

COMUNICACIÓN TÉCNICA

Desarrollo de un nuevo sistema de eliminación de compuestos tóxicos y corrosivos en aire generados en depuradoras de aguas residuales

Autor: Benigno Sánchez Cabrero

Institución: Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT) E-mail: benigno.sanchez@ciemat.es

Otros autores: Pedro Ávila García (ICP-CSIC); Alicia Amparo Durán Carrera (ICV-CSIC); Mª Luisa Rojas Cervantes (UNED); Raquel Portela Rodríguez (CIEMAT); Raquel Díaz Franco (CIEMAT); Juan Coronado Carneiro (CIEMAT); Silvia Suarez Gil (CIEMAT); Miguel Ángel Bañares Gonzáles (ICP-CSIC); Soren B. Rasmussen (ICP-CSIC); Noemi Arconada Gómez-Jareno (ICV-CSIC); Jadra Mosa Ruiz (ICV-CSIC); Mª Yolanda Castro Martín (ICV-CSIC); Rosa Mª Martín Aranda (UNED); Antonio José López Peinado (UNED); Mª Cristina Canela Gazotti (UENF-Brasil); A. Moura Stumbo (UENF-Brasil); Marc A. Anderson (UW-USA); I. Tejedor (UW-USA) y Francisco Javier Gil Llambías (USACH-Chile)



RESUMEN:

En este proyecto se propone el desarrollo de un nuevo sistema de tratamiento de compuestos tóxicos y corrosivos en aire: H2S, mercaptanos, etc., emitidos al aire en plantas de tratamiento de aguas residuales y responsables tanto de los daños por corrosión en las instalaciones de la planta como de los malos olores que provocan una baja aceptación social de este tipo de instalaciones. Las actividades que actualmente se encuentran en fase de experimentación son las siguientes: - Desarrollo un sistema de tratamiento fotocatalítico activado por radiación solar o lámparas UVA que muestre su operatividad trabajando en condiciones reales de proceso. - Desarrollo de un sistema de tratamiento mediante adsorción que permita retener y/o tratar los mismos caudales en las mismas condiciones de proceso. - A partir de ambos sistemas y, en función de los resultados, desarrollar un nuevo sistema mixto fotocatálisis-adsorción, que permita potenciar la actividad que ambos presentan por separado. Con la consecución de estos objetivos, se pretende reducir drásticamente el volumen de otros compuestos utilizados sacrificialmente para el control de estas emisiones, obtener una tecnología de tratamiento ambientalmente más correcta y, ofrecer un ambiente más seguro, tanto para la salud de los trabajadores de la planta como para el entorno que la rodea.



ÍNDICE

Introducción	4
1.1. Emisiones en EDARs	5
1.2. Fotocatálisis para el tratamiento de aire	5
1.3. Adsorbentes para tratamiento de aire	7
Actividades contempladas en el Programa	8
2.1. Evaluación de concentraciones de gases en EDAR	8
2.2. Selección, preparación, caracterización y evaluación de materiales adsor	bentes
	10
2.3. Selección de materiales y preparación, caracterización y evaluación de	
fotocatalizadores	12
2.3.1. Selección de soportes para el TiO_2	13
2.3.2. Síntesis y deposición de TiO ₂ cristalino	13
Resultados significativos a escala laboratorio	16
3.1. Adsorción	16
3.2. Fotocatálisis	19
3.2.1. Actividad de los fotocatalizadores	19
3.2.2. Barrera de SiO ₂	21
3.2.3. Desactivación y regeneración	21
Resultados a escala piloto	23
4.1. Adsorción	23
4.2. Fotocatálisis	24
Bibliografía	26
	 Introducción 1.1. Emisiones en EDARs 1.2. Fotocatálisis para el tratamiento de aire 1.3. Adsorbentes para tratamiento de aire Actividades contempladas en el Programa 2.1. Evaluación de concentraciones de gases en EDAR 2.2. Selección, preparación, caracterización y evaluación de materiales adsor 2.3. Selección de materiales y preparación, caracterización y evaluación de fotocatalizadores 2.3.1. Selección de soportes para el TiO₂ 2.3.2. Síntesis y deposición de TiO₂ cristalino Resultados significativos a escala laboratorio 3.1. Adsorción 3.2. Fotocatálisis 3.2.1. Actividad de los fotocatalizadores 3.2.2. Barrera de SiO₂ 3.2.3. Desactivación y regeneración Resultados a escala piloto 4.1. Adsorción 4.2. Fotocatálisis



1. INTRODUCCIÓN

Desde el mundo académico y tecnológico se están realizando importantes esfuerzos para desarrollar metodologías que conduzcan a la reducción de la contaminación en agua, aire y suelo, mediante procedimientos económicos y del menor impacto ambiental posible. Se persigue tanto la mejora de las tecnologías existentes, por ejemplo la búsqueda de adsorbentes más eficientes y fáciles de regenerar, como el desarrollo de técnicas atractivas y prometedoras, como la oxidación fotocatalítica heterogénea mediante la activación de un catalizador como es el dióxido de titanio (TiO₂). Una de las potenciales aplicaciones de ambas tecnologías es la eliminación de compuestos corrosivos y tóxicos causantes de malos olores que generalmente contienen N o S. Este tipo de compuestos son generados en múltiples instalaciones industriales, entre ellas, las instalaciones de tratamiento de aguas residuales donde pueden constituir un serio problema por su característico mal olor, su corrosividad, toxicidad y proximidad a zonas habitadas.

En este marco, surge el Programa DETOX- H_2S , apoyado por la Comunidad de Madrid en su IV PRICIT, (Ref. S-0505/AMB/0406), cuyo objetivo final es el desarrollo de un nuevo sistema de tratamiento para eliminar compuestos tóxicos y corrosivos como el sulfuro de hidrógeno (H_2S), mercaptanos, etc., generados y emitidos al aire, entre otras, por las plantas de tratamiento de aguas residuales. En dicho Programa, se propone evaluar las posibilidades del uso combinado de la adsorción selectiva y la fotocatálisis heterogénea y desarrollar un sistema integrado que permita realizar ensayos de demostración en condiciones reales. Las actividades que comprende se resumen en:

- Desarrollar un sistema de tratamiento fotocatalítico activado por radiación solar o lámparas UVA que demuestre su operatividad trabajando en condiciones reales de proceso.
- Desarrollar un sistema de tratamiento mediante adsorción que permita retener y/o tratar los mismos caudales en las mismas condiciones de proceso.
- A partir de ambos sistemas y, en función de los resultados, desarrollar un nuevo sistema mixto fotocatálisis-adsorción, que permita potenciar la actividad que ambos presenten por separado.

Las instituciones e investigadores participantes son los siguientes:

- Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT-España): Benigno Sánchez Cabrero, Raquel Portela Rodríguez, Juan M. Coronado Carneiro, Silvia Suárez Gil, Guillermo Cobas Pupo, Sixto Malato Rodríguez y Sonia Antolín Martínez.
- Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP-CSIC-España): Pedro Ávila García, Miguel Ángel Bañares González, Soren B. Rasmussen, Anna E. Lewandowska, Vanesa Calvino Casilda, Malcolm Yates Buxcey y Jesús Blanco Álvarez.
- Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV-CSIC-España): Alicia Amparo Durán Carrera, Mª Yolanda Castro Martín, Noemi Arconada Gómez-Jareno, Jadra Mosa Ruiz, Mario Aparicio Ambros y Mª Jesús Pascual Francisco.



- Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad a Distancia (UNED-España): Mª Luisa Rojas Cervantes, Rosa Mª Martín Aranda, Antonio José López Peinado y Concepción Barthélemy González.
- 5. Universidad de Wisconsin en Madison (**UW**-USA): Marc A. Anderson e Isabel Tejedor Tejedor.
- 6. Universidade Estadual do Norte Fluminense (**UENF**-Brasil): M^a Cristina Canela Gazotti y Alexandre Moura Stumbo
- 7. Universidad de Santiago de Chile (USACH-CHILE): Francisco Javier Gil Llambías
- 8. Ayuntamiento de Madrid
- 9. Planta **depuradora de Viveros** de la Villa de Madrid (Empresa **Degremont**): José Antonio Jiménez Angulo

1.1. Emisiones en EDARs

Las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDARs) se ocupan del tratamiento de residuos líquidos, pero durante este proceso se generan residuos sólidos y gaseosos que han de ser adecuadamente gestionados. En el caso de las emisiones a la atmósfera, el principal problema reside en la formación o liberación de compuestos causantes de malos olores, que además pueden ser tóxicos y/o corrosivos. Éstos son principalmente compuestos reducidos de S o N, ácidos orgánicos, aldehídos o cetonas ¹. En concreto, es especialmente preocupante el H₂S, abundantemente generado y cuyos Valores Límite Ambientales de Exposición Diaria (VLA-ED) y de Exposición de Corta Duración (VLA-EC) son 10 y 15 ppm_v, respectivamente ² debido a su alta toxicidad. El umbral de percepción de su mal olor es de 5·10⁻³ ppm_v³, además de dañar gravemente tanto el acero como el hormigón ⁴ y deteriorar muy rápidamente los equipos electrónicos expuestos a su ataque.

En general todas las instalaciones depuradoras de aguas residuales modernas cuentan con un sistema de tratamiento y eliminación de olores, pero las tecnologías actualmente en uso no son soluciones óptimas. Exigen elementos que se consumen en la reacción resultando en tratamientos costosos y generadores de residuos o ineficientes en determinadas situaciones. El desarrollo de nuevos adsorbentes -baratos, eficientes y fácilmente regenerables- puede justificar el empleo de esta técnica no destructiva, mientras que la fotocatálisis puede representar una alternativa limpia, con un coste menor y rendimientos adecuados.

1.2. Fotocatálisis para el tratamiento de aire

La fotocatálisis forma parte de las denominadas tecnologías avanzadas de oxidación (Advanced Oxidation Technologies, AOTs), basadas en la generación en condiciones suaves de especies transitorias de gran poder oxidante, especialmente el radical hidroxilo. De todas las AOTs, únicamente la fotocatálisis heterogénea puede eliminar contaminantes en fase gaseosa empleando la radiación solar como fuente de energía (longitudes de onda superiores a 300 nm).

El mecanismo de la fotocatálisis heterogénea ha sido estudiado por numerosos autores ⁵, ⁶, ⁷. En la Figura 1 se presenta un esquema del proceso que da lugar a la formación de especies que intervienen en las reacciones superficiales de eliminación de contaminantes:





Figura 1. Esquema del proceso fotocatalítico con dióxido de titanio.

La bibliografía sobre destrucción por vía fotocatalítica de compuestos orgánicos volátiles sulfurados, escasa, ha sido recopilada por Demesteree y col. ⁸. Muchos menos aún son los estudios de fotocatálisis heterogénea para la oxidación de especies inorgánicas de azufre. El primer intento de tratar H₂S fotocatalíticamente lo hicieron Suzuki y col. en un sistema que combinaba adsorción y fotocatálisis ⁹. Posteriormente, Canela y col.¹⁰ señalaron la destrucción casi completa, en el rango de concentraciones entre 33 y 855 ppm_v, de sulfuro de hidrógeno con TiO₂. Más tarde, Kataoka y col. confirmaron la acumulación de SO₄²⁻ en la superficie del TiO₂ y no detectaron ningún intermediario gaseoso de la reacción ¹¹. Wang y col. y Kato y col. observaron un incremento de la eficiencia mediante la adición de plata al dióxido de titanio ¹², ¹³. ¹⁴.

Las principales ventajas de la fotocatálisis heterogénea son las siguientes:

- Opera a temperatura ambiente y presión atmosférica
- Tiene alto poder oxidativo y baja selectividad, lo que permite degradar multitud de compuestos y mezclas
- El contaminante no se cambia de fase. Se elimina.
- La activación es fotónica y puede realizarse mediante radiación solar o lámparas de baja potencia
- Es una técnica de fácil adaptación a condiciones operativas variables, dentro del rango adecuado para el tratamiento fotocatalítico.
- Los únicos compuestos químicos que requiere son TiO₂ y el O₂ presente en el aire.
- Se puede combinar con otros tratamientos.



El sector de la fotocatálisis en aire, se encuentra en pleno crecimiento, con más de 2000 compañías^a actualmente operando en el mercado japonés. Sin embargo, la comercialización de plantas de tratamiento es todavía una asignatura pendiente, aunque se han llevado a cabo algunas experiencias a escala piloto. A pesar de la gran cantidad de estudios a escala de laboratorio para el tratamiento de gases con diferentes configuraciones de reactores que se encuentran en la literatura, hay relativamente pocos estudios a escala piloto y casi ninguno con radiación solar ¹⁵, ¹⁶, ¹⁷, ¹⁸. La mayoría del esfuerzo se realiza en el desarrollo de reactores para tratamiento de aire interior, como el prototipo de purificador de aire individual ensayado por Pichat y col. ¹⁹.

1.3. Adsorbentes para tratamiento de aire

El empleo de adsorbentes para llevar a cabo la retención de contaminantes en régimen dinámico, exige optimizar una serie de parámetros texturales que permitan no solo una gran capacidad de adsorción (área superficial) sino también una facilidad de acceso de los gases a los poros pequeños (volumen de macro y mesoporos). El diseño adecuado de estos parámetros, permite retener y concentrar los compuestos contaminantes del aire en una fase sólida de forma eficiente y en una sola etapa al pasar los gases a su través. Para la transformación de las especies generadoras de mal olor (H₂S y orgánicos azufrados) en sustancias inodoras fácilmente recuperables o tratables (S, SO₄²⁻, etc.), se requiere, además, una fase activa específica que de lugar con facilidad, a la reacción de oxidación correspondiente. Ahora bien, dado que es deseable una buena regeneración de los adsorbentes es necesario considerar también la facilidad de desorción y/o lixiviación del compuesto contaminante.



Figura 2. Aspecto de las cubiertas de las piscinas y de las torres de adsorción en la EDAR de "Viveros de la Villa" (Madrid).

^a TOTO www.toto.co.jp/docs/hyd_patent_en/index.htm, Ahlstrom www.ahlstrom.com, Pinkilton Activ www.activglass.com, Mitsubishi Materials Corp. www.mmc.co.jp/english.



2. ACTIVIDADES CONTEMPLADAS EN EL PROGRAMA

2.1. Evaluación de concentraciones de gases en EDAR

A lo largo del Programa se están realizando análisis en diferentes zonas de la planta, Figura 2, que permiten conocer las concentraciones de H_2S a lo largo del tiempo. Las concentraciones más significativas se han obtenido en los pozos de fangos primarios y secundarios. Figuras 3 y 4.



Figura 3. Toma de muestra en el interior del pozo correspondiente a fangos secundarios



Figura 4. Análisis de H₂S en los pozos correspondientes a la zona de lodos primarios y secundarios.



Estos resultados indican que la concentración de H_2S presenta unas oscilaciones importantes entre 20 y 70 ppm_v de H_2S para el caso de los fangos primarios y entre 0 y 40 ppm_v en la zona de fangos secundarios, que corresponden con las cargas correspondientes de fangos que se producen en un intervalo de 10 minutos. Reducir estas concentraciones para evitar su emisión al exterior obliga a implementar sistemas de tratamiento con eficiencias iguales o superiores al 90 %, que garantice niveles de emisión por debajo de 10 ppm_v.

En relación con otros compuestos identificados en la Depuradora de Viveros, su número y agrupados por familias, se representan en la Figura 5. Los compuestos más problemáticos por su olor son los orgánicos azufrados, como el dimetil sulfuro, dimetil disulfuro y dimetil trisulfuro. Sus valores límite y umbrales de olor se recogen en la Tabla 1. El tanque de mezcla de fangos –primarios y secundarios- presenta el mayor número de volátiles detectados en la depuradora.



Figura 5. Número de compuestos agrupados en clases detectados en la depuradora.

Compuestos	Concentraciones detectadas	Valores límite (exposición de 8 horas/día)	Umbral olfativo
Dimetil sulfuro (ppm _v)	<lq 0,027<="" td="" –=""><td>10</td><td>0,001-0,020</td></lq>	10	0,001-0,020
Dimetil disulfuro (ppm _v)	<lq 0,077<="" td="" –=""><td>0,5</td><td>0,006-0,090</td></lq>	0,5	0,006-0,090

Tabla 1. Valores límite y c	concentraciones of	detectadas d	le otros com	puestos azufrados.
-----------------------------	--------------------	--------------	--------------	--------------------



Las menores concentraciones se han encontrado en las zonas de centrifuga de fangos y tanque de sedimentación primario.

2.2. Selección, preparación, caracterización y evaluación de materiales adsorbentes

Existen en la actualidad multitud de materiales capaces de retener contaminantes y su elección depende fundamentalmente del tipo de contaminante que se desea retener. Los carbones activados son los más utilizados, especialmente para la retención de compuestos orgánicos, y las zeolitas para la retención selectiva de compuestos polares o bien de ciertas moléculas orgánicas por su selectividad de forma. Las arcillas son otra opción interesante ya que resultan térmicamente más resistentes en los procesos de regeneración que el carbón activado y son más económicas que las zeolitas.

Dentro de la familia de los silicatos naturales, la sepiolita ha dado resultados muy satisfactorios en la eliminación de olores. Es un silicato magnésico de morfología acicular de composición Si₁₂Mg₈O₃₀(OH)₄(H₂O)₄.8H₂O, con una amplia red de microporos de dimensiones 10,8 x 4,0 Å que le confieren un área superficial alrededor de 300 m²g⁻¹ cuando está hidratada o la mitad cuando se trata a 350°C. Además posee una elevada proporción de mesoporos y facilidad para generar en ella macroporos. Estas características junto con sus propiedades reológicas que la hacen muy apta para su conformación y el hecho de que en la Comunidad de Madrid se encuentra una de las mayores minas del mundo de este silicato, le hacen ser un firme candidato para su utilización en este tipo de aplicaciones.

Así, se han seleccionado como materiales que pueden presentar las características de porosidad, acidez superficial, etc., adecuadas para ser utilizados en la retención de H_2S , los siguientes tipos de compuestos:

- Carbones activados de distinto origen: mineral, de coco, de turba y de madera, y con distinto procedimiento de activación: vapor de agua o H₃PO₄.
- Silicatos naturales: sepiolita, arcilla (tipo caolinita) y zeolitas naturales (tipo clinoptilolita).
- Óxidos inorgánicos: alúmina, óxido de titanio y zirconia.
- Fases activas: Co₃O₄, Fe₂O₃, MnO₂ KOH, NaOH

Teniendo en cuenta que industrialmente la forma que permite reducir al máximo la pérdida de carga que producen los lechos de adsorbente es la de estructura de panal de abeja (Figura 6), se han preparado muestras en forma de monolitos de cada uno de los materiales seleccionados o de sus mezclas en diferentes proporciones, las cuales han sido sometidas a diferentes tratamientos térmicos, tanto de secado (110-200°C/12 horas), como de calcinación (500-800°C/4h). Para la preparación de los monolitos correspondientes a los carbones y a algunos óxidos, ha sido necesaria la inclusión de silicatos (arcilla y/o sepiolita) para obtener las propiedades reológicas adecuadas para la extrusión en forma de monolitos.



Figura 6. Monolito



Se ha realizado la caracterización físico-química de las muestras preparadas, tanto en su estado original como una vez saturadas o tras su regeneración, con las siguientes técnicas:

- A. Composición química, naturaleza y distribución fases. TG-ATD, FRX o ICP, EDX o EPMA, UV-Vis-Reflectancia Difusa; FT-IR, FT-LR in situ y Migración Electroforética, Raman, EPR, XPS, DRX, TEM y TG- acoplado a Masas, ATD y DSC.
- B. Análisis Textural: Adsorción Desorción de N₂ o CO₂ y Porosimetría de mercurio.
- C. Análisis y caracterización de los recubrimientos.: Difracción de RX a bajos ángulos, medida de espesores por perfilometría o por SEM-EDX.
- D. Propiedades mecánicas:



Figura 7. Instalación para la medida de capacidad de adsorción/desorción en régimen dinámico

Para evaluar la capacidad de adsorción en régimen dinámico de las muestras preparadas se han determinado las curvas de ruptura en columna y se ha estudiado el proceso de desorción, para lo cual se ha sometido a los diferentes adsorbentes, una vez sulfurados, a un tratamiento térmico a temperatura programada. Figura 7.

Se han realizado experimentos de adsorción de H_2S en régimen dinámico, haciendo pasar una corriente de gas contaminado a través de un lecho relleno de cada uno de los materiales estudiados y analizado en continuo la concentración de H_2S en la salida. Así se determinaron las curvas de ruptura correspondientes y se determinó la capacidad de retención de H_2S de cada uno de los materiales (Figuras 7, 8 y 9).

Con el fin de analizar sus posibilidades de regeneración por desorción térmica, se han realizado ensayos en los que una vez alcanzado el punto de ruptura de la curva de adsorción, se deja de alimentar el contaminante y se realiza un proceso de desorción combinada, que se inicia con una desorción a temperatura ambiente (fisisorción) y posterior calentamiento progresivo a temperatura programada, que ocasiona una desorción del contaminante retenido, que puede considerarse que está relacionado con la cantidad de centros de adsorción existentes en la muestra.





Figura 8. Perfil de concentración a la salida del lecho. Determinación del punto de ruptura y de la capacidad de retención.



Figura 9. Resultados de 3 ciclos de adsorción (ads) y 3 ciclos de desorción (TPD) con un adsorbente a base de sepiolita tratada a 500°C.

2.3. Selección de materiales y preparación, caracterización y evaluación de fotocatalizadores

El TiO₂ cristalino es el compuesto con mejores propiedades para su empleo en fotocatálisis. Desde el punto de vista ingenieril, la necesidad de fluidización del polvo y de una etapa de separación en la corriente de salida son importantes inconvenientes que



justifican recurrir a soportes en el tratamiento fotocatalítico de aire para depositar el semiconductor. El fotocatalizador puede estar soportado en diferentes materiales y mediante diferentes métodos y la selección del soporte no es una tarea trivial, ya que no existe uno óptimo que cumpla todas las características deseables en cuanto a tipo de material, resistencia, estructura y dimensiones²⁰.

2.3.1. Selección de soportes para el TiO₂

El vidrio borosilicatado y dos polímeros, el polietilentereftalato (PET) y el acetato de celulosa (CA), han sido seleccionados para su estudio como soportes por su transparencia a la radiación UVA –rango de activación de la titania-, mientras que la sepiolita, a pesar de presentar dificultades para ser iluminada, ha sido seleccionada por su gran capacidad de adsorción ²¹.

El vidrio se ha empleado en forma de placa plana o de anillos ²², con una relación área/volumen más elevada y cuya disposición aleatoria favorece el flujo turbulento. Lo ideal son estructuras monolíticas, que presentan una superficie específica elevada y donde la distribución del flujo en canales paralelos evita la generación de elevadas pérdidas de carga. Esta configuración se suele obtener con materiales opacos, por ejemplo la sepiolita, pero además se hallan disponibles comercialmente estructuras de este tipo de CA y de PET, materiales poliméricos baratos y con una transparencia apropiada (Figura10). Estos materiales resultan muy atractivos y se ha planteado su empleo como una alternativa interesante al vidrio borosilicato, alternativa que hasta ahora no había sido estudiada. Los inconvenientes de este tipo de materiales son su elevada sensibilidad térmica, escasa afinidad por el semiconductor y fácil fotooxidación, que se puede ver favorecida por el efecto catalítico del TiO₂.



Figura 10. Transmitancia en el rango UV-VIS de acetato de celulosa (—), vidrio borosilicato (—) y poli(etilén tereftalato) (—).

2.3.2. Síntesis y deposición de TiO₂ cristalino

Se han preparado recubrimientos de TiO₂ en forma anatasa sobre los soportes seleccionados en el apartado 2.3.1. Este TiO₂ se ha sintetizado por tecnología sol-gel, variando las condiciones de síntesis y de deposición, y por tanto la estructura, superficie específica, cristalinidad o espesor. Las preparaciones más interesantes han sido:



- Recubrimientos porosos de TiO₂ anatasa utilizando isopropóxido de Ti como precursor y polietilenglicol (PEG) como surfactante. La deposición se realizó por inmersión y los recubrimientos obtenidos se trataron térmicamente (300-500°C)²³.
- Recubrimientos mesoestructurados de TiO₂ anatasa utilizando tetracloruro de titanio (TiCl₄) como precursor y Pluronic F-127 como agente director estructural; Los depósitos se realizaron por inmersión controlando la humedad (método EISA). El tratamiento térmico final del recubrimiento fue de 500°C.
- TiO₂ anatasa de baja temperatura: medio acuoso ácido e isopropóxido de Ti como precursor; dialización y deposición por inmersión con secado a 50°C, lo que permite recubrir soportes sensibles térmicamente ^{24, 25}.

El TiO₂ es el semiconductor más ampliamente investigado y empleado en fotocatálisis, pero su funcionamiento dista de ser óptimo y continuamente se buscan mejoras (mayor eficiencia fotónica, activación en un rango más amplio de longitudes de onda...) mediante diversas estrategias (modificación de las propiedades superficiales, sinergia con otros compuestos...). En esta línea, se han preparado:

- muestras soportadas con una mezcla de TiO₂ y ZrO₂
- muestras con TiO₂ dopado con Co y W. Figura 11.



Figura 11. Micrografía TEM de una capa de TiO₂ dopado con 5% Co y tratada a 500°C

En otra línea, se han preparado fotocatalizadores en polvo basados en TiO₂ con estructura MCM-41, consistente en SiO₂ amorfo, mesoporoso y ordenado, preparado mediante plantillas que se eliminan por calcinación. A la buena dispersión de la fase activa, la elevada área específica (de hasta 1870 m².g⁻¹) y la facilidad de acceso a los sitios activos de estos materiales se suma la posibilidad de añadir metales de transición, como el cromo, que amplían el rango de actividad catalítica hasta el visible, lo que permite un mejor aprovechamiento de la radiación solar ²⁶.



Las muestras preparadas, han sido caracterizadas por múltiples técnicas: FE-SEM, SEM y EDX, Espectroscopia UV-Vis, XPS, XRF, perfilometría, elipsometría, FTIR, GXRD. Además los recubrimientos de TiO₂ se han estudiado por medio de espectroscopía Raman que es una técnica muy adecuada para determinar el tipo de fase cristalina formada (anatasa y/o rutilo), y en el caso de los compuestos dopados, la existencia de grupos superficiales (p.e. Cr=O) junto con su grado de dispersión. Asimismo esta técnica es la más adecuada para determinar la posible formación de S₈ durante la degradación de H₂S.

La evaluación de la actividad fotocatalítica se realizó en el dispositivo experimental esquematizado en la Figura12 y descrito en la bibliografía ²⁵:



Figura 12. Dispositivo experimental para la evaluación de la actividad fotocatalítica.



3. RESULTADOS SIGNIFICATIVOS A ESCALA LABORATORIO

3.1. Adsorción

La determinación de las curvas de ruptura correspondientes permitió el calculo de la capacidad de retención de H_2S en régimen dinámico de cada uno de los materiales hasta que se comienza a apreciar una concentración del 10% del contaminante en salida (5 ppm_v) (ver Figura9). En la Figura13 se muestra un resumen de los resultados obtenidos:



Figura13. Resumen de los valores de capacidad de retención de H₂S obtenidos con los diferentes tipos de materiales ensayados.

El material que presenta una mayor capacidad de retención de H_2S a lo largo de los diferentes ciclos de adsorción/desorción es el basado en alúmina (Muestra H2S-36), seguido de la sepiolita (H2S-01), siendo ambos claramente superiores al resultante con su mezcla (H2S-07). Este hecho condujo a la preparación de un monolito de alúmina en el que no se incluyeron los diferentes silicatos como aglomerantes, observándose que la capacidad de retención de la alúmina pura es significativamente mayor que el resto de adsorbentes, por lo cual se ha elegido este material para su posterior optimización mediante diferentes modificaciones.

En la Figura14 se muestra un resumen de los resultados obtenidos con la alúmina como adsorbente de H_2S . Como puede apreciarse, a medida que aumenta el número de regeneraciones, se produce una disminución de la cantidad desorbida, indicando que en cada ciclo se acumula una parte del H_2S en el adsorbente, disminuyendo progresivamente su capacidad de retención de dicho compuesto generador de malos olores y corrosión.



En una segunda fase se ha ensayado la posibilidad de regeneración del adsorbente con KOH, encontrándose que (Muestra H2S-38) da lugar a un aumento evidente de la capacidad de retención de H₂S, pues no solo aumenta la cantidad adsorbida de dicho compuesto, sino además la cantidad desorbida disminuye drásticamente, lo cual indica que el H₂S ha quedado fuertemente retenido en la superficie, bien como sulfuro o bien transformándose en sales de S (IV) o S (VI).

La inclusión de metales de transición, como el Co, (H2S-37 y H2S-40) en la alúmina refleja un aumento adicional de la capacidad de adsorción de H_2S de la superficie del adsorbente y una disminución de la cantidad desorbida como H_2S durante la desorción térmica, lo cual hace pensar en la existencia de grandes cantidades de S retenido, especialmente en forma de sulfitos o sulfatos, lo cual constituye el objetivo fundamental del presente proyecto.

Análogamente se ha llevado a cabo la regeneración del adsorbente con Co (H2S-40) con KOH, encontrándose un aumento significativo de la capacidad de retención de H_2S , que se mantiene en regeneraciones sucesivas (ver Figura14) En dicha figura se han incluido además los resultados obtenidos cuando en la alimentación se incluyen diferentes proporciones de vapor de agua, encontrándose que dan lugar a un aumento adicional significativo de la capacidad de retención de H_2S .



Figura 14. Influencia de la regeneración con KOH y del grado de humedad sobre la capacidad de retención de H_2S .

Este efecto se explica considerando que el proceso de retención del H_2S tiene lugar en fase líquida, merced a la condensación de agua en los poros del adsorbente ²⁷. Figura 15.



$$H_2 S_{gas} \xrightarrow{K_H} H_2 S_{ads}$$
[1]

$$H_2S_{ads} \xrightarrow{K_S} H_2S_{ads-liq}$$
[2]

$$H_2S_{ads-liq} \xrightarrow{K_a} HS_{ads}^- + H^+$$
 [3]

$$HS_{ads}^{-} + O_{ads}^{*} \xrightarrow{K_{Rl}} S_{ads} + OH^{-}$$
 [4a]

$$HS_{ads}^{-} + 3O_{ads}^{*} \xrightarrow{K_{R2}} SO_{2 ads} + OH^{-}$$
 [4b]

Figura15. Esquema de reacción del proceso de retención de H₂S en sistemas de adsorción en condiciones húmedas.

Teniendo en cuenta que en las plantas EDAR los gases a tratar se encuentran con una humedad relativa alta y el efecto producido por estas variables, se ha considerado necesaria la realización de nuevos ensayos analizando el comportamiento de los materiales en presencia de vapor de agua y llevando a cabo la regeneración de los sólidos saturados con una disolución de KOH.

Así, operando en las siguientes condiciones: Temp: 25° C, Q: 100 ml/min, [H₂S] : 9000 ppm, HR: 100%, Peso adsorbente: 4-5 g, se han obtenido con los materiales seleccionados curvas de ruptura que muestran una capacidad de adsorción de H₂S muy superior al obtenido en condiciones secas. En la Figura16 se muestra un resumen de los resultados más significativos obtenidos en estas condiciones.



Figura16. Resumen de los resultados obtenidos en condiciones húmedas con los materiales más significativos, comparadas con el carbón comercial.



En esta figura se ha incluido el comportamiento del carbón comercial en estas condiciones de operación, que son muy próximas a las existentes en las plantas EDAR. Como puede apreciarse, el adsorbente desarrollado en este Programa posee una capacidad de adsorción de H₂S del orden de 40 veces el del adsorbente comercial que actualmente se está utilizando para esta aplicación en la planta. Estas diferencias se mantienen asimismo cuando el adsorbente se regenera con disoluciones acuosas de KOH.

Por otra parte los adsorbentes comerciales usados en planta han sido caracterizados por desorción térmica programada, analizando los productos de desorción por espectrometría de masas y determinando las transformaciones en el sólido por medio de termogravimetría. De este modo se ha determinado el grado de saturación de los adsorbentes usados y la naturaleza de los contaminantes retenidos.

3.2. Fotocatálisis

3.2.1. Actividad de los fotocatalizadores

El H₂S se oxida fotocatalíticamente a temperatura ambiente y presión atmosférica en presencia del fotocatalizador irradiado, de modo que la propuesta de emplear la fotocatálisis heterogénea como alternativa novedosa a las tecnologías actualmente disponibles para la eliminación del sulfuro de hidrógeno del aire se presenta como una opción no sólo viable sino muy interesante. La conversión de H₂S obtenida se incrementa linealmente con el espesor de TiO₂ en los fotocatalizadores preparados (Figura17), donde ni la difusión interna de los reactivos, ni la disponibilidad de radiación son limitantes. Las películas mixtas de TiO₂-ZrO₂ son más finas que las obtenidas con el sol de TiO₂ y en ningún caso mejoran la conversión alcanzada con TiO₂.



Figura 17. Relación entre la cantidad de fotocatalizador y la eficiencia fotocatalítica en aire seco. Conversión a las tres horas de iluminación en función del número de capas de titania.



La presencia de humedad en el aire incrementa la hidroxilación superficial, pero el vapor de H_2O compite fuertemente con el H_2S por los sitios activos. Como consecuencia de estos dos efectos contrapuestos existe una concentración de agua, el 1% molar, que optimiza la actividad (Figura18 y Figura19). La temperatura modula los procesos de adsorción-desorción, incrementos a temperaturas cercanas a la ambiental favorecen la degradación de H_2S .



Figura 18. Efecto de la humedad en la eficiencia de fotocatalizadores soportados sobre anillos de vidrio borosilicato calcinados (izquierda), CA (medio) y PET (derecha). Conversión de H₂S tras 3 (♠), 5 (●), 10 (▲) y 15 (■) horas de operación.



Figura19. Efecto del tiempo espacial sobre la eliminación de H₂S en aire con 1% de H2O. Conversión tras 1,5 (●), 12 (■), 24 (▲), 48 (♦) y 96 (●) horas de operación.

Experimentos con dimetil sulfuro (DMS) como un 2º compuesto además del H₂S se están realizando con monolitos de PET y TiO₂. Los resultados preliminares muestran una alta eficiencia en su degradación (Figura20).

Figura 20. Conversión de dimetil sulfuro usando monolitos de PET cubiertos con TiO_{2.}

3.2.2. Barrera de SiO₂

Se ha colocado una capa barrera de SiO₂ preparada a partir de la hidrólisis y condensación de TEOS (tetraetilortosilicato) con dos objetivos:

- Evitar el envenenamiento del TiO₂ por difusión de iones Na⁺ y/o K⁺ procedentes del vidrio durante el tratamiento térmico. La capa densa que se ha depositado y tratado a 500°C constituye una barrera efectiva a la difusión de iones alcalinos ²³.
- 2. Evitar la degradación fotocatalítica de los soportes plásticos ²⁵. Con una síntesis apropiada y la ayuda de tensioactivos se depositó una capa de SiO₂ intermedia entre el recubrimiento fotoactivo y el PET. Esta capa, sin embargo, no consiguió evitar la fotodegradación del sustrato, que se produce por efecto de la radiación absorbida, a la que el SiO₂ es transparente. El SiO₂ no se pudo depositar sobre el CA, donde sí podría ser efectiva. El envejecimiento de los materiales plásticos empleados como soportes se estudió introduciendo muestras de PET y CA, tanto sin recubrir como con varios tipos de recubrimientos, en una cámara de envejecimiento acelerado y en una cámara construida para su exposición a la intemperie (Figura21).

A pesar de la degradación observada, tras más de 5 meses de exposición al sol los fotocatalizadores todavía presentan una transparencia y resistencia mecánica suficientes.

Figura 21. Fotodegradación y efecto fotocatalítico en PET (izquierda) y CA (derecha). Transmitancia antes (negro) y después del recubrimiento con 3 capas de TiO_2 (verde), frescos y tras envejecimiento al sol (161 días) o acelerado en cámara QUV (150 horas).

3.2.3. Desactivación y regeneración

Durante la degradación de H₂S se produce la desactivación del fotocatalizador, que ha sido achacada a la formación de H₂SO₄. El problema que la desactivación podría suponer para la aplicación práctica de la fotocatálisis para la destrucción de H₂S se resuelve con la regeneración del catalizador a través del lavado con agua, mediante el que se recupera gran parte de la actividad inicial (Figura22).

Figura 22. Regeneración de la actividad de los anillos de vidrio con TiO_2 -D calcinado. Conversión alcanzada con el catalizador **fresco** y después de 1, 2, 3, 4 y 5 lavados.

4. RESULTADOS A ESCALA PILOTO

4.1. Adsorción

De acuerdo con el plan de trabajo se ha instalado en la planta de Viveros de la Villa un equipo para medir la concentración de H_2S existente en cada momento, que permite determinar el efecto producido por cada adsorbente continuamente. En la Figura23 se muestran los resultados obtenidos con el carbón comercial que se está usando actualmente en la planta madrileña.

Figura 23. Análisis del efecto producido por la unidad de adsorción instalada en la EDAR de Viveros de la villa, utilizando el carbón activado comercial.

Estos resultados indican claramente que el carbón que se está utilizando actualmente en la planta de Viveros está actuando correctamente. Las concentraciones de H_2S generadas en la sección de fangos primarios, uno de los puntos en los que se aprecian las mayores concentraciones de olores, se ve reducida desde cualquier valor comprendido entre 10 y 150 ppm hasta valores inferiores a 5 ppm, admitidos por la normativa actual.

Actualmente queda pendiente finalizar el experimento iniciado y realizar un experimento semejante con el adsorbente desarrollado en este Programa. No obstante, los resultados obtenidos a escala de laboratorio permiten albergar fundadas esperanzas de que los resultados con este nuevo adsorbente sean significativamente superiores a los obtenidos con el carbón comercial probado.

El aumento espectacular de la eficiencia de los materiales desarrollados en este Programa permitiría disminuir sensiblemente la cantidad de material necesario para llevar a cabo la depuración en los niveles que se venía haciendo hasta ahora o bien aumentar el tiempo de duración de una carga determinada de adsorbente. No obstante la ventaja más significativa que plantea esta mejora, sería la posibilidad de abordar el diseño de un sistema de adsorción basado en estos materiales en forma de monolitos, lo cual permitiría reducir varios órdenes de magnitud la pérdida de carga generada por estos lechos. Un esquema de este sistema se muestra en la Figura24.

Figura 24. Esquema ilustrativo de la unidad de adsorción basada en monolitos a través de los cuales circula el contaminante a tratar.

4.2. Fotocatálisis

En el diseño de un reactor fotocatalítico, además de los requerimientos habituales de reactores catalíticos heterogéneos convencionales es necesaria la absorción de radiación para iniciar la reacción. La gran interacción existente entre los fenómenos de transporte, la cinética de la reacción y la absorción de radiación implica un buen acoplamiento de varios fenómenos físico-químicos. De cara al empleo de la fotocatálisis heterogénea para la eliminación de H₂S del aire de plantas de tratamiento de aguas residuales se propone un diseño de fotorreactor híbrido²⁸. Ver Figura25. La novedad reside es que puede operar, de forma simultánea o alternativa, con radiación solar – captada por un CPC, en cuyo foco se sitúa el reactor anular de vidrio borosilicato- y artificial –proporcionada por el tubo fluorescente UV situado en el eje del reactor-. Este diseño, permite considerar la operatividad del sistema durante las 24 horas del día. La actividad fotocatalítica se puede regenerar mediante el lavado de los fotocatalizadores con agua, de modo que alternar entre flujo ascendente de aire -durante la operación- o flujo descendente de agua - durante la regeneración- permite operar de modo semi-continuo. Los fotocatalizadores soportados sobre PET y vidrio soportan múltiples ciclos de operación-regeneración por lo

que ambos son apropiados para su empleo si durante la operación no se supera la temperatura de transición vítrea del polímero (75° C), material que constituye una alternativa interesante y competitiva al vidrio borosilicato, ya que aporta una mayor ligereza y facilidad para su manipulación.

Figura25. Fotorreactor anular híbrido para empleo de fotocatalizadores soportados transparentes con irradiación solar y/o artificial. Trazado del CPC.

Se han comenzado los primeros ensayos en condiciones controladas utilizando este reactor híbrido solar/lámpara con la intensidad solar como única variable independiente. La Figura26 muestra un ejemplo de los resultados preliminares obtenidos. Una vez se determine su eficiencia, tiempos de lavado e influencia de la humedad relativa, se procederá a su traslado a planta para ensayarlo con las concentraciones, fluctuaciones y humedades propias del proceso.

Figura26. Primeros resultados de degradación fotocatalítica de H₂S con irradiación solar empleando monolitos de PET recubiertos con TiO₂ como fotocatalizador

5. BIBLIOGRAFÍA

- 1. Gostelow, P., Parsons, S. A. & Stuetz, R. M. Odour measurements for sewage treatment works. Water Research 35, 579-597 (2001).
- 2. INSHT. Documento sobre límites de exposición profesional para agentes químicos en España 2007. 234 (2007).
- 3. Mills, B. Review of methods of odour control. Filtration & Separation 32, 146-152 (1995).
- 4. ASCE. Odor Control in Wastewater Treatment Plants (American Society of Civil Engineers, 1995).
- 5. Fox, M. A. & Dulay, M. T. Heterogeneous photocatalysis. Chemical Reviews 93, 341-357 (1993).
- 6. Linsebigler, A. L., Guangquan, L. & Yates, J. T. J. Photocatalysis on TiO2 Surfaces:Principles, Mechanisms, and Selected Results. Chem.Rev. 95, 735-758 (1995).
- 7. Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W. & Bahnemann, D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. Chemical Reviews 95, 69-96 (1995).
- 8. Demeestere, K., Dewulf, J. & Van Langenhove, H. Heterogeneous photocatalysis as an advanced oxidation process for the abatement of chlorinated, monocyclic aromatic and sulfurous volatile organic compounds in air: State of the art. Critical Reviews in Environmental Science and Technology 37, 489-538 (2007).
- 9. Suzuki, K. in Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air (eds. D.F.Ollis & H.Al-Ekabi) 421-434 (Elsevier Science Publishers B.V., 1993).
- Canela, M. C., Alberici, R. M. & Jardim, W. F. Gas-phase destruction of H2S using TiO2/UV-VIS. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 112, 73-80 (1998).
- 11. Kataoka, S., Lee, E., Tejedor-Tejedor, M. I. & Anderson, M. A. Photocatalytic

degradation of hydrogen sulfide and in situ FT-IR analysis of reaction products on surface of TiO2. Applied Catalysis B: Environmental 61, 159-163 (2005).

- 12. Wang, D., Noguchi, H., Kako, T. & Ye, J. Photocatalytic activity of silver-loaded or unloaded titanium dioxide coating in the removal of hydrogen sulfide. Research on Chemical Intermediates 31, 441-448 (2005).
- 13. Kato, S. et al. Photocatalytic degradation of gaseous sulfur compounds by silverdeposited titanium dioxide. Applied Catalysis B: Environmental 57, 109-115 (2005).
- 14. Kako, T., Irie, H. & Hashimoto, K. Prevention against catalytic poisoning by H2S utilizing TiO2 photocatalyst. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 171, 131-135 (2005).
- 15. Watt, A. et al. Pilot-Scale Demonstration of an innovative treatment for vapor emissions. J.Air Waste Manage.Assoc. 49, 1368-1373 (1999).
- 16. Reichert, M. & Funken, K. H. (Muenchen (Germany) DGS-Sonnenenergie Verlagsges, Freiburg im Breisgau (Germany), 1996).
- 17. Li, Z. F. & Sumathy, K. Experimental studies on a solar powered air conditioning system with partitioned hot water storage tank. Solar Energy 71(5), 285-297 (2001).
- 18. Ching, W. H., Leung, M. & Leung, D. Y. C. Solar photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde by sol-gel TiO2 thin film for enhancement of indoor air quality. Solar Energy 77, 129-135 (2004).
- 19. Pichat, P. et al. Purification / deodorization of indoor air and gaseous effluents by TiO2 photocatalysis. Catalysis Today 63, 363-369 (2000).
- 20. Coronado, J. M., Suárez, S., Portela, R. & Sánchez, B. Preparation of Photocatalytic Coatings Adapted to the Elimination of Airborne Pollutants: Influence of the Substrate on the Degradation Efficiency. Journal of Advanced Oxidation Technologies (2008).
- 21. Suárez, S. et al. On the preparation of TiO2-sepiolite hybrid materials for the photocatalytic degradation of TCE: influence of TiO2 distribution in the mineralization. Environ. Sci. Technol. (2008).
- 22. Portela, R., Sánchez, B. & Coronado, J. M. Photocatalytic oxidation of H2S on TiO2 and TiO 2-ZrO2 thin films. Journal of Advanced Oxidation Technologies 10, 375-380 (2007).
- 23. Arconada, N. et al. Synthesis and photocatalytic properties of dense and porous TiO2-anatase thin films prepared by sol-gel. Applied Catalysis, B: Environmental (2008).
- 24. Sánchez, B. et al. Preparation of TiO2 coatings on PET monoliths for the photocatalytic elimination of trichloroethylene in the gas phase. Applied Catalysis B: Environmental 66, 295-301 (2006).
- 25. Portela, R., Sanchez, B., Coronado, J. M., Candal, R. & Suarez, S. Selection of TiO2-support: UV-transparent alternatives and long-term use limitations for H2S removal. Catalysis Today 129, 223-230 (2007).
- 26. Portela, R. et al. H2S photodegradation by TiO2/M-MCM-41 (M=Cr or Ce): deactivation and by-product generation under UV-A and visible light. Applied Catalysis B. Environmental en prensa (2008).
- 27. Bandosz, T. Journal of Colloid and Interface Science 246, 1-20 (2002)
- 28. Portela, R. Eliminación fotocatalítica de H2S en aire mediante TiO2 soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A. Ed. CIEMAT, 2008 (Tesis Doctoral).