

## REMOCIÓN DE METANOL EN FASE GASEOSA UTILIZANDO FOTOCATALIZADORES OBTENIDOS POR EL MÉTODO DEL AGENTE LIGANTE

### **Carlos Granda-Ramírez\***

Doctor en ingeniería, Ingeniero Químico, Grupo de Investigación Ambiente, Hábitat y Sostenibilidad, Docente de cátedra, Facultad de Arquitectura e Ingeniería, Institución Universitaria Colegio Mayor de Antioquia.

carlos.granda@colmayor.edu.co

### **Gina Hincapié-Mejía\***

Doctora en ingeniería, Magíster en Ingeniería, Ingeniera Química, Grupo de Investigación Ambiente, Hábitat y Sostenibilidad, Docente Ocasional, Facultad de Arquitectura e Ingeniería, Institución Universitaria Colegio Mayor de Antioquia.

gina.hincapie@colmayor.edu.co

Recibido: el 15 de marzo de 2018

Aceptado: el 30 Mayo de 2018

### ¿Cómo citar este artículo?

Granda-Ramírez, C., & Hincapié-Mejía, G. (2018). REMOCIÓN DE METANOL EN FASE GASEOSA UTILIZANDO FOTOCATALIZADORES OBTENIDOS POR EL MÉTODO DEL AGENTE LIGANTE. Revista Sinergia, 1(1), 9-26. Recuperado a partir de <http://sinergia.colmayor.edu.co/ojs/index.php/Revistasinergia/article/view/REMOCI%C3%93N%20DE%20METANOL%20EN%20FASE%20GASEOSA%20UTILIZANDO%20FOTOCATALIZADORES%20OBTENIDOS%20POR%20EL%20M%C3%89TODO%20DEL%20AGENTE%20LIGANTE>



# REMOCIÓN DE METANOL EN FASE GASEOSA UTILIZANDO FOTOCATALIZADORES OBTENIDOS POR EL MÉTODO DEL AGENTE LIGANTE

## Resumen

Los Compuestos Orgánicos Volátiles (VOCs) producen efectos nocivos a la salud, dañan los cultivos y están implicados directamente en la formación de la lluvia ácida; son capaces de producir oxidantes fotoquímicos por reacciones con óxidos de nitrógeno en presencia de la luz solar, implicando incrementos en las concentraciones de ozono troposférico, que afectan la visibilidad en las ciudades, aumentan la corrosión en los materiales y producen irritaciones en las vías respiratorias, fenómeno conocido como “smog fotoquímico”. Una de las tecnologías utilizadas para la degradación de VOCs es la Fotocatálisis Heterogénea (FH). El uso de esta técnica requiere la presencia de un semiconductor ( $TiO_2$ ), buena distribución de la luz ultravioleta (UV) y gran área de contacto entre el contaminante, los fotones y el semiconductor.

Obtener fotocatalizadores a partir de la impregnación del  $TiO_2$  sobre esferas de vidrio por el método del agente ligante para la fotodegradación en fase gas de metanol.

**Materiales y métodos.** En este trabajo se soportó  $TiO_2$  sobre esferas de vidrio pretratadas con HF, utilizando el método del Agente Ligante. Los recubrimientos obtenidos fueron caracterizados por SEM, EDS, área BET, espectrometría UV y actividad fotocatalítica mediante GC.



**Resultados.** Los ensayos fotocatalíticos fueron realizados con concentraciones entre 500 y 1500 ppm de metanol en un flujo de 70 sccm en fase gas, obteniéndose porcentajes de fotodegradación y mineralización de 99.66 % y 91.99 % respectivamente, bajo una radiación de 20,30 W/m<sup>2</sup>.

**Conclusiones.** Los Fotocatalizadores obtenidos tienen un buen desempeño en la fotodegradación del metanol en fase gaseosa.

**Palabras clave:** Fotodegradación,  $TiO_2$ , Agente ligante, Fase gas, Metanol, Esferas de vidrio.



## **GAS PHASE REMOVAL OF METHANOL USING PHOTOCATALYSTS ACHIEVED BY THE LINKING AGENT METHOD.**

### ***Abstract***

*Volatile Organic Compounds (VOCs) produce harmful effects on health, damage crops and are directly involved in the formation of acid rain; are able to produce photochemical oxidants by reactions with nitrogen oxides in the presence of sunlight, involving increases in tropospheric ozone concentrations, which affect visibility in cities, increase corrosion in materials and produce irritations in the respiratory tract, phenomenon known as “photochemical smog”. One of the technologies used for the degradation of VOCs is Heterogeneous Photocatalysis (HP). The use of this technique requires the presence of a semiconductor ( $TiO_2$ ), good distribution of ultraviolet (UV) light and a large contact area between the pollutant, the photons and the semiconductor.*

*Obtain photocatalysts from the impregnation of  $TiO_2$  on glass spheres by the binder method for photodegradation in methanol gas phase.*

**Materials and methods.** *In this work,  $TiO_2$  was supported on glass spheres pretreated with HF, using the Binding Agent method. The coatings obtained were characterized by SEM, EDS, BET area, UV spectrometry and photocatalytic activity by GC.*

*The photocatalytic tests were carried out with concentrations between 500 and 1500 ppmv of methanol in a flow of 70 sccm in gas phase, obtaining percentages of photodegradation and mineralization of 99.66% and 91.99% respectively, under a radiation of 20.30 W / m<sup>2</sup>.*

**Conclusions.** *The Photocatalysts obtained have a good performance in methane photodegradation in gas phase.*

**Keywords:** *Photodegradation,  $TiO_2$ , Linking agent, Gas phase, Methanol, Glass spheres.*

## INTRODUCCIÓN

Los avances tecnológicos evidenciados en las últimas décadas han generado una variedad de compuestos gaseosos, que son descargados directamente a la atmósfera produciendo algunos de ellos efectos nocivos sobre el medio ambiente y la salud de las comunidades. La adopción de políticas ambientales más claras y severas, han hecho que en los procesos industriales se implementen sistemas de producción más limpios, con el fin de alcanzar una disminución considerable de estas emisiones contaminantes (De Never 1998). Dentro de la gran variedad de estas sustancias contaminantes que diariamente se descargan a la atmósfera, se encuentran los compuestos orgánicos volátiles (VOCs), los bifenilos policlorados (PCBs), las dioxinas y furanos (PCDD y PCDF), los óxidos de nitrógeno, los óxidos de azufre, materiales particulados, entre otros (Fielder, Hutzinger & Timms 1990).

Los Compuestos orgánicos volátiles (VOCs) son líquidos orgánicos cuyas presiones de vapor a temperatura ambiente son mayores de 0,14 mmHg y sus puntos de ebullición a condiciones atmosféricas son hasta 260°C aproximadamente; la mayor parte de ellos contienen menos de 12 átomos de carbono y son ampliamente utilizados en la industria como combustibles líquidos, tales como Metanol, Gasolina, Diesel y Turbosina, entre otros (De Never 1998), son considerados junto con los NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> y material particulado como los contaminantes antropogénicos más importantes generados en las zonas urbanas e industriales.

Sus emisiones contribuyen a la formación de smog, el ozono urbano, malos olores, agotamiento del ozono estratosférico y el efecto invernadero (Ávila, Bahamonde, Blanco, Sánchez, Cardona, & Romero 1998). Específicamente el metanol es un VOC que se obtiene por destilación destructiva de madera a altas temperaturas

(proceso Kraft), es utilizado industrialmente como disolvente en la síntesis de fármacos, pinturas, plásticos y como materia prima en la obtención de formaldehído, metil-ter- butil éter, ésteres metílicos de ácidos orgánicos e inorgánicos, asimismo, se usa como un anticongelante en radiadores automovilísticos, en gasolinas y diesel. Se emplea en la extracción de aceites de animales y vegetales, en la desnaturalización del etanol, como agente suavizante de plásticos de piroxilina y otros polímeros. Se estima que su producción global es alrededor de 26 Mton/año (Araña Rodríguez, Garriga, González, Herrera &Pérez 2004).

Engeneral existentresformas pararemoover contaminantes atmosféricos. i) Retención adsorción) sobre un agente externo, ii) uso de agentes físicos de destrucción química y iii) técnicas que se basan en el aprovechamiento de la capacidad de los contaminantes orgánicos para reaccionar con otras sustancias (De la Fuente & Gutiérrez 1998; Kaneko & Okura 2002; Rubiano & Laguna 2004); entre estas, la fotocatalisis heterogénea en fase gaseosa ha sido en los últimos 40 años, ampliamente investigada y aplicada para el tratamiento de aire contaminado de diferentes fuentes (Blesa 2004; Kaneko & Okura 2002); proceso basado en mecanismos capaces de producir cambios fundamentales en la estructura química de los contaminantes; involucrando la generación y uso de especies transitorias de alto poder oxidante, principalmente el radical hidroxilo ( $\text{OH}\cdot$ ) (Blesa 2004).

La Fotocatálisis Heterogénea (FH) es un Proceso Avanzado de Oxidación (PAOs) que ha mostrado efectividad en la destrucción de una gran variedad de sustancias; en fase gaseosa presenta usos potenciales en la remoción de VOCs en corrientes de aire. La FH consiste en la irradiación de la superficie de un fotocatalizador para generar especies altamente oxidantes que contribuyen a la degradación y mineralización de los contaminantes presentes en un determinado efluente gaseoso. Este proceso se lleva a cabo en un fotorreactor, dispositivo en el que la corriente contaminada a tratar

se pone en contacto con el fotocatalizador y con la fuente de luz, para iniciar así las reacciones de degradación y destrucción de las especies contaminantes. (Blesa 2004; De la Fuente & Gutiérrez 1998). En este trabajo se desarrolló un sistema de remoción de contaminantes en fase gas empleando Fotocatálisis Heterogénea, soportando  $TiO_2$  sobre esferas de vidrio por el método del Agente Ligante, dispuestas en un fotorreactor de borosilicato e irradiadas con luz UV.



INSTITUCIÓN UNIVERSITARIA  
COLEGIO MAYOR  
DE ANTIOQUIA



Alcaldía de Medellín  
**Cuenta con vos**  
SAPIENCIA  
Agencia de Educación Superior de Medellín



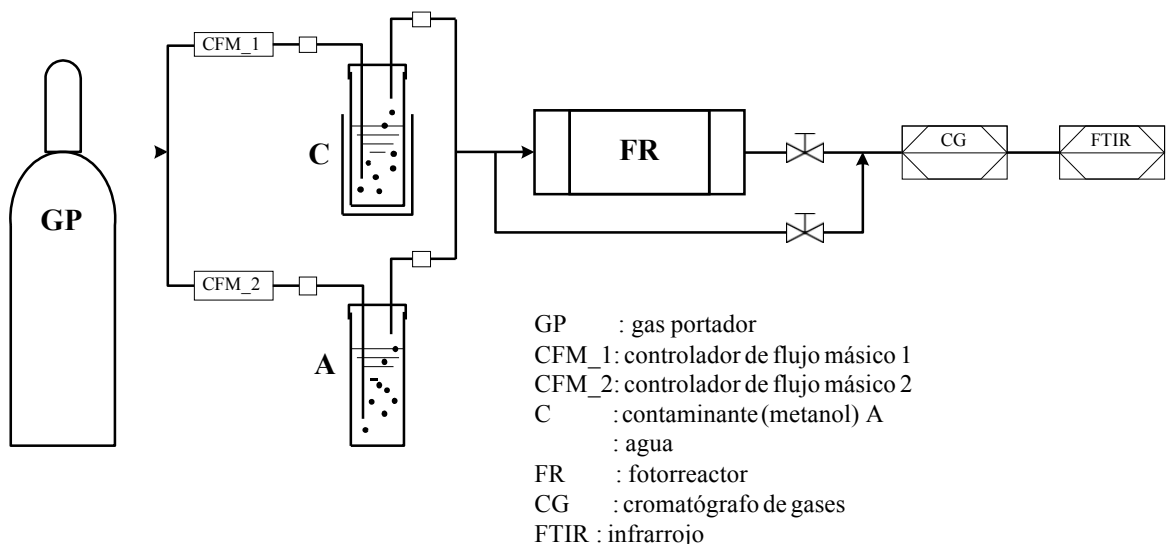
## MATERIALES Y MÉTODOS

**Pretratamiento.** Con el fin de mejorar la adherencia del  $TiO_2$  sobre el soporte (esferas de vidrio de 3 mm) se llevó a cabo un pretratamiento con HF, debido al ataque que pueden sufrir los materiales que contienen silicio al exponerse a este ácido (Ullmann's 2002), el cual consistió en sumergirlas en HF al 40% (Merck) durante 6 horas, posteriormente se lavaron y secaron en un horno convectivo convencional (Yamato DX 600).

**Impregnación.** La impregnación del  $TiO_2$  (Degussa P-25) sobre el soporte se realizó por el método del Agente Ligante (Muradov & Melbourne 1993), en el cual se utilizó diclorometano (Mallinckrodt 99.9%) como solvente y silicona líquida (Merletto®) como agente ligante. Las cantidades usadas de cada reactivo fueron entre 1,2 y 2,4 % de silicona y 0,30 y 0,80 % para el  $TiO_2$ , completando así 9 impregnaciones diferentes. Los reactivos de partida se mezclaron junto con las esferas pretratadas durante 6 horas en un agitador orbital Vibrax VXR Basic (IKA®) a una velocidad de 300 rpm, seguidamente las esferas impregnadas se secaron a 100°C durante 4 horas. Las características morfológicas de las películas impregnadas se analizaron mediante la técnica Microscopía Electrónica de Barrido, SEM (JEOL JSM 5910V), la composición química de las capas impregnadas se determinó con la técnica de Espectroscopia de Energía Dispersiva EDS (Oxford), la cantidad de  $TiO_2$  soportado se encontró mediante un análisis por Espectroscopia UV-Visible (Spectronic 20, Bausch & Lomb), además, se determinó el área superficial específica de los materiales obtenidos por el método de área BET (Micromeritics Tristar 3000) y La actividad catalítica de las películas soportadas se evaluó midiendo su capacidad para fotodegradar metanol en fase gas a una concentración de 200 ppmv en un sistema a escala de laboratorio.



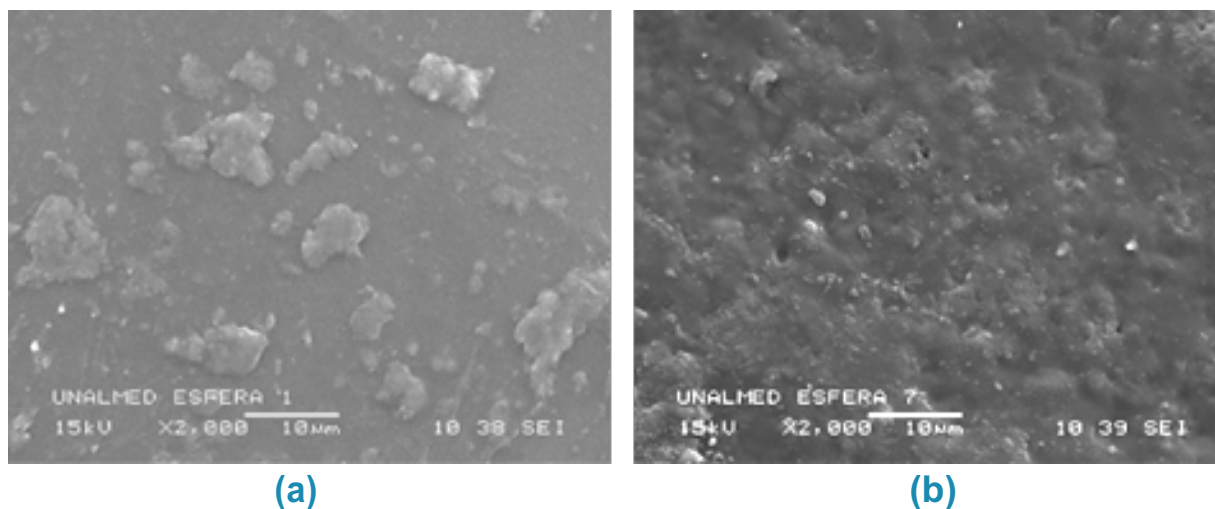
**Sistema de fotorreacción.** El fotocatalizador (esferas impregnadas con  $TiO_2$ ) se dispuso en un fotorreactor cilíndrico en vidrio de borosilicato con diámetro externo de 10 cm, diámetro interno de 9 cm y longitud de 8.8 cm, para mejorar la distribución de los gases a la entrada del fotorreactor se colocó fibra de vidrio. El metanol (Merck), se encontraba en un baño frío a una temperatura de  $0^{\circ}C$ , el cual fue arrastrado por una corriente de aire sintético (80 %  $N_2$ , 20 %  $O_2$ ) obteniéndose concentraciones entre 500 y 1500 ppmv en un flujo de 70 sccm para evaluar el efecto de la concentración del contaminante en el proceso degradativo y para ver el comportamiento del sistema variando la cantidad de catalizador, se varió la cantidad de este. La iluminación del fotorreactor se realizó por 3 lámparas BLB a 360 nm obteniéndose una potencia neta de  $20,30 W/m^2$  en el lugar de reacción. Los gases de entrada y salida del fotorreactor se analizaron con un Cromatógrafo de Gases con detector de conductividad Térmica (GC-TCD) acoplado a un espectrofotómetro infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), adicionalmente se midió la cantidad de  $CO_2$  en la corriente de salida por mediciones directas. En la Figura 1 se muestra un esquema del sistema de fotorreacción.



*Figura 1. Diagrama del sistema de fotorreacción*

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Morfología de las películas obtenidas.** En las esferas impregnadas con la menor cantidad de  $TiO_2$  y silicona se tiene una disposición del  $TiO_2$  mas granulada y expuesta a la superficie, en las muestras intermedias, vemos una tendencia según lo esperado, donde a medida que aumenta la cantidad de silicona aumenta la cantidad de titanio impregnado. En las esferas impregnadas con la mayor cantidad de  $TiO_2$  y de silicona, la silicona usada como agente ligante embebe las partículas de  $TiO_2$ , generando una capa con alta cantidad de titanio, pero de tamaños de grano expuestos muy pequeños (Figura 2).



*Figura 2. Esferas impregnadas (a) menor cantidad de  $TiO_2$  y silicona. (b) mayor cantidad de  $TiO_2$  y silicona.*

**Composición de las películas obtenidas.** El método analítico para determinación de la cantidad de  $TiO_2$  en las películas soportadas está basado en el desprendimiento del  $TiO_2$  presente en el soporte, la posterior formación de un complejo coloreado de titanio y la determinación de la cantidad de  $TiO_2$  por Espectroscopia UV-Visible (Chun, Wang & Tang 2001).



**Pruebas de actividad catalítica.** Las pruebas de actividad catalítica se realizaron a una concentración de 210 ppmv y con una cantidad de 25 g de esferas impregnadas, los resultados obtenidos en las pruebas de actividad catalítica para cada impregnación de las esferas se muestran en la Tabla 1.

*Tabla 1. Pruebas de actividad catalítica.*

Experimento	Diseño de experimentos		Degradación (%)
	% TiO <sub>2</sub>	% Silicona	
1	0,30	1,20	8,6434
2		1,80	5,6849
3		2,40	6,4245
4	0,50	1,20	5,2525
5		1,80	22,4369
6		2,40	22,5859
7	0,80	1,20	11,6278
8		1,80	20,2713
9		2,40	12,7004

De acuerdo a los resultados obtenidos se observa que la impregnación que mostró mayor actividad catalítica es la correspondiente al experimento 6, obteniendo un porcentaje de degradación del 22,59%, por lo tanto, el material de empaque para el fotorreactor estará comprendido por esferas impregnadas con 0,5 % de  $TiO_2$  y 2,4 % de silicona.



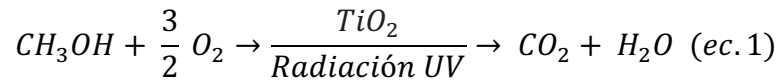
**Degradación de metanol.** Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2; en donde se aprecia que las mejores condiciones de fotodegradación corresponden a las del experimento 6, lo que indica que al combinar el menor flujo de contaminante con la cantidad intermedia de catalizador se logra el mayor porcentaje de degradación de metanol; por el contrario el experimento 1 en el que se analiza la mayor concentración de contaminante con el 100% del empaque se observa la menor degradación. Se esperaría que el mayor porcentaje de degradación se obtuviera con el 100% del catalizador y el menor flujo del contaminante, pero se obtuvo con un 66 % del catalizador, esto se debe que con una cantidad intermedia de fotocatalizador se mejora la iluminación en la parte superior en el espacio faltante del relleno e ilumina mejor parte del centro del relleno fotoactivo en el fotorreactor que es la parte donde llega menos luz; sin embargo, se alcanza una menor mineralización y mayor formación de subproductos debido a que el tiempo de residencia disminuye

*Tabla 2. Resultados pruebas de fotodegradación.*

EExp.	Cantidad de esferas impregnadas (g)	Cantidad de TiO2 (gr)	Concentración de metanol (ppmv)	% Degradación
1			1500	36,55
2	710	0,6958	1000	56,43
3			500	92,78
4			1500	62,30
5	473	0,4592	1000	82,83
6			500	99,66
7			1500	53,12
8	237	0,2296	1000	73,00
9			500	99,17



**Mineralización de Metanol.** La mineralización de metanol para este sistema de fotorreacción está dada por la siguiente reacción global:



Con los datos de  $CO_2$  registrados por el medidor (Telaire 7001) y la relación estequiométrica entre el metanol y el  $CO_2$  se obtuvo la cantidad de metanol transformada a  $CO_2$  se calculó el porcentaje de mineralización. En la Figura 3 se reportan los porcentajes de degradación y de mineralización calculados, el porcentaje de mineralización más alto (91,99 %) se alcanza en el experimento 3 (Tabla 2), con una concentración de metanol de 500 ppmv y el 100 % del catalizador, además, se puede apreciar que este porcentaje aumenta cuando aumenta la cantidad de catalizador y disminuye la concentración de entrada del contaminante al sistema, junto con lo anterior, calculamos la relación entre la mineralización y la degradación para determinar la mejor disposición del sistema de reacción (Tabla 3)

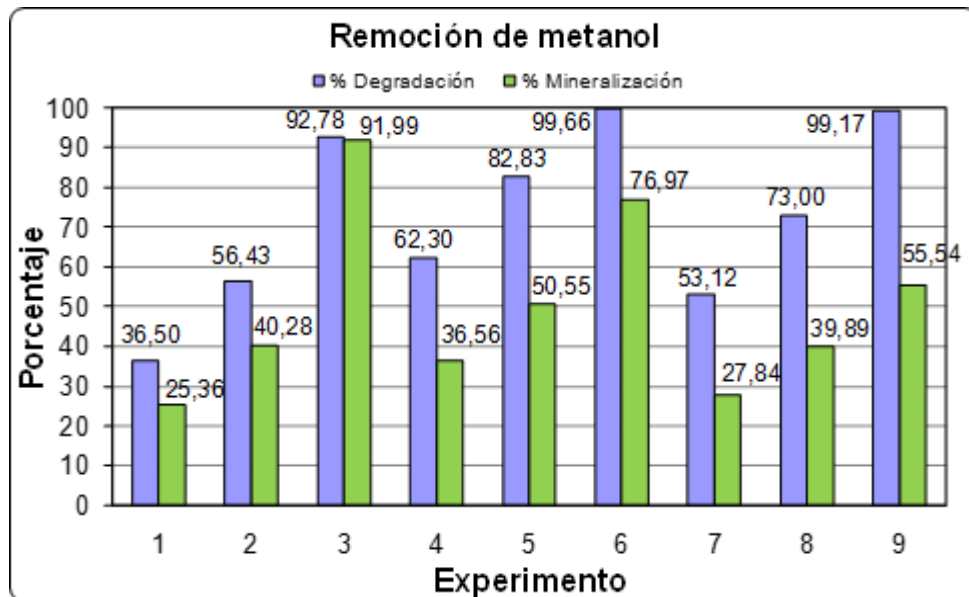


Figura 3. Remoción de metanol.

Tabla 3. Resultados de mineralización

Exp.	% Degradación	% Mineralización	R = (%M/%D)*100
1	36,55	25,36	69,48
2	56,43	40,28	71,38
3	92,78	91,99	99,15
4	62,30	36,56	58,68
5	82,83	50,55	61,03
6	99,66	76,97	77,23
7	53,12	27,84	52,41
8	73,00	39,89	54,64
9	99,17	55,54	56,00

R: Relación porcentual entre el % Mineralización y % Degradación

Aunque la mayor degradación se logra con el 66% del catalizador y el menor flujo, la relación entre degradación y mineralización (R) muestra que las mejores condiciones de remoción son con el 100% catalizador, y el menor flujo de contaminante, ya que el objetivo de la degradación es llevar el contaminante hasta su mineralización completa. Estos resultados reflejan la importancia de una mayor cantidad de catalizador en el fotorreactor que implica un mayor contacto de este con el contaminante, logrando mayor intercambio de electrones, propiciando así el mayor efecto de remoción mostrado en los resultados obtenidos incluyendo la relación R.

**Subproductos.** En el seguimiento de la fotodegradación del metanol, se detectaron la formación de varios subproductos. El  $CO_2$  no se pudo medir por cromatografía porque el tiempo de retención de este compuesto es igual al del aire, por lo tanto su detección se realizó utilizando un medidor (Telaire 7001) que reporta su concentración en ppm y análisis FTIR de los gases de salida del sistema de reacción, los datos obtenidos muestran la tendencia típica en estos procesos que consiste en aumentar hasta alcanzar su estabilidad en el tiempo, junto con este se detecta por cromatografía agua, que proviene de la mineralización (Blesa 2004), además, entre los subproductos formados se identificó el metanoato de metilo, tanto por cromatografía, como por análisis FTIR para el cual se comprobaron bandas características de este, como la correspondiente al enlace C-O-C del metanoato con una señal alrededor de 1250  $cm^{-1}$  y 1750  $cm^{-1}$  del grupo funcional carbonilo C=O entre otras (Figura 4)

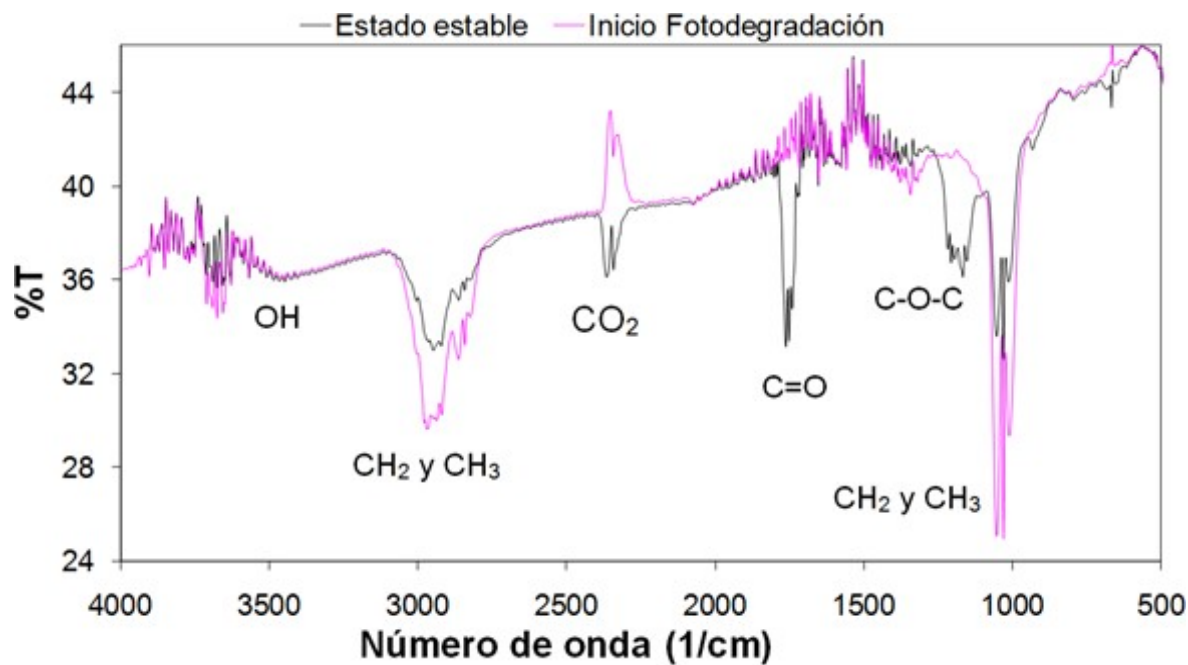


Figura 4. Espectro IR del Metanol y los subproductos

## CONCLUSIONES

El pretratamiento de los soportes es una parte fundamental para el proceso de impregnación, ya que permite una buena adecuación del soporte y contribuye a una mejor adherencia del  $TiO_2$  debido al aumento de la rugosidad y área superficial del mismo.

El método del agente ligante es sencillo y es eficiente para la impregnación de polvos de  $TiO_2$  prefabricado sobre el material vítreo pretratado debido a que se obtienen recubrimientos uniformes y mecánicamente estables. Tanto el material soporte, como el agente ligante son económicos y de fácil adquisición, lo que lo convierte en un método de bajo costo de soporte de materiales semiconductores.



Con los datos obtenidos en la remoción de metanol puede concluirse que el mejor resultado para la fotodegradación de metanol se logró con el experimento el 3, ya que se obtiene un porcentaje de degradación de 92,78 % y un porcentaje de mineralización de 91,99%, obteniendo así una relación entre degradación y mineralización del 99,15%, mientras que en el experimento 6 donde se obtuvo le mayor degradación 99.66 % el valor de R fue 76.97 %, mostrando que las mejores condiciones de remoción son con el 100% catalizador, y el menor flujo de contaminante, ya que el objetivo de la degradación es llevar el contaminante hasta minerales

## REFERENCIAS

Araña J., Rodríguez J., Garriga C., González J., Herrera J., Pérez J., 2004. FTIR study of gas – phase alcohols photocatalytic degradation with TiO<sub>2</sub> and AC-TiO<sub>2</sub>. Applied Catalysis B: Environmental 53, 221-232.

Avila, P., Bahamonde, A., Blanco, J., Sánchez, B., Cardona, A.I., Romero, M., 1998. Gas-phase photo-assisted mineralization of volatile organic compounds by monolithic titania catalysts. Applied Catalysis B: Environmental 17, 75-88.

Blesa, M., 2004. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, CYTED, Ciemat.

Chun H., Wang Y., Tang H., 2001. Preparation and characterization of surface bond conjugated TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> and Photocatalysis for azo dyes. Applied Catalysis B: environmental 30, 277-285.

De La Fuente, D., Gutiérrez, F., 1998. Optimización de sistemas de destrucción de VOC's: programa de cálculo de sistemas de incineración. Ingeniería Química. Abril, 151–158.

De Never, N., 1998. Ingeniería de Control de la Contaminación del Aire. McGraw Hill, México.

Fielder, H. Hutzinger, O. Timms, C. 1990. Dioxins: Sources of environmental load and human exposure, Toxicological and Environmental Chemical, 1990, 29, 3, 157 – 234.

Kaneko, M., Okura, I., 2002. Photocatalysis: Science and Technology; Biological And Medical Physics Series. Springer, Japón.

Muradov, N.Z., Melbourne y FLA., 1993. Methods for immobilizing semiconductors and noble metals on solid surfaces. United States Patent 5,246,737. September 21.

Rubiano, C., Laguna, W., 2004. Estudio sobre las posibilidades de aplicación de la fotocatalisis heterogénea a los procesos de remoción de fenoles en medio acuoso. Trabajo dirigido de grado. Wa: Universidad Nacional de Colombia, Medellín.

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2002. Sixth Edition, CD-ROM