
Degradación fotocatalítica de BTX presentes en aire con TiO₂/fibra de vidrio en un reactor continuo

R. O. González-Paredes^{1*}, J. G. Sandoval-Robles², R. García-Alamilla², C. E. Ramos-Galvan², I. Hernández-Romero¹ y M. de la L. Arriaga-Gaona¹

¹Universidad Veracruzana, Facultad de Ciencias Químicas, Prolongación de la Av. Venustiano Carranza S/N, Col. Revolución Apartado postal 552, Tel. y Fax 017828227363, Zona Poza Rica – Tuxpan, México

²Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, J. Rosas y J. Urueta S/N, Col. Los Mangos, Cd. Madero, Tam., México.

Photocatalytic degradations of BTX on the air whit TiO₂/ glass fiber in continuos reactor

Abstract

In this work the heterogeneous photocatalysis gas-solid was used in a continuous tubular reactor for the degradation of benzene, toluene and xylene (BTX) using TiO₂ supported in glass fiber too TiO₂-Pt/glass fiber and synthesized by the method sol-gel starting from titanium butoxide like precursor and to the 2-propanol like pay. The xerogel to impregnate in the glass fiber that later on was roasted 550°C by 3.5 hours. The final content of TiO₂ was of 0.006 gg⁻¹ glass fiber. The catalyst was characterized for DRX, TPD of ammonia, analysis thermogravimetrics, TGA-DTA, BET, diffuse reflectance and SEM. The catalyst was proven among 50 to 150 m ml min⁻¹., and of 40 to 140°C, to pressures of 0.5 to 10 column cm dilutes, with the purpose of comparing their reactivity. The photodegradation you carries out in a reactor of glass pyrex of 20 cm of longitude and 1.9 cm of internal diameter. The photocatalytic whit light UV emitted by two lamps of 25 W. It was obtained degradations until of 62 % for the case of the toluene, 54 % for the benzene and 30 % for the xylene to ambient temperature, being observed even bigger degradations to flows of 50 mlmin⁻¹ and temperatures between 80 and 100° C. The TiO₂ degrades toward CO₂ in more extention to the toluene.

Key words: photocatalytic degradations, BTX, glass fiber, sol-gel, COV'S.

Resumen

En este trabajo se empleó la fotocatalisis heterogénea gas-sólido en un reactor tubular continuo para la degradación de benceno, tolueno y xileno (BTX) usando TiO₂ soportado en fibra de vidrio y también TiO₂-Pt/fibra de vidrio y sintetizado por el método sol-gel a partir de butóxido de titanio como precursor y al 2-propanol como solvente. El xerogel se impregnó en la fibra de vidrio que posteriormente se calcinó a 550°C por 3.5 horas. El contenido final de TiO₂ fue de 0.006 gg⁻¹ de fibra de vidrio. El catalizador se caracterizó por DRX, TPD de amoniaco, análisis termogravimétrico: ATG-ATD, BET, Reflectancia difusa y análisis por micrografía de barrido (SEM). El catalizador se probó entre 50 a 150 ml min⁻¹., y de 40 a 140°C, a presiones de 0.5 a 10 cm de columna de agua, con la finalidad de comparar su reactividad. La fotodegradación se llevo a cabo en un reactor de vidrio pyrex de 20 cm de longitud y 1.9 cm de diámetro interno. El fotocatalizador se activó con luz UV emitida por dos lámparas de 25 W. Se obtuvo degradaciones hasta del 62 % para el tolueno, 54 % para el benceno y 30 % para el xileno a temperatura ambiente, observándose degradaciones aún mayores a flujos de 50 ml min⁻¹ y a temperaturas entre 80 y 100° C. La TiO₂ degrada hacia CO₂ en mayor extensión al tolueno.

* Autor de correspondencia

E-mail: gosvaldo2005@yahoo.com.mx

Palabras clave: Degradación fotocatalítica, BTX, fibra de vidrio, sol-gel, VOC'S.

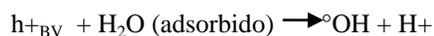
Introducción

Los compuestos orgánicos volátiles (COV's) son una clase importante de contaminantes del aire, encontrados en la atmósfera de todas las áreas urbanas e industriales. Muchos compuestos son considerados como COV's pero el término "compuestos orgánicos volátiles" es aplicado a aquellos que en condiciones normales de presión y temperatura existen en fase sólida o líquida. En forma general, el término COV's es usado para identificar los compuestos que contienen carbono y están presentes en la atmósfera, con la excepción del carbono elemental, monóxido de carbono y dióxido de carbono (Piccot *et al.*, 1992). El tolueno es un COV's que por su toxicidad es necesario reducir sus emisiones más sin embargo es ampliamente usado en la preparación de compuestos clorados, alcohol bencilico, Benzaldehído y ácido benzoico. Entre estos compuestos, el Benzaldehído es un importante intermediario usado en la síntesis de productos farmacéuticos, en perfumes y aromatizantes (Ollis y Al-Ekabi, 1993).

En los últimos años se ha prestado especial atención a las reacciones que tienen lugar sobre la superficie de óxidos metálicos semiconductores, como el TiO_2 . El dióxido de titanio tiene una energía de banda prohibida moderada. Bajo irradiación con luz ultravioleta los electrones de la banda de valencia pueden ser excitados a la banda de conducción creando pares electrón-hueco altamente reactivos. En la superficie del sólido, esto puede conllevar procesos de transferencia de electrones con sustancias adsorbidas. De esta forma el compuesto semiconductor es capaz de promover reacciones fotoasistidas.

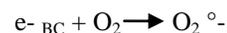


En la superficie de los huecos reacciona con el agua adsorbida o con los grupos OH para formar radicales $^{\circ}OH$.



Los electrones de La banda de conducción reaccionan con oxígeno molecular y forman iones

superóxido.



que a su vez puede formar más radicales $^{\circ}OH$.



Los radicales $^{\circ}OH$ son fuertemente reactivos atacando rápidamente a moléculas orgánicas degradándolas a CO_2 y H_2O . (Sánchez *et al.*, 2003). El dióxido de titanio posee tres diferentes estructuras cristalográficas: rutilo, anatasa y brookita (Mark *et al.*, 1983). La fase anatasa es la más activa en procesos fotocatalíticos aunque la rutilo es la estructura más estable aunque es menos activa (Asashi *et al.*, 2001). Debido a que la actividad fotocatalítica es un fenómeno superficial es de gran importancia mejorar el área de los fotocatalizadores, la síntesis de nanopartículas de TiO_2 por medio del método sol-gel se han obtenido altas áreas específicas mediante las cuales se incrementan los sitios de adsorción y la velocidad de degradación de sustratos orgánicos.

En este trabajo se impregnó TiO_2 /fibra de vidrio para mejorar la oxidación fotocatalítica y aumentar la selectividad para la formación del CO_2 y disminuir la formación de CO (Einaga *et al.*, 1999) preparados por el método sol-gel y se usó en la degradación de benceno, tolueno y xilenos.

Material y método

Los catalizadores fueron preparados por el método Sol-Gel (López *et al.*, 2001) a partir de butóxido de titanio 1V (Aldrich 97 %) y 2-propanol (J. B. Baker 99 %), en atmósfera inerte, agitando durante una hora. Posteriormente se inició la hidrólisis adicionando un exceso de 2-propanol y HNO_3 (1/16 v/v). La mezcla se agitó por 10 minutos formándose un gel. Con el gel obtenido se impregnó la fibra de vidrio, previamente tratada con metanol y agua destilada por 3 horas y secada 24 horas a $80^{\circ}C$. La fibra de vidrio con el gel de titania impregnado se secó por 24 horas a $120^{\circ}C$ y se calcinó a $530^{\circ}C$ por 3.5 horas. El contenido de Ti depositado fue de 0.0061 g en 9.11 g de fibra de vidrio y una relación de 0.03 % en peso de TiO_2 , por gramo de fibra de vidrio.

En la alimentación al reactor se usó una relación

molar de 0.9935, 0.0057 y 0.0007 de aire, BTX's y agua respectivamente. Se usaron diferentes flujos (50, 75, 100, 125 y 150 mlmin⁻¹), a las temperaturas (40°, 60°, 80°, 100°, 120° y 140° C) y presiones entre 29.0 y 31.3 cm de columna de agua. Se usó aire como gas de arrastre y oxidante.

El catalizador se caracterizó por Difracción de Rayos X en un equipo D8 advanced de Bruker. El área específica así como el volumen y tamaño de poro fue determinado por adsorción física de nitrógeno en un equipo Auto-Sorb-1 de Quanta-Chrome. La acidez se determinó por termodesorción programada de NH₃, en un equipo RIG-100-19. El análisis termogravimétrico se determinó en un equipo STD 2960 Simultáneos DSC-TGA. Las pruebas de degradación se efectuaron en un reactor de vidrio pyrex de 20 cm de longitud y 1.9 cm de diámetro, empacado con el catalizador. El catalizador se activó con luz UV proveniente de 2 lámparas Aqua de 25 W (367 nanómetros). Los productos de reacción se monitorearon por cromatografía de gases en un equipo GOW Mac 550P equipado con un detector de conductividad térmica.

Resultados y discusión

En la figura 1 se muestra el patrón de difracción de rayos X de la TiO₂/fibra de vidrio. En este fotocatalizador, el pico de difracción localizado a 25° de la escala 2θ es característico de la fase anatasa de la titania (Coronado *et al.*, 2002). De manera comparativa, se presenta un difracto de TiO₂-Pt/fibra de vidrio.

El área específica de ambos materiales es de alrededor de 0.02 m²g⁻¹, la baja área del material es consecuencia de la fibra de vidrio el cual es un material no poroso. En el ATG-ATD se observa una pérdida de peso del 5.7 % entre 50 y 200°C debido a la pérdida de humedad (figura 2), generada por la vaporización de moléculas de agua adsorbidas físicamente, así como al desprendimiento de materiales orgánicos. El resto de los cambios se deben a la transformación del hidróxido de titanio que se presentó a partir de 380°C, un pequeño pico en la curva ATD a esta temperatura está asociado a la pérdida de OH estructurales que transforman el hidróxido en óxido.

Mediante TPD de NH₃ se determinó la acidez total y la distribución de sitios ácidos cuya intensidad va de media a fuerte en este catalizador. En el tabla 1, la acidez resultante es promovida por el TiO₂ ya que el soporte no proporciona acidez.

En la figura. 3 se observa que la energía de la banda prohibida para el catalizador TiO₂/fibra de vidrio es de 3.306 eV, inferior a los 3.75 eV reportada por Gómez *et al.* (1992), para dióxido de titanio preparado por sol-gel. Este valor de E_g permite realizar reacciones fotocatalíticas.

La microscopía electrónica de barrido mostradas en las figuras 4 y 5 del catalizador muestra aglomerados de entre 3 y 5 μm de TiO₂ depositados a lo largo de la fibra de vidrio. El análisis por espectroscopía dispersa de energía EDS indica una concentración baja de titania en la fibra

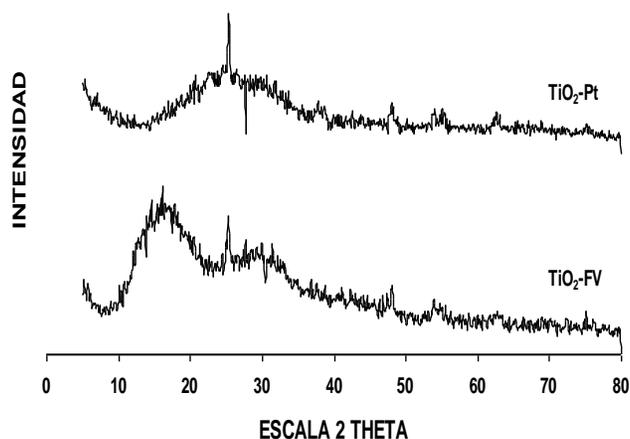


Figura 1. Difractograma del TiO₂ y Pt/TiO₂ soportados en fibra de vidrio.

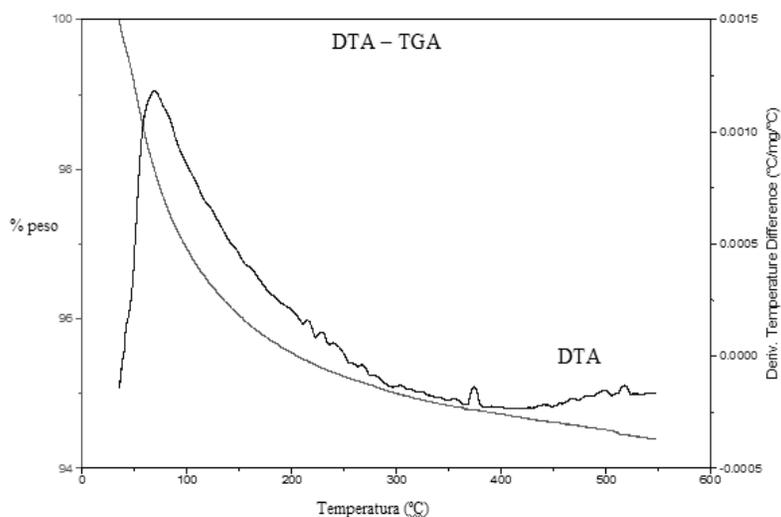


Figura 2. Comportamiento termogravimétrico del catalizador en la fibra de vidrio. Curva ATD-ATG de TiO₂/Fibra de vidrio.

Tabla 1. Resultados de Termodesorción Programada de Amoniac

Catalizador	Acidez total μmol NH ₃ /g	Acidez Débil ^a	Acidez Media	Acidez Fuerte ^c	Acidez Muy fuerte ^d
TiO ₂ /fibra de vidrio	103	1.5	12.5	41	48
TiO ₂ .Pt /fibra de vidrio	27.6	1.4	4.2	10	12
Fibra de viário	6.0	2.2	2.6	0.2	1.0

0-100° C^a, 100-200° C^b, 200-400° C^c, 400-550° C^d

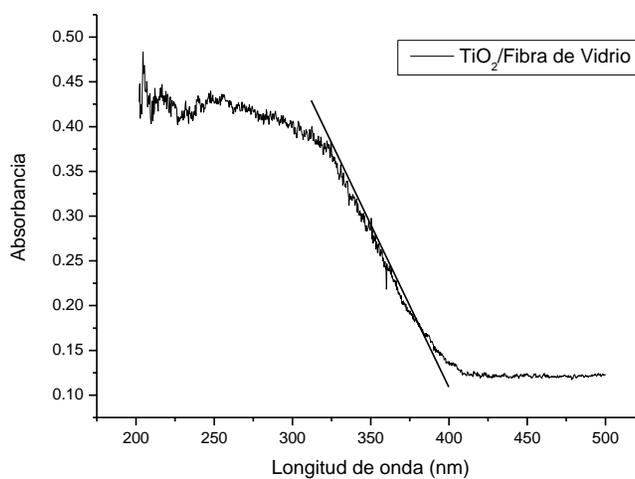


Figura 3. Resultado de Eg mediante reflectancia difusa del TiO₂/fibra de vidrio.

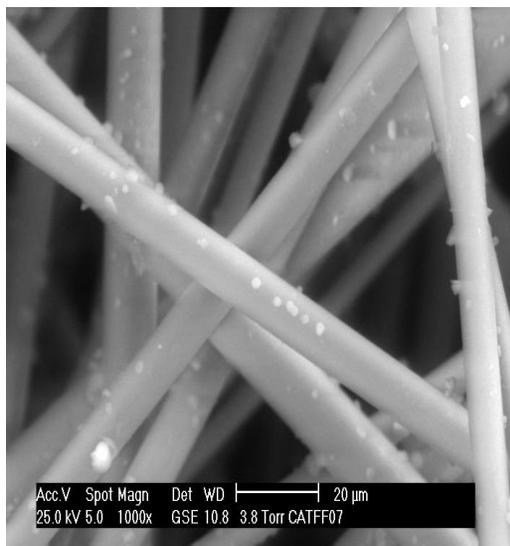


Figura 4. Micrografía mediante SEM de Pt/TiO₂ en fibra de vidrio.

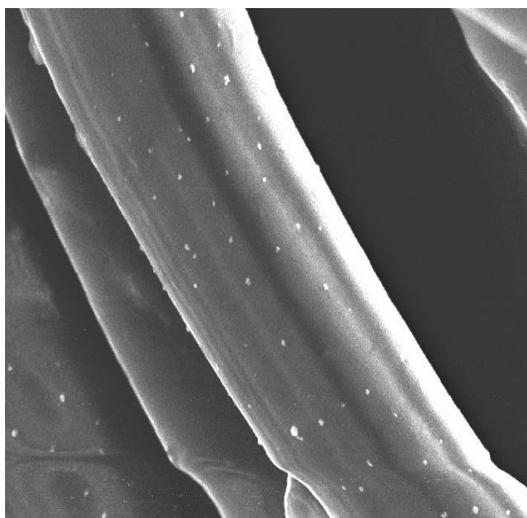


Figura 5. Microscopía electrónica de barrido de TiO₂ depositada en fibra de vidrio.

de vidrio y otros componentes no se detectan para este rango de concentración como se muestra en la figura 6, lo que puede indicar que no se forma una película sino pequeñas islas a lo largo de la fibra de vidrio.

En las pruebas de actividad catalítica los resultados obtenidos indican que el catalizador funciona desde temperatura ambiente, con degradaciones máximas entre 80 a 100° C, y flujos de 50 ml mina⁻¹ con ΔP de 0.7 a 1.0 cm de H₂O. Así, los resultados de las

degradaciones de los BTX's se muestran en la tabla 2, para un tiempo de 2 a 7 segundos de residencia en el reactor.

Se obtuvieron degradaciones entre 45 hasta 88 % de BTX con mineralización total, observándose los mejores resultados a bajos tiempos de contacto a 100°C y ΔP = 0.7 cm de columna de agua para el xileno, tolueno y benceno respectivamente. Einaga *et al.*, 2002 ha reportado resultados similares aunque a 140°C de temperatura. Por lo que se

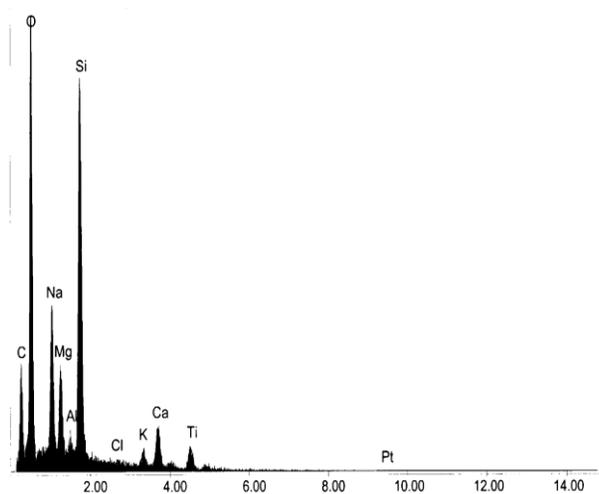


Figura 6. El análisis EDS nos indica que el platino no es perceptible en la fibra por lo que es posible que no forme una película, y se encuentre en una concentración muy baja en los aglomerados.

Tabla 2. Degradación de BTX a 100° C, 50 ml min⁻¹, ΔP = 1.0 cm columna de agua

Catalizador /soporte	% Deg. Benceno	% Deg. Tolueno	% Deg. Xileno
TiO ₂ / F.V.	83	50	69
TiO ₂ -Pt/ F.V.	88	59	74

deduce que es posible efectuar las degradaciones a menor temperatura y a temperatura ambiente utilizando esta técnica con buenos resultados.

La influencia de la temperatura, sobre la actividad catalítica se observa en la figura 7. El benceno se degradó en mayor extensión que el tolueno y el xileno, alcanzando un máximo en degradación a 100° C. El tolueno se degradó en mayor extensión a 80° C, obteniéndose un 50 % de degradación aunque sin superar la degradación del benceno, comportamiento contrario al seguido por el xileno.

La presencia del platino, cobre o fierro podría mejorar en todos los casos con un ligero incremento en la degradación debido probablemente a mejores propiedades oxidantes (Einaga *et al.*, 1999), lo cual se puede observar en el tabla 2.

Conclusiones

El gel de titanio dopado y sin dopar preparados por el método sol-gel se depositaron en fibra de vidrio formando aglomerados de óxido de titanio por calcinación en la superficie de la fibra. La energía de banda prohibida para TiO₂/fibra de vidrio resultó

mayor a la energía reportada para la titania pura, sin embargo fue activa en la degradación del benceno, tolueno y xilenos desde temperatura ambiente, obteniendo en todos los casos la mineralización completa. En caso de doparse el catalizador se sugiere el uso de concentraciones mayores a 0.03 % en peso para mejorar la actividad, según referencias de algunos autores el catalizador TiO₂ /fibra de vidrio, es de fácil manejo y se puede regenerar con una corriente de vapor de agua, incrementando su tiempo de vida.

Bibliografía

- Asashi R., Morikawa T., Ohwaki T., Auki A., Yaga Y. 2001. Science 293-269.
- Coronado J. M., Zorn M. E., Tejador I. y Anderson M. A. 2002. Environmental Chemistry and technology program, University of Wisconsin-Madison. 600 North Park Street, adison, WI 53706, USA.
- Einaga, H., Futamura, S. y Ibusuki, T. 2002. Applied Catálisis B. Environmental, 38, 215-225.
- Einaga, H., Futamura, S., Ibusuki, T. y Sekiyu Gakkav-Shi. 1999. Journal of the Japan Petroleum Institute. 42 (5) 363-364.
- Gómez R., López T., Sánchez E., Bosch P. y Meas Y. 1992. Materials Chemistry and Physics. 150-152.

- López T., Gómez R., Sánchez E., Tzompantzi R. y Vera L. 2001. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 22, 99.
- Mark H.F., Othmer D. F., Overberger C. G. y Seaborg G. T., 1983. (Eds.) "Encyclopedia of Chemical Technology", vol. 23, John Wiley, NY, p. 139.
- Ollis D.F., y Al-Ekabi, H., 1993. (Eds.) *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and air*, Elsevier, New York. *Applied Catalysis B: Environmental* 20 15-27.
- Piccot S.D., Watson J. J., Jones J.W., 1992. *J. Geophys. Res.* 97- 9897.
- Sánchez B., Cardona A. y Romero M. 2003. "Tratamiento fotocatalítico de compuestos orgánicos volátiles en fase gas". CIEMAT Departamento de Energías Renovables Avda. Complutense, 22. 28040. Madrid, España.