

Mesa de investigadores IDIC

Presentación de Informes Finales de Proyectos 2013

4, 11 y 25 de abril de 2014

IDIC

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA
UNIVERSIDAD DE LIMA

TRATAMIENTO FOTOCATALÍTICO DE COMPUESTOS ORGÁNICOS EN AGUAS RURALES UTILIZANDO NANOTUBOS DE CARBONO – NANOCOMPOSITES DE TiO₂

Silvia Patricia Ponce Álvarez, Juan Martín Rodríguez, Edward Carpio, Carolina Belver, Ariadna Álvarez, Juan Martín Calderón, Fernando Estéban, Jorge Bedia, Mario Alarcón

Objetivo principal

- Obtener un sistema CNT's –nanocomposites de TiO_2 capaz de degradar al clorofenol, utilizado como referente en la degradación de los compuestos orgánicos volátiles, donde la fuente energética sea la luz solar.
- **Objetivos específicos**
 - Obtener nanotubos de carbono funcionalizados
 - Determinar la mezcla CNT-nanocomposites más adecuada para la reacción
 - Degradar los compuestos orgánicos volátiles utilizando esta mezcla de materiales.

IDIC

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA
UNIVERSIDAD DE LIMA

Metodología

- **Preparación de los nanotubos de carbono.-** Se utilizó en método de CVD, donde los catalizadores preparados fueron de Co y Fe para mejorar la actividad de los CNT's.



Equipo CVD para la preparación de los CNT's

Metodología

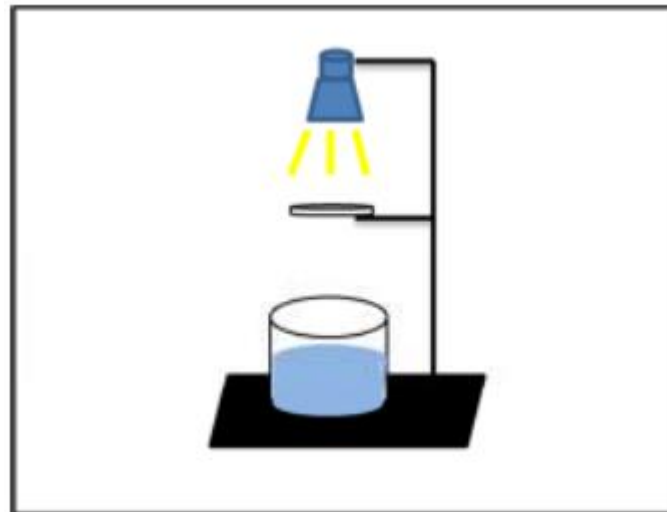
- Para la preparación de los nanotubos de carbono se colocó el catalizador obtenido previamente un crisol dentro del tubo de cuarzo. Inmediatamente después se realizó la evacuación de todos los gases presentes en el sistema de síntesis mediante el uso de una bomba de vacío acoplada al sistema. Cuando se obtuvo el vacío, se pasó un flujo de nitrógeno de $100\text{cm}^3/\text{min}$ hasta alcanzar la temperatura de 700°C en el tubo de cuarzo. En seguida, se sometió la muestra a una corriente de N_2/H_2 de $100\text{cm}^3/\text{min}$ durante 2 horas, para después introducir $2,5\text{cm}^3/\text{min}$ de acetileno (C_2H_2) durante 1 hora más a 700°C . Cuando este proceso concluyó, se dejó enfriar el material obtenido en una corriente de nitrógeno hasta llegar a temperatura ambiente.
- **Preparación de los Nanocomposites de TiO_2 con silicatos laminares.**- La síntesis de estos materiales se llevó a cabo por el grupo de investigadores de la Universidad Autónoma de Madrid. Estos materiales fueron preparados por el método de sol-gel. Se partió de la esmectita comercial (Cloisita 30 B) como silicato laminar, controlándose la incorporación de nanopartículas de óxido de titanio mediante el proceso de hidrólisis controlada. En este método se utiliza al isopropóxido de titanio como precursor, cuya hidrólisis tiene lugar en el interior de las láminas del silicato provocando su exfoliación / deslaminación.
- **Nanocomposites de TiO_2 con silicatos laminares dopados con Ce^{4+}** .- Los materiales que se obtuvieron fueron: ClOiT_i , $\text{ClOiT}_i\text{Ce}_3$, $\text{ClOiT}_i\text{Ce}_5$, $\text{ClOiT}_i\text{Ce}_{10}$, 2ClOiT_i , $2\text{ClOiT}_i\text{Ce}_3$, $2\text{ClOiT}_i\text{Ce}_5$, $2\text{ClOiT}_i\text{Ce}_{10}$.
- También se prepararon : ClO_iSiNa y ClO_iSiAl (materiales referenciales) y $2\text{ClO}_i\text{TiCe}_{20}$ y $\text{ClO}_i\text{TiCe}_{20}$ (con alto contenido de cerio)

IDIC

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA
UNIVERSIDAD DE LIMA

Metodología

- **Degradación Fotocatalítica del Clorofenol.**- Para la degradación con clorofenol, se prepararon soluciones de 100ppm, 50ppm y 30 ppm para poder ver el nivel de degradación de los materiales. Una vez obtenidas las soluciones, se montó el sistema fotocatalítico en el laboratorio para poder realizar la degradación. El sistema catalítico consta de una lámpara UV (simulador de radiación solar), un reactor batch y un filtro de agua. Este sistema se mantuvo en continua agitación para que el proceso sea homogéneo. Se muestreó la solución contaminada cada 20 minutos durante 1 hora.



Sistema Fotocatalítico

Metodología

- **Recolección de las Aguas Reales de la Zona De Andahuaylas.-** En el mes de octubre se envió a dos alumnos practicantes a Abancay a realizar el muestreo del agua de los ríos y demás ubicados cerca a la zona poblada de Andahuaylas. Las muestras fueron tomadas siguiendo el protocolo de la EPA para el muestreo de fenoles en cuerpos de agua. De acuerdo a esto, se utilizaron botellas ámbar de vidrio de 1 L. Se tomaron 2L de muestra por cada lugar. Una vez tomada la muestra en la botella, se agregaron 2 mL de ácido sulfúrico concentrado para estabilizarlas. Posteriormente se refrigeraron a 10° C por un máximo de 40 horas. Las muestras fueron analizadas en Lima.
- Se muestrearon 4 zonas diferentes :
- **Lugar 1.-** Riachuelo que desemboca en el lago Pacucha, ubicado en el distrito de Pacucha, provincia de Andahuaylas, Región Apurímac y se encuentra a 13 km de la ciudad de Andahuaylas.
- **Lugar 2.-** Convergencia de aguas subterráneas (manantial) y dos pequeñas corrientes. EL riachuelo está ubicado en el distrito de San Jerónimo, provincia de Andahuaylas, Región Apurímac.
- **Lugar 3.-** Río Chumbao a la altura del Distrito de San Jerónimo(Provincia de Andahuaylas, departamento de Apurímac)
- **Lugar 4.-** Agua Potable

IDIC

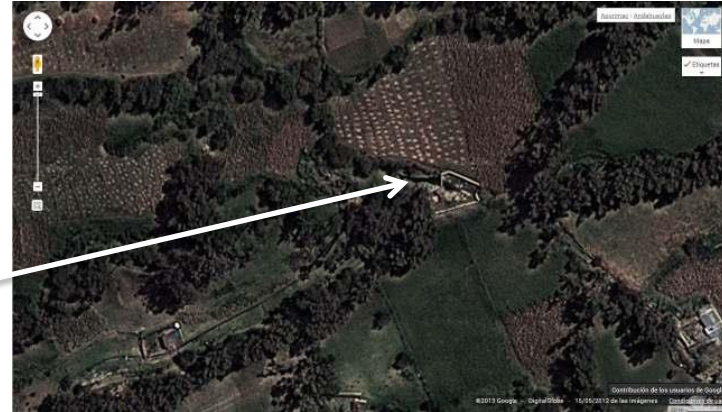
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA
UNIVERSIDAD DE LIMA



Metodología



Lugar 1



Lugar 2



Lugar 3

Resultados

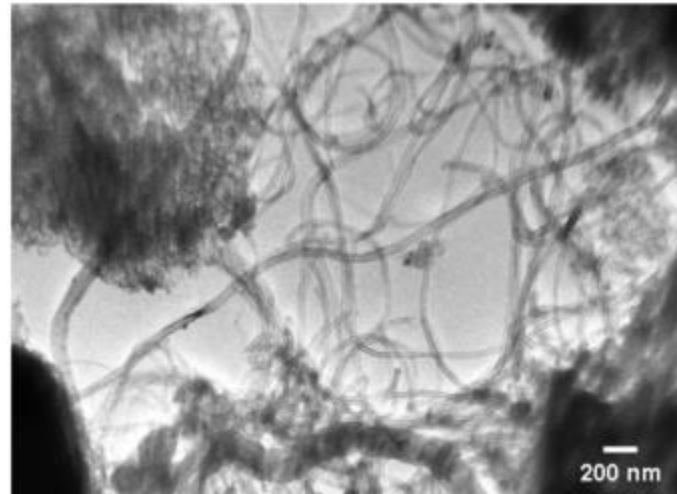
Caracterización Físicoquímica de las Aguas.-

- Tabla 1.- Caracterización in situ de las muestras tomadas en Andahuaylas

	Punto 1	Punto 2	Manantial	Agua potable
Profundidad (cm)	10	10	10	10
Fecha	05/10/2013	06/10/2013	06/10/2013	06/10/2013
Hora	01.50pm	11.50 am	01.50 pm	04.15 pm
Temperatura (°C)	15.2	18	17	17
pH	8.17	7.57	8.06	
Oxígeno Disuelto (OD) (mg/L)	8.57	5.87	6.45	9.30
Conductividad (μ S/cm)	510	303	102	575

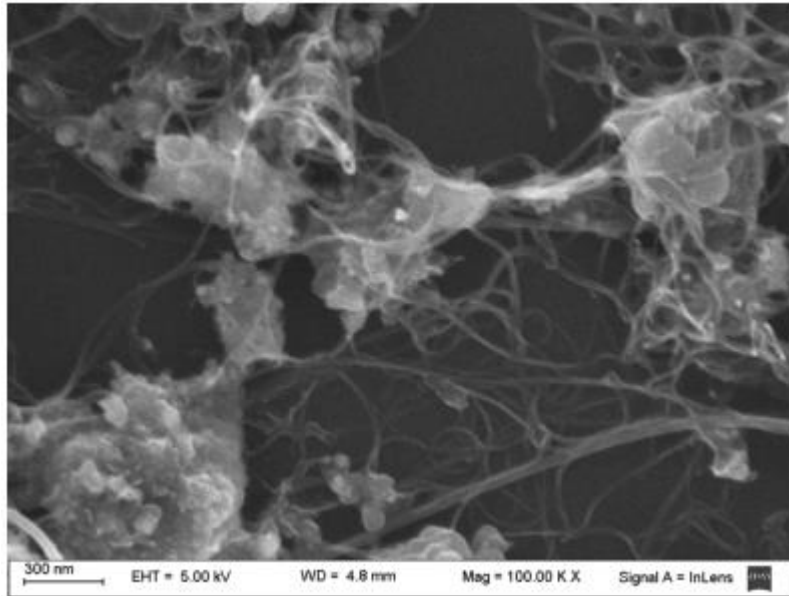
Resultados

- **Caracterización de los Nanotubos de Carbón.-** Los nanotubos obtenidos han sido caracterizados mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) en la Universidad Nacional de Ingeniería – Facultad de Ciencias, donde se puede observar la presencia de nanotubos de carbón en la muestra preparada.

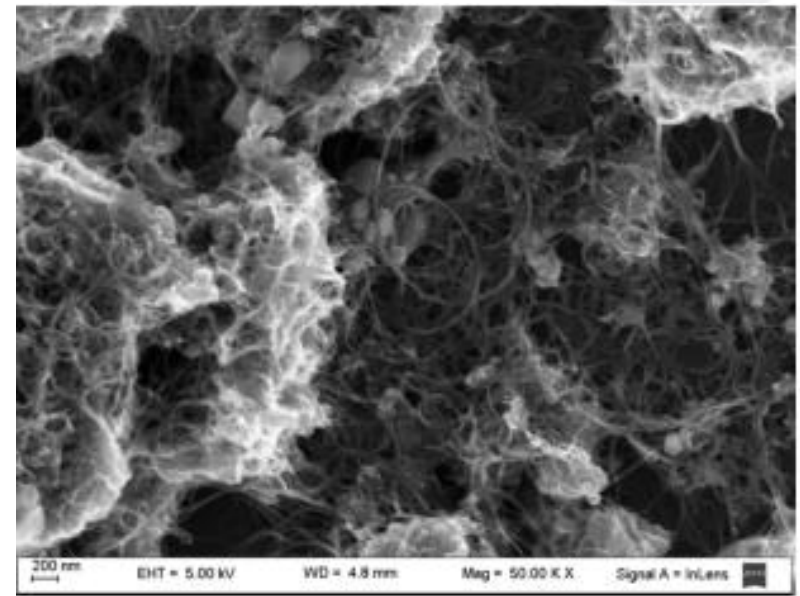


TEM de los CNT's

Resultados



Micrografía de los CNTs basados en Co-Fe



Micrografía de los CNTs basados en Fe

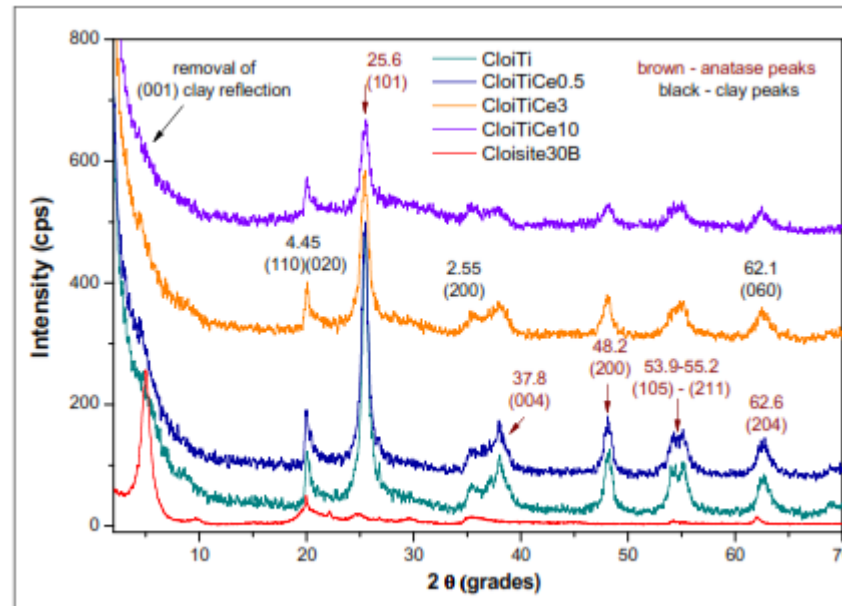
Resultados

- Caracterización de los Nanocomposites de TiO_2 .-

Catalyst	Silicate/oxide ratio g/g	S_{BET} m^2/g	S_{EXT} m^2/g	S_{MP} m^2/g	Ti/Si ratio	Ce/Ti ratio
Cloi/Ti	1/1	190	110	80	3.235	0
Cloi/TiCe0.5	1/1	185	106	79	3.705	0.005
Cloi/TiCe3	1/1	176	110	66	3.557	0.039
Cloi/TiCe10	1/1	187	146	41	3.688	0.334
2Cloi/Ti	2/1	233	124	109	2.102	0
2Cloi/TiCe0.5	2/1	224	132	92	2.139	0.006
2Cloi/TiCe3	2/1	245	137	108	2.239	0.057
2Cloi/TiCe10	2/1	218	126	92	2.180	0.280

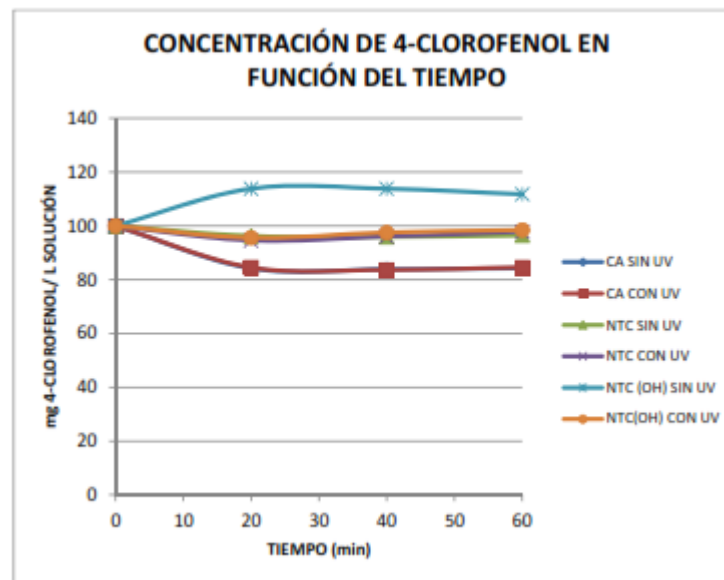
Resultados

Difracción de Rayos X de los Nanocomposites de TiO_2

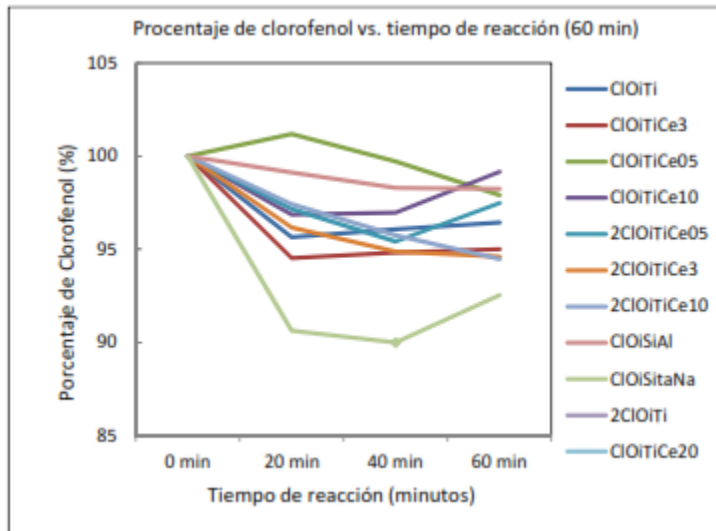


Resultados

- **Degradación Fotocatalítica del Clorofenol.-** Cada material ha sido probado en condiciones de presencia y ausencia de luz para determinar si hay efecto de fotólisis de los materiales y si es que mostraban alguna actividad fotocatalítica. Cada uno de los materiales fue probado con 100ppm de clorofenol, obteniéndose mejores resultados para los NTC funcionalizados que resultaría ligeramente superior en la degradación.

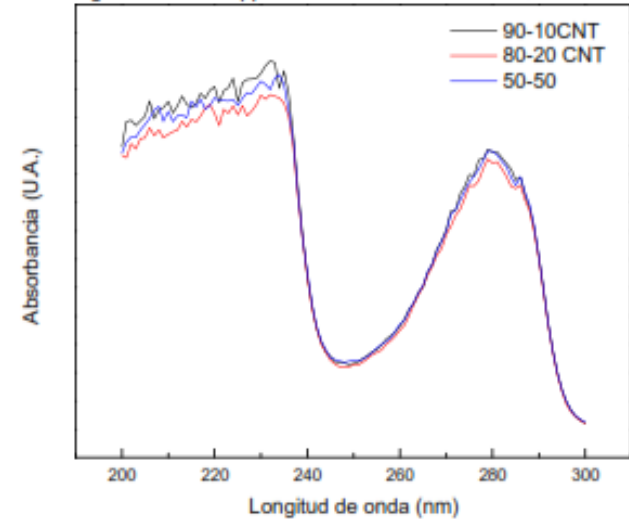


Resultados



Degradación del 4-clorofenol con los nanocomposites de TiO_2

Degradación de 50ppm de 4-clorofenol con 2ClOITiCe3 - CNT



IDIC

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA
UNIVERSIDAD DE LIMA

Resultados

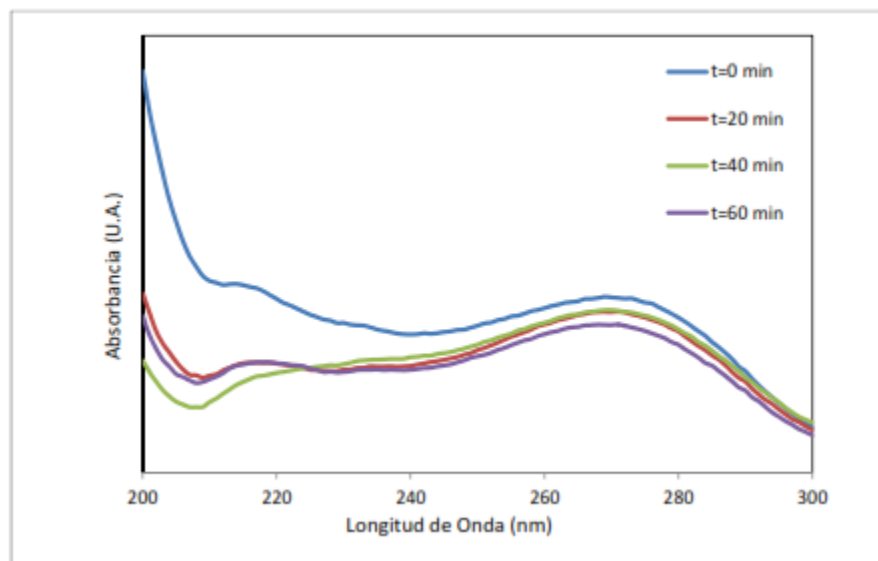
- **Análisis de las Muestras.**- Las muestras traídas desde Andahuaylas fueron analizadas en el Laboratorio de Instrumentación Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería. Para ello, se utilizó el método EPA N° 420.1 mediante la técnica de Espectrofotometría visible para el análisis de fenol en aguas.

Muestras	Código de Muestra	$\mu\text{g C}_6\text{H}_5\text{OH/mL}$
1	LUGAR 1	0.7
2	LUGAR 3	1.3
3	MANANTIAL	0.6

La EPA ha puesto como límite en el contenido de fenol en aguas superficiales, el valor de 1 parte por billón ($1\mu\text{g/L}$)

Resultados

- **Degradación De Clorofenoles En Aguas Reales.-** Las muestras colectadas en Andahuaylas fueron tratadas mediante el sistema fotocatalítico en el laboratorio de la Universidad de Lima. Estas muestras deben ser evaluadas tanto con los nanotubos de carbono, como con el $2\text{ClO}_i\text{TiCe}_3$ y con la relación 20-80 % elegida como la más óptima para la degradación del clorofenol. La muestra elegida a tratar fue la procedente del LUGAR 3, debido a que presentó un mayor nivel de contaminación por fenol.



Degradación de fenol en la muestra del LUGAR 3, utilizando CNT-2ClOiTICe3 de TiO₂

Conclusiones

- Se obtuvieron nanopartículas mediante el método sol-gel y nanotubos de carbono mediante el método CVD utilizado, lo cual fue demostrado mediante las microscopías electrónicas.
- Los nanotubos de carbono son buenos adsorbentes que en combinación con los nanocomposites podrían degradar al clorofenol.
- El efecto de la activación de los materiales no produce una mayor adsorción del clorofenol.
- La actividad de los nanocomposites se ve incrementada a los 20 minutos y luego permanece constante.
- El efecto del dopaje con cerio produce un incremento en la actividad fotocatalítica, el cual se ve en el contenido del 3%, pero que un incremento en este no favorece la actividad como es el caso del contenido del 10 %.

IDIC

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA
UNIVERSIDAD DE LIMA



Conclusiones

- El sistema fotocatalítico produce un aumento en la temperatura del agua contaminada artificialmente, lo cual puede favorecer la degradación del 4-clorofenol. Se plantea realizar una variación sobre el sistema fotocatalítico, donde el agua circule mediante el uso de una bomba peristáltica para evitar el sobrecalentamiento, lo cual permitirá además trabajar con mayores volúmenes de agua y estar alimentándolo continuamente. El agua descontaminada se bombearía del sistema mediante el uso de otra bomba peristáltica colocada a la salida del reactor.
- Se puede observar presencia de fenoles en las aguas de la zona, lo cual resulta perjudicial para sus pobladores, cultivos y ganadería.

IDIC

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA
UNIVERSIDAD DE LIMA

Conclusiones

- A pesar de que el mes en el que se realizó el muestreo de las aguas no era época de fumigación, se encontró una concentración por encima del límite en el agua muestreada.
- Un incremento en el contenido de oxígeno disuelto en el agua, aumenta la conductividad eléctrica del agua.
- De acuerdo a los datos reportados por el SENAMHI, se puede observar que existe una continuidad sostenida en la cantidad de radiación solar en la ciudad de Andahuaylas, lo cual permitiría la aplicación de tecnologías fotocatalíticas que puedan degradar a los compuestos orgánicos volátiles (VOCs) de manera eficiente, práctica y económica.
- El TiO_2 puede degradar a los fenoles presentes en el agua.
- El proceso de degradación se inicia a los 20 minutos de iniciado el proceso.
- Un incremento en el peso del material fotocatalítico podría aumentar la eficiencia del proceso., pero generaría un incremento en el costo de la degradación ya que los nanotubos de carbono no son materiales económicos, ni accesibles a la población.

IDIC

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA
UNIVERSIDAD DE LIMA



Agradecimientos

- IDIC por el financiamiento y apoyo al proyecto
- CONCYTEC por el financiamiento del proyecto mediante los proyectos PROCYT 2013.
- Universidad Nacional de Ingeniería por su colaboración en las medidas de caracterización.
- Universidad Autónoma de Madrid por la caracterización de los materiales
- Universidad de Buenos Aires por la caracterización y asesoría en la preparación de los nanotubos de carbono.

IDIC

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA
UNIVERSIDAD DE LIMA

