopazo, Manuel
FICH - UNL

Director: Passalía, Claudio
FICH – UNL / CONICET

Codirector: Brandi, Rodolfo J.
INTEC – CONICET / FICH

Área: Ingeniería

Palabras claves: contaminación de aire interior, fotocatalisis heterogénea, reactor de mallas.

INTRODUCCIÓN

Se entiende por contaminación atmosférica la presencia de un material perjudicial o indeseable proveniente de fuentes naturales o artificiales en cantidad suficiente para provocar efectos nocivos sobre la salud humana, vegetación, bienes y/o medio ambiente global (Cátedra Contaminación Atmosférica, 2020). La concentración de contaminantes en un ambiente interior puede ser mucho más alta que la de un ambiente al aire libre. Se utilizan cada vez más productos que contienen compuestos orgánicos volátiles (COVs) como materiales de construcción sintéticos, pinturas y productos de consumo. La contaminación del aire en interiores se ha clasificado como una de las amenazas más graves para la salud humana (Zhang, 2013).

Los métodos más convencionales para la eliminación de estos compuestos del aire suele ser la retención en filtros o materiales adsorbentes. La principal problemática con estas metodologías es que no eliminan los contaminantes sino que solo los transfieren de una fase a otra. Una manera de salvar estos inconvenientes es el empleo de fotocatalisis heterogénea como vía de destrucción química de los contaminantes. El contaminante modelo utilizado en el presente trabajo es el diclorometano (DCM).

Existen investigaciones previas que abordaron la degradación fotocatalítica del DCM, tales los casos de Abu Bakar, Ali, & Othman (2010) y Passalía y colaboradores (2019); en ambos se ha utilizado dióxido de titanio (TiO_2) como fotocatalizador.

OBJETIVOS

El principal objetivo es determinar la factibilidad de la eliminación de DCM presente en una corriente de aire en un reactor continuo de malla fotocatalítica, utilizando TiO_2 como fotocatalizador y lámparas UV como fuente de radiación.

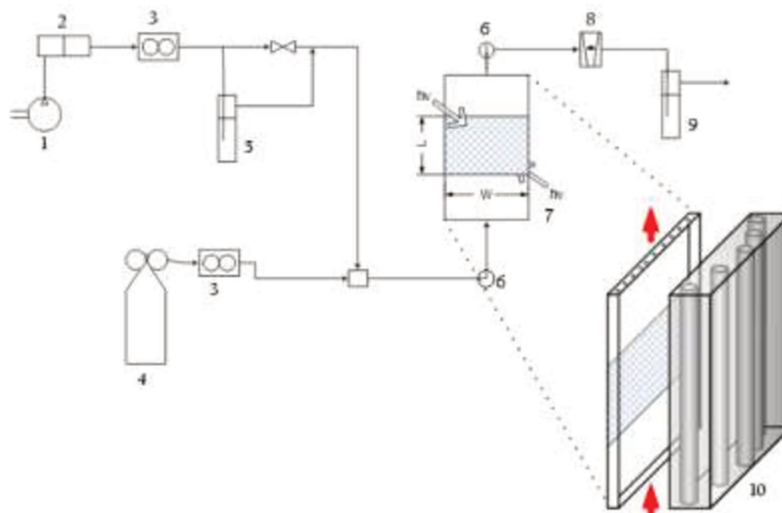
Para ello, es necesario cuantificar con precisión los niveles de conversión de DCM en dicho reactor. En este sentido, surge la necesidad de obtener una curva de calibrado para la determinación analítica del compuesto modelo por medio de cromatografía gaseosa.

METODOLOGÍA

Durante la investigación para la eliminación del DCM se utilizó un reactor de flujo continuo, de un paso. Fue construido con un acrílico transparente a la radiación UV, el cual contiene en su interior a la malla recubierta con TiO_2 . El reactor está dispuesto en el medio dos conjuntos de lámparas UV (Sylvania F15W T12) que proporcionan un flujo de radiación uniforme a cada

<p><u>Título del proyecto:</u> "Diseño y Optimización de Reactores Fotocatalíticos Solares para el Control de la Contaminación del Aire" <u>Instrumento:</u> PICT <u>Año convocatoria:</u> 2015 <u>Organismo financiador:</u> ANPCyT <u>Director/a:</u> Passalia, Claudio</p>	<p><u>Título del proyecto:</u> "Diseño óptimo de dispositivos e intensificación de procesos avanzados de Oxidación para la descontaminación de aire y agua." <u>Instrumento:</u> CAID <u>Año convocatoria:</u> 2020 <u>Organismo financiador:</u> UNL <u>Director/a:</u> Brandi, Rodolfo</p>
---	--

lado. En la Figura 1 se puede observar un esquema de la configuración del sistema.



*Figura 1: Configuración del sistema del reactor.
Fuente: Tomado de (Passalia, Tibaldo, Alfano, & Brandi, 2019)*

1) Compresor de aire, 2) Columnas de sílica gel y carbón activado, 3) Controladores de flujo másico, 4) Tubo de aire con DCM, 5) Humificador, 6) Puntos de toma de muestra, 7) reactor, 8) Caudalímetro, 9) frasco lavador, 10) lámparas UV (falta el otro conjunto del otro lado del reactor). Las flechas rojas indican el sentido de circulación del gas.

Como soporte para el catalizador se utilizó una malla comercial de acero inoxidable AISI 316, 40 mesh. La inmovilización del catalizador se realizó siguiendo la metodología utilizada por Passalía y col. (2017), mediante una serie de ciclos de inmersión en una suspensión de TiO₂ Aeroxide® P25 de Evonik en agua destilada de 50 g/L. Estos ciclos incluían los siguientes pasos:

1. Previo a cada ciclo, la suspensión se mantiene durante 1 hora en un agitador magnético para homogeneizar la concentración del catalizador
2. La malla se sumerge en un recipiente que contiene la suspensión que se recirculó y mezcló mediante una bomba peristáltica.
3. Luego de 1 min se evacúa el recipiente a una velocidad de $10 \frac{cm}{min}$
4. Se ayuda el secado rápido con una pistola de calor y posteriormente, se somete la malla a una estufa a 80 °C durante 1 hora.

Para la obtención de la corriente de DCM en aire en línea se procedió a generar vacío en un tubo de gas, posteriormente se le inyectó una alícuota de DCM líquido (Sintorgan, grado reactivo) y, por último, con ayuda de un compresor de aire, se presurizó hasta llegar a una presión de 8.16 atm.

La determinación de las concentraciones de DCM se obtuvo a través de cromatografía gaseosa con detector de ionización de llama. Se utilizó un cromatógrafo HP 5890 que fue operado en modo splitless utilizando nitrógeno como carrier; con el inyector a 250°C, el detector a 170 °C y el horno a 40 °C.

RESULTADOS

La primera actividad fue la construcción de la curva de calibrado. Para ello, se procedió al llenado del tubo de gas para obtener una concentración del contaminante dentro del mismo de aproximadamente 110 ppm_v. Luego se conectó al circuito del reactor, se decidió tomar muestras de 100, 200, 300, 400 y 500 µL para las inyecciones cromatográficas, empleando jeringa gastight Hamilton. Se tomaron 5 muestras de cada uno de los volúmenes y se los analizó con el cromatógrafo obteniéndose una medida en Unidades de Área (U. A.) que es

proporcional a la masa de compuesto inyectado.

Por otro lado, se calculó teniendo en cuenta la concentración dentro del tubo y el volumen de inyección, la masa de DCM inyectado. Para la elaboración de la curva de calibrado descartó el punto que corresponde a la inyección de 500 μL debido a que se observó una disminución en la respuesta del cromatógrafo que se puede explicar por saturación del equipo. Finalmente se realizó un análisis de regresión lineal para obtener los parámetros de la curva, los que se presentan en la Figura 2.

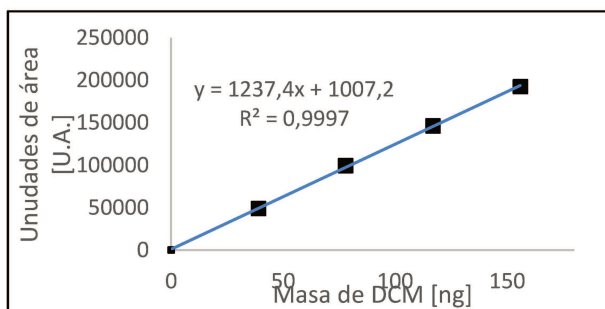


Figura 2: Curva de Calibrado

En la determinación de la factibilidad de la eliminación de DCM por fotocatalisis heterogénea, se realizaron una serie de corridas exploratorias con las siguientes condiciones:

1. Concentración en el tubo de aire: 650 ppm_v (se inyectaron 100 μL de DCM)
2. Relación de dilución de la corriente de gas: 1:20 con un caudal total: 1 L/min
3. Temperatura promedio: 26 °C
4. Humedad relativa promedio: 5%

En las corridas se varió la cantidad de lámparas UV encendidas, es decir, el porcentaje de radiación incidente posible (siendo 100% las 10 lámparas). Se trabajó con dos niveles de radiación: 40% y 100%.

Las figuras 3 y 4 muestran la evolución de la concentración de DCM a la salida del reactor en función del tiempo, para cada nivel de radiación empleado. Por otro lado, en la figura 5 se representan la concentración media a la salida y a la entrada del reactor para los mismos dos casos antes mencionados y con las barras de error queda representado la variación de las concentraciones de estado estacionario.

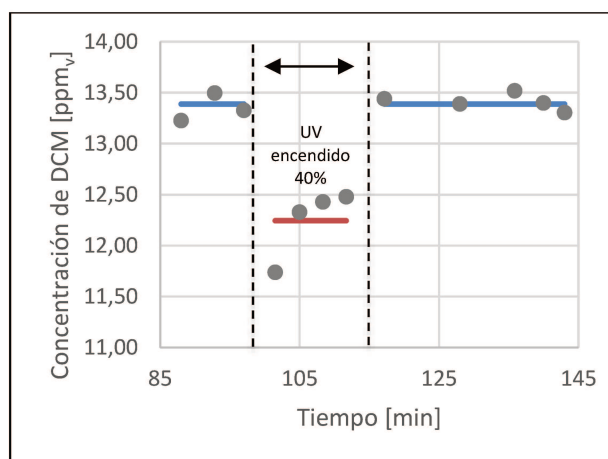


Figura 3: Corrida con radiación al 40%

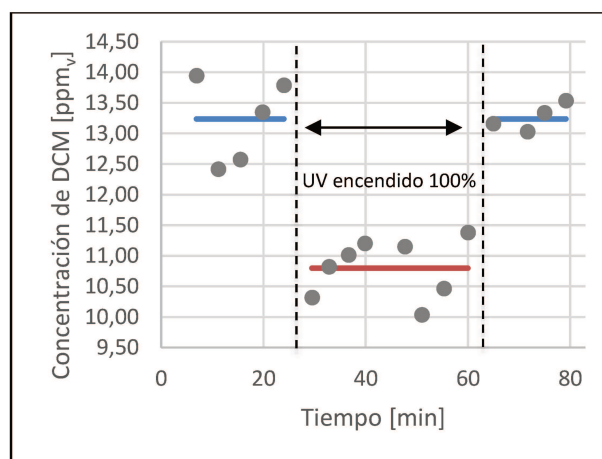


Figura 4: Corrida con radiación al 100%

DISCUSIÓN

En primer lugar, podemos afirmar que existe una disminución de la concentración del contaminante a la salida del reactor cuando existe un flujo de radiación. Cabe destacar que,

aunque el porcentaje de conversión es bajo (8,55% y 18,43%, respectivamente), esto se debe a que estamos en presencia de un reactor a escala cinética, es decir, un reactor de tamaño reducido donde la superficie de la malla es de 10x15 cm y la corriente del gas es de un solo paso, otorgando un corto tiempo de residencia. Sin embargo, esta baja conversión nos aporta información para poder estimar parámetros cinéticos de la reacción, tema de interés para esta línea de investigación.

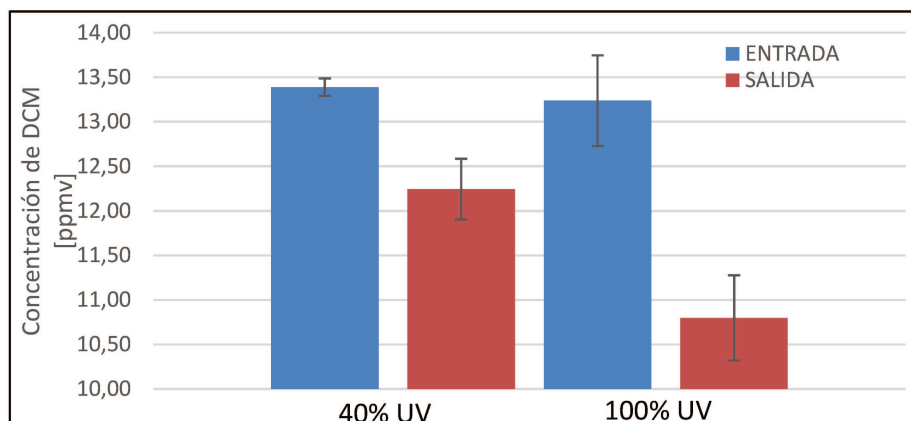


Figura 5: Concentraciones medias de entrada y salida. Las barras de error representan una desviación estándar

Asimismo, en la figura 5 se puede observar que, aun cuando la conversión es relativamente baja, teniendo en cuenta las concentraciones medias y sus barras de error se denota una diferencia entre las concentraciones de entrada y salida que tiene significancia estadística.

CONCLUSIONES

El resultado más relevante al que se arribó fue la factibilidad de eliminación del DCM en una corriente de aire a través de fotocatalisis heterogénea debido a que se encontraron valores de conversión aceptables.

Este estudio es un punto de partida para el estudio de la cinética de destrucción del DCM. Para ello, se deberán realizar otras corridas, realizando réplicas, variando las condiciones de reacción como concentración de entrada, porcentaje de radiación incidente, humedad relativa, por mencionar algunas, con la finalidad de encontrar la dependencia entre dichas variables y la velocidad de reacción del DCM. Todo el trabajo experimental mencionado estaba previsto de desarrollarse pero no se ha podido realizar a la fecha en buena medida a causa de las restricciones dispuestas por el contexto mundial que estamos atravesando debido a la pandemia de Covid-19.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- 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.*
- Cátedra Contaminación Atmosférica. (2020). *Apuntes de cátedra Contaminación Atmosférica. TEMA 1.* Sevilla: Universidad Pablo Olavide.
- Passalia, C., Nocetti, E., Alfano, O., & Brandi, R. (2017). *Coated mesh photocatalytic reactor for air treatment applications: comparative study of support materials.*
- Passalia, C., Tibaldo, M., Alfano, O., & Brandi, R. (2019). *"Kinetic Approach of the Photocatalytic Oxidation of Dichloromethane in a Coated Mesh Reactor" 5th European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP5).* Praga.
- Zhang, Y. (2013). *Modeling and Design of Photocatalytic Reactors for Air Purification.*