

Control de emisiones gaseosas mediante técnicas fotocatalíticas utilizando radiación solar

Ángela Peña Alonso

José Miguel Doña Rodríguez (director del trabajo)

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) son unos de los contaminantes más controlados por la administración. En este estudio se presenta de forma novedosa la aplicación de las técnicas fotocatalíticas para la eliminación de uno de estos contaminantes gaseosos. Para ello se han diseñado distintos tipos de reactores donde se ha ensayado la degradación fotocatalítica del metil terbutil eter (MTBE) un aditivo típico de las gasolinas muy volátil. Los resultados obtenidos en estos sistemas han sido muy interesantes para una futura aplicación de estas técnicas para el tratamiento de estas emisiones. Así ha sido comprobado que estos sistemas son capaces de transformar y mineralizar el MTBE descontaminando de esta forma las emisiones gaseosas.

Volatile organic compounds (VOCs) are among the pollutants controlled by the administration. This study presents a novel application of photocatalysis to the elimination of gaseous pollutants. Methyl-terbutyl-eter (MTBE) is a very volatile petrol additive found in natural and drinking waters. Different types of reactors have been prepared for the photocatalytic degradation of MTBE in gas phase. It has been proved that these systems are able to degrade and mineralize MTBE from gaseous emissions. The results obtained are very interesting for the future application of these techniques to the treatment of gaseous emissions containing MTBE and other pollutants, as well.

Introducción

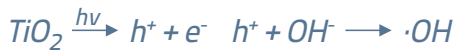
En las últimas décadas ha habido una preocupación creciente por controlar y tratar las emisiones gaseosas producidas en los distintos procesos industriales o cotidianos debidos a la actividad del hombre. Así en 1997 los gobiernos de 55 naciones acordaron mediante el *Protocolo de Kioto* reducir un 5.2% las emisiones de gases de efecto invernadero responsables del cambios climáticos. Entre estos gases se encuentran principalmente el dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), óxido nitroso (N₂O), hidrofluorados (HFC), perfluorocarbonos (PFC) y hexafluoruro de azufre [Orozco, 2003: 413]. Sin embargo, además de estos gases existen otros compuestos volátiles de uso más cotidiano cuyo efecto tóxico en la salud del hombre es más inmediato. Entre estos compuestos se encuentra el metil terbutil eter (MTBE), un ingrediente de la gasolina formado a partir

de gas natural. Este compuesto fue originalmente añadido a las gasolinas en la década de los 70 como antide-tonante en sustitución del tetrametil plomo (Pb(CH₃)₄). Además, en un principio, se indicó que la presencia de este compuesto en las gasolinas disminuía la toxicidad de los gases de combustión. Sin embargo, esta capacidad oxidativa del MTBE también ha sido cuestionada.

Por otra parte, este compuesto es altamente volátil y se ha demostrado que sus emisiones causan mareos, erupciones, problemas respiratorios y diarreas. También distintos estudios han indicado que este aditivo es cancerígeno. Por tanto, las emisiones de este gas en las instalaciones donde se trabaja con el mismo deberían ser controladas, tratadas o eliminadas.

Una de las técnicas que en los últimos años ha mostrado un mayor desarrollo e interés por su amplia aplicación al tratamiento de contaminantes es la fotocatalisis. Esta técnica se basa en la iluminación, con luz

solar o lámparas ultravioletas, de un semiconductor (generalmente se usa el dióxido de titanio, TiO_2) que actúa como catalizador, y que en presencia de radiación ultravioleta genera radicales altamente oxidantes, capaces de degradar la materia orgánica, presente en emisiones gaseosas. Las reacciones que tienen lugar en este proceso se pueden resumir en [Schiavello, 1987: 351, Bekbölet, 1996: 455]:



(RH= compuesto orgánico)

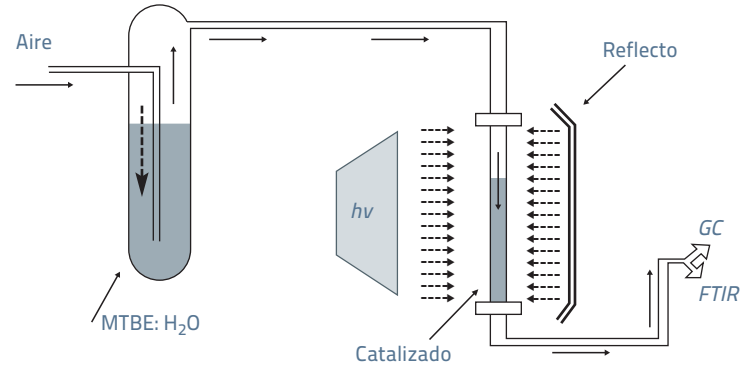
Así el TiO_2 en presencia de radiación ultravioleta con suficiente energía es capaz de excitar un electrón a niveles más altos de energía (e^-) generando a su vez un hueco (h^+). Los grupos hidroxilos (OH^-) presentes en la superficie del catalizador pueden reaccionar con los huecos generando radicales $\cdot OH$. A su vez estos radicales debido a su carácter altamente oxidante, transforma la materia orgánica en dióxido de carbono, logrando así la mineralización completa de los contaminantes orgánicos.

Las principales características o ventajas que presenta esta técnica son que el catalizador empleado, el dióxido de titanio (TiO_2), es barato y no tóxico, permite la oxidación total de los residuos orgánicos, es aplicable de forma inespecífica a todo tipo de contaminante orgánico, el aporte energético necesario es muy pequeño y el proceso puede, en caso de ser necesario, combinarse con otros.

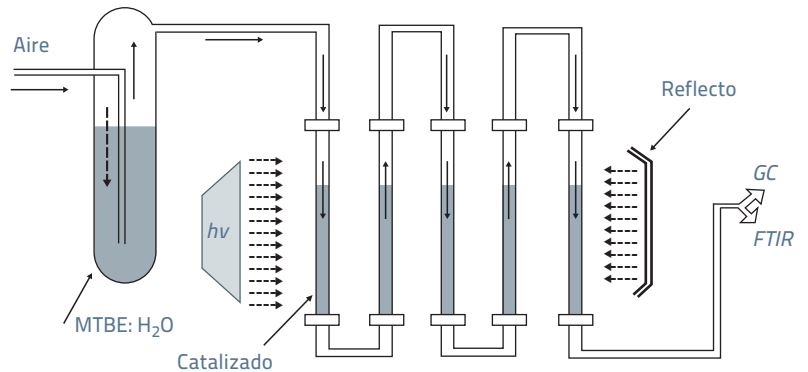
La alta capacidad oxidativa de estos procesos, como se ha indicado anteriormente, ha sido estudiada y aplicada para el tratamiento de compuestos tóxicos presentes en las aguas residuales [Araña, 2001: 1017, Araña, 2006: 274]. Sin embargo, su aplicación en procesos en fase gaseosa aún no ha sido estudiada o aplicada con profundidad.

Nuestro grupo de investigación, a partir de la experiencia obtenida de los procesos fotocatalíticos en me-

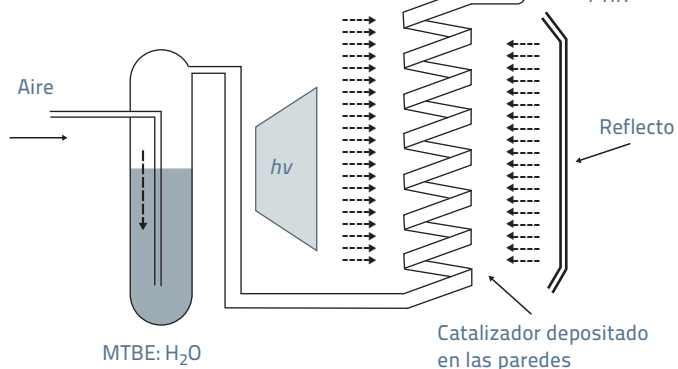
Sistema 1



Sistema 2



Sistema 3



dios acuosos, ha abordado el estudio de la degradación de emisiones gaseosas de MTBE. Todos los experimentos fueron llevados a cabo en tres diferentes sistemas de reacción. Cada sistema está constituido de un recipiente conteniendo una disolución 1:1 agua-MTBE que está continuamente aireado mediante un flujo conti-

Figura 1

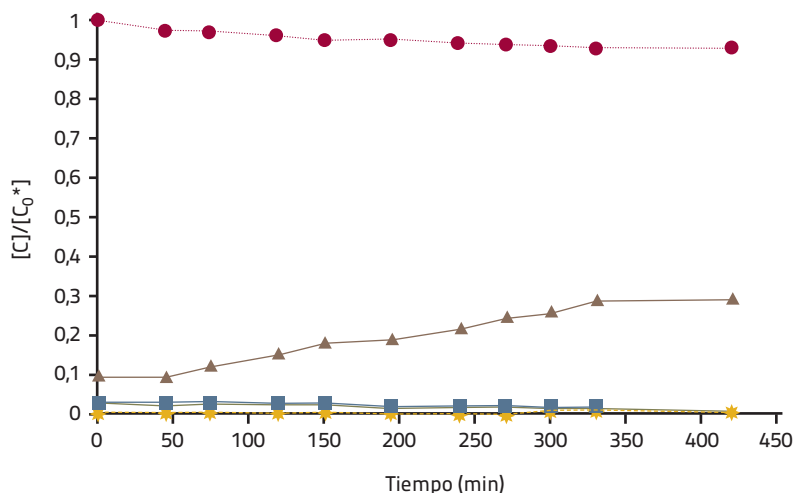


Figura 2

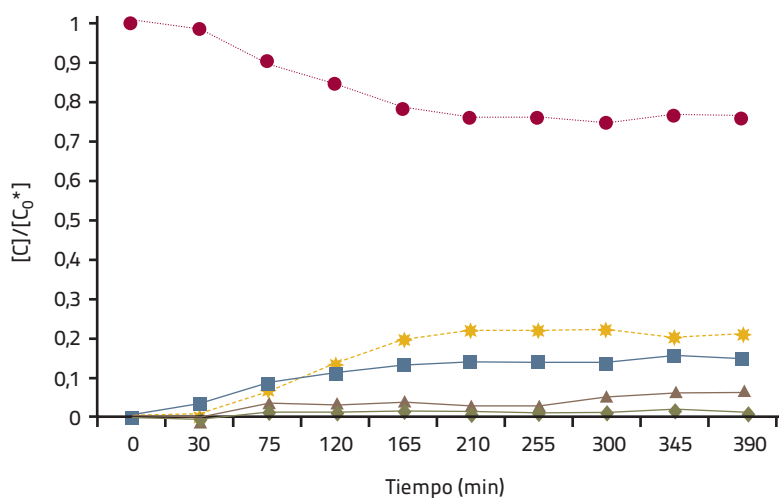


Figura 3

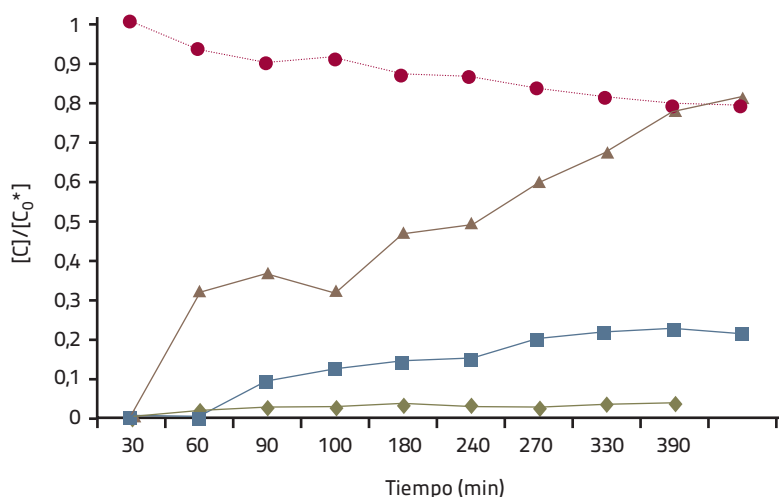


Figura 1, 2 y 3. Evolución de la concentración de MTBE (●) y de los intermedios de reacción: ácido fórmico (▲), CO₂ (■), acetaldehído (◆), 1-propanol (★) durante la degradación fotocatalítica en los sistemas 1, 2 y 3. [C] = concentración de cada compuesto, [C₀] = concentración inicial de MTBE

nuo de 10 cm³/min. Los gases de salida de este depósito conteniendo vapor de agua y MTBE son conducidos a un (Sistema 1) o cinco (Sistema 2) reactores cilíndricos de 15 cm de largo y 0.4 cm de diámetro que contienen el catalizador empacado. En estos sistemas sólo la porción de catalizador en contacto con la pared interna del reactor está expuesto a la luz y será reactivo.

También en el presente trabajo se han realizado estudios en un reactor en espiral (Sistema 3) donde el catalizador fue depositado en las paredes del reactor mediante tratamientos térmicos a 100 °C.

Los gases de salida de estos sistemas fueron continuamente analizados mediante un cromatógrafo de gases (GC Varian Star 3600). Este cromatógrafo está dotado de un detector FID para el seguimiento y detección del MTBE e intermedios de reacción y un detector TCD para el seguimiento y detección del CO₂.

Resultados

En la Figura 1 se muestra la evolución del MTBE durante la degradación fotocatalítica utilizando el Sistema 1 formado por un solo reactor. La degradación del MTBE es muy baja, alcanzando apenas el 7% después de 400 minutos de reacción. Como intermedios de reacción

se ha detectado principalmente ácido fórmico y trazas de CO₂, acetaldehído y 1-propanol.

Sin embargo, en la degradación fotocatalítica del MTBE en el sistema formado por 5 reactores (Sistema 2) la degradación del MTBE alcanzada es del 24% (Figura 2). En estas condiciones los principales intermediarios de reacción son el 1-propanol, el CO₂ y el ácido fórmico, siendo las concentraciones de éste último inferiores a las obtenidas con un solo reactor.

Por último, en la Figura 3 se muestran los resultados obtenidos de degradación fotocatalítica del MTBE en el reactor en espiral (Sistema 3). En este caso el grado de degradación obtenido es del 32 %, es decir ligeramente mayor al obtenido con el reactor en serie (Figura 2). Sin embargo, el principal intermedio de reacción es el ácido fórmico, es decir, igual que en los estudios realizados con Sistema 1. También con este reactor se ha observado la presencia de CO₂ y acetaldehído aunque en una concentración muy superior a la obtenida con el Sistema 1.

Referencias bibliográficas

Araña, J., Tello-Rendón, E., Doña-Rodríguez, J. M., Herrera-Melián, J. A., González-Díaz, O. y Pérez-Peña, J. (2001). "Highly concentrated phenolic waste waters treatment by the photofenton reaction mechanism study by FTIR-ATR" *Chemosphere*: 44/5 1017- 1023.

Araña, J., Doña Rodríguez, J. M., González Díaz, O., Herrera Melián, J. A. Fernández Rodríguez, C. y Pérez Peña, J. (2006). "The effect of acetic acid on the pho-

Conclusiones

Los sistemas de reacción diseñados en el presente estudio han demostrado ser capaces de transformar, reducir o eliminar las emisiones gaseosas de MTBE, este grado de transformación se ve incrementado al aumentar las dimensiones del sistema de reacción. La implantación de estos sistemas en los lugares de trabajo donde este compuesto es emitido, diseñando los reactores con las dimensiones adecuadas y utilizando como fuente de radiación ultravioleta la luz solar, puede ser económica, sencilla y eficiente.

En el presente estudio se ha estudiado, con éxito, la aplicación de estas técnicas fotocatalíticas para la degradación específica del MTBE. Sin embargo, dado el éxito y alto rendimiento obtenido en el proceso su aplicación puede ser óptima para reducir otro tipo de emisiones gaseosas.

tocatalytic degradation of catechol and resorcinol" *Applied Catalysis A* 299, 274-284.

Orozco Barrenetxea, C., Pérez Serrano, A. González Delgado, M.N.; Rodríguez Vidal, F.J., Alfayate Blanco, J.M. (2003). *Contaminación Ambiental*. Madrid, Thomson.

Schiavello, M. (1987). "Photocatalysis and Environmental" (1987), NATO ASI.

Reseña curricular

Ángela Peña Alonso. Licenciada en Ciencias del Mar por la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Actualmente realiza el programa de doctorado: Ingeniería Ambiental y Desalinización Bienio 2005/2007 en el Dpto de Ingeniería de Procesos de la ULPGC y actualmente lleva a cabo una tesis doctoral con el grupo de investigación FEAM (Fotocatálisis y Electroquímica para aplicaciones medioambientales) en dicha universidad colaborando en la publicación de varios artículos.

Dirección: Universidad de Las Palmas de GC. CIDIA (Depto. de Química), Edificio del Parque Científico Tecnológico, Campus Universitario de Tafira, 35017, Las Palmas, España
 Teléfonos +34 928 45 73 01 – Fax + 34-928-45-73-97
 Correo electrónico: angelapalonso78@yahoo.es