

DEGRADACIÓN SOLAR DE AGUA CONTAMINADA CON 1,1,1,2-TETRACLOROETANO USANDO TiO_2 EN SUSPENSION, MEDIANTE UN FOTOREACTOR DE PLACA PLANAROQUE RIGGIO, HECTOR E. MARTINEZ, JOSE F. ESPINOZA, ANGELICA BOUCIGUEZ
INENCO - UNSa - CONICET

Bs. As. 177, 4400 Salta - Tel. 54-87-255423/424 - FAX 54-87-255489/311611-E-mail riggio@unsa.edu.ar

RESUMEN

En este trabajo se muestra como degradar el 1,1,1,2-tetracloroetano utilizando como catalizador TiO_2 , el cual fué activado por medio de radiación solar en la banda UV (principalmente en $\lambda = 360$ nm). Para ello se utilizó un reactor plano rectangular de fibra de vidrio, por el que se hizo circular agua, con dióxido de titanio en suspensión, contaminada con el derivado clorado a degradar. Se tomaron sucesivas muestras a lo largo del tiempo total de la experiencia (540 minutos), a intervalos de 90 minutos, analizándose la concentración del contaminante en cada una de ellas por medio de un cromatografo de gas, para obtener la variación de concentración a través del tiempo.

INTRODUCCION

La presencia de derivados órganoclorados en agua para consumo, provenientes en su mayoría del uso indiscriminado de solventes clorados, afecta la salud, por lo que el estudio del proceso de su degradación es de suma importancia (Pruden, A. and Ollins, D. 1983). En este trabajo se estudia la degradación por métodos fotoquímicos del 1,1,1,2-tetracloroetano utilizando la combinación UV - TiO_2 , para llevarlo hasta ión cloruro y dióxido de carbono.

Existen en la literatura trabajos relativos a la degradación de contaminantes a escala de laboratorio con luz UV artificial (Klausner, J. *et al.* 1994), pero son escasos los relacionados con el aprovechamiento de la radiación UV proveniente del sol (Wyness, P. *et al.* 1994). Dentro del espectro correspondiente al UV, la longitud de onda de 360 nm (que representa aproximadamente el 2% de la radiación solar total) es la que activa el catalizador con lo que se produce la degradación del contaminante. La fotodegradación de contaminantes clorados y en general los procesos fotoquímicos catalizados por medio de semiconductores, presentan un interés potencial en la descontaminación de agua.

El objeto de este trabajo es el de investigar la degradación de un componente clorado, en una dispersión acuosa de un semiconductor bajo el efecto de la luz solar. En las secciones que siguen se describe el dispositivo experimental utilizado, la experiencia en sí, los resultados obtenidos y se presenta un análisis crítico de los mismos.

DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

El dispositivo experimental, construido especialmente, se muestra en la figura 1 y consta de tres partes: un depósito de material plástico con una capacidad de unos 100 litros, un sistema de bombeo constituido por una bomba con capacidad de 3000 litros/hora y un fotoreactor donde se produce la reacción catalítica. Este consiste en una placa plana de fibra de vidrio que contiene una lámina de vidrio, soportada sobre tergopol, sobre la que se desliza la suspensión líquida. Las cañerías de alimentación, circulación y desagote son de PVC. El mismo se encuentra ubicado en la terraza del edificio de la UNSa., donde también se mide la radiación solar sobre superficie total y UV- (Muradov, N. 1994).

El caudal de entrada a la placa es controlado por medio de una válvula aguja, cuyo objetivo es lograr sobre ella, un flujo laminar conveniente para conseguir un tiempo de residencia adecuado de la suspensión. Antes de la válvula hay un by-pass que obliga a que la solución recircule al depósito en forma turbulenta para mantener el catalizador en suspensión.

El área efectiva de la placa es de 1.8 m² y tiene en su base dos tornillos sinfin, que permiten nivelarla y dar una pendiente óptima de escurrimiento de la suspensión y un adecuado espesor del film (10° y 0.8 mm respectivamente). La parte inferior de la placa tiene un colector que desagota en un depósito de material plástico, donde se encuentra la suspensión de agua, catalizador y contaminante que recircula por la placa (Pelizzetti, E. and Schiavello, M. 1991).

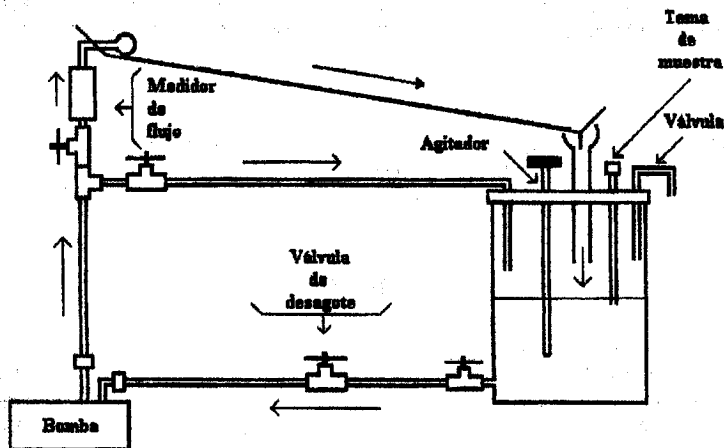


Fig. 1: Esquema del dispositivo experimental utilizado.

LA EXPERIENCIA EN SI

Se parte de una muestra comercial de 1,1,1,2- tetracloroetano, la que fue disuelta en n-hexano y a la solución obtenida se le añade el catalizador en cantidad tal que en el depósito esté el contaminante en aproximadamente 0.5 g/L y el catalizador en 0.2 g/L. Una vez puesta en marcha la bomba, se añade al depósito la suspensión obtenida del contaminante y catalizador, acidificándose la misma hasta un pH = 5. Como catalizador se utiliza dióxido de titanio (variedad anatasa) "Alfa Aesar - Johnson Matthey-USA", de área superficial determinada por BET=15 m²/g. Tomada la primera muestra se observa que el derivado clorado está en una proporción de 0.487 g/L que corresponde a una concentración de 2.9 mmol/L.

La experiencia se lleva a cabo en un día completamente despejado entre las 9 y las 18 hs., durante ese tiempo se mide la intensidad de energía solar especialmente en la banda de $\lambda = 360$ nm, utilizando un espectro radiómetro portátil Li - Cor -1800, registrándose en promedio un valor de $1.9 \cdot 10^3$ W/m² nm. Cada 90 minutos se toman muestras que luego son centrifugadas para separar el dióxido de titanio del líquido sobrenadante extrayendo del líquido residual el contaminante con n-hexano.

Para analizar las muestras se utiliza un cromatógrafo de gas marca Hewlett - Packard 5890 - serie II, equipado con un detector de captura electrónica y con una columna HP1 (d = 0.32 mm, l = 30 m, e = 0.25 μ m). Las condiciones experimentales son: temperatura del horno 200 °C, temperatura del inyector 240 °C, temperatura del detector 300 °C. El gas carrier es hidrógeno (30 mL/min) y se utiliza nitrógeno como gas auxiliar. Los datos se obtienen por medio de un integrador HP 3395.

RESULTADOS OBTENIDOS

Este tipo de reacciones sigue una cinética de primer orden que se expresa según la ecuación:

$$v = - \frac{d[A]}{dt} = k [A]$$

siendo:

- v = velocidad de degradación del contaminante en milimoles/litro-minutos
- [A] = concentración del contaminante en milimoles/litro
- k = constante específica en minutos⁻¹

En la figura 2 se presentan los resultados del análisis de las distintas muestras, donde puede verse la degradación del contaminante a lo largo del tiempo.

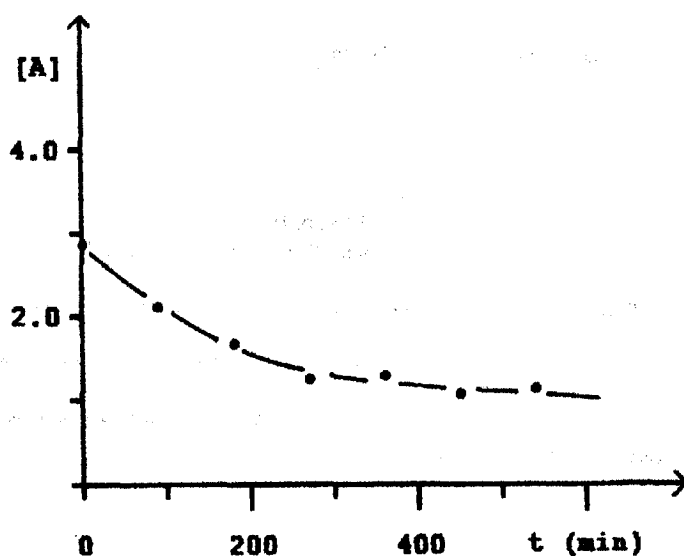


Figura 2: Concentración del contaminante a lo largo del tiempo.

La gráfica se ajusta por medio de una regresión de orden cuatro y con los valores obtenidos se calcula la constante de velocidad específica según:

$$k = \frac{2,303}{t} \log \frac{[A]_0}{[A]_t}$$

siendo:

$[A]_0$ = concentración inicial del contaminante en milimoles/litro
 $[A]_t$ = concentración final del contaminante en milimoles/litro
 t = tiempo transcurrido en minutos

Para este caso la constante de velocidad específica arroja un valor de $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

El tiempo de semidescomposición de la muestra se calcula mediante:

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k}$$

resultando ser de 406,3 min.

ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

El 1,1,1,2-tetracloroetano, isómero asimétrico del 1,1,2,2-tetracloroetano, es líquido a temperatura ambiente, estable y no corrosivo, pero muy tóxico, por lo cual, por encima de su tolerancia, puede provocar polineuritis e insuficiencias hepáticas crónicas. De acuerdo a los resultados obtenidos se observa, que mediante la fotocatalisis con TiO_2 es posible degradar dicho contaminante, desde una concentración de 2,97 mmol/litro hasta una concentración de 0,97 mmol/litro, en el lapso de 630 minutos, o sea disminuirla en 2/3 del valor inicial.

De todo lo expuesto, puede verse que mediante este proceso, es posible degradar el contaminante en forma sencilla en un tiempo

relativamente corto, por lo que resulta de interés su estudio y aplicación.

Los próximos pasos del proyecto consistirán en usar otros contaminantes clorados y comparar los resultados obtenidos, utilizar TiO_2 de mayor área específica, para aumentar su eficiencia catalítica, recubrir la placa de vidrio con un material poroso a fin de provocar el depósito del catalizador en el mismo (lecho fijo) y buscar de aumentar así la eficiencia del reactor.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al INENCO - CONICET - UNSa, por la financiación recibida.

REFERENCIAS

- Klausner, J. *et al.* (1994) On the Accurate Determination of Reaction Rate Constants in Batch - Type Solar Photocatalytic Oxidation Facilities. *Journal of Solar Energy Engineering*. Vol. 116 pp. 19 - 24.
- Muradov, N. (1994) Solar Detoxification of Nitroglycerine Contaminated Water Using Immobilized Titania. *Solar Energy*. Vol. 52 pp.283 - 288.
- Pelizzetti, E. and Schiavello, M. (1991) Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy. *Kluwer Academic Publishers*. pp. 593 - 622.
- Pruden, A. and Ollis, D. (1983) Photoassisted Heterogeneous Catalysis. The Degradation of Trichloroethylene in Water. *Journal Catalaloge*. pp. 82 - 404
- Wyness, P. *et al.* (1994) Performance of Nonconcentrating Solar Photocatalytic Oxidation Reactors, Part I: Flat Plate Configuration. *Journal of Solar Energy Engineering*. Vol. 116 pp. 2 - 8.