



7^{mo} Congreso de Medio Ambiente

Actas 7mo Congreso de Medio Ambiente AUGM
22 al 24 de mayo de 2012. UNLP. La Plata Argentina

ELIMINACIÓN CATALÍTICA DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES PRESENTES EN PEQUEÑAS Y MEDIANAS EMPRESAS MEDIANTE LA ADAPTACIÓN DE EXTRACTORES COMERCIALES DE AIRE

Catalytic removal of volatile organic compounds present in small and medium enterprises by adapting commercial air extractors

Jorge E Colman Lerner^{(1, 2, 3)*}, Miguel A Peluso^(1, 2), Andrés A Porta^(2, 4), Horacio J Thomas^(1, 5), Jorge E. Sambeth^(1, 2).

1. Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge J. Ronco” CONICET CCT La Plata, UNLP, 47 N° 257 (1900) La Plata, Argentina.
 2. Fac. de Ciencias Exactas, UNLP, 47 and 115 (1900) La Plata, Argentina.
 3. Centro de investigaciones del Medio Ambiente “CIMA”, Fac. de Ciencias Exactas, UNLP, 47 y 115 (1900) La Plata, Argentina.
 4. División Química Analítica, Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.
 5. Planta Piloto Multipropósito PLAPIMU, CICPBA-UNLP, C. Centenario y 506, M. B. Gonnet, Argentina.
- *jecolman@quimica.unlp.edu.ar

Palabras Clave: compuestos orgánicos volátiles, catalizadores

Keywords: volatile organic compounds, catalysts

Título breve: Eliminación catalítica de compuestos orgánicos volátiles

ABSTRACT

The work is part of the modification of a commercial air extractor, which was placed in the chimney venting a catalytic system, evaluating the elimination of Volatile Organic Compounds (VOCs) such as methyl ethyl ketone, chloroform, toluene, m-xylene, o-xylene and p-xylene. We studied the catalytic activity of systems based on platinum,

manganese oxide and manganese oxide doped Pt, all supported on bentonite monoliths. Choosing to eliminate VOCs was conducted based on a characterization of indoor air in several Small and Medium Enterprises (SMEs), households and schools in the city of La Plata and surroundings, using 3M passive diffusion monitores 3500 and subsequent analysis by gas chromatography. Among the items SMEs, we analyzed chemical, textile mills, electrical and painting, food and house local copies, found the highest levels of VOCs in the electromechanical and painting workshop followed by chemical analysis laboratories along with the workshop textiles. As for the homes and schools levels of VOCs detected were similar to each other. The results of catalytic activity indicate a better functioning of the mixed catalyst of platinum / manganese on the catalysts of platinum and manganese. The Pt catalyst activity was higher than that of study manganese oxides catalysts although the three systems were able to reduce the emission of chloroform, detecting the formation of hydrochloric acid in the gaseous effluent. The results show that these catalytic systems can be coupled satisfactorily in the venting of the air extraction equipment still working at high flow rates.

RESUMEN

El trabajo se enmarca en la modificación de un extractor de aire comercial, al cual se le colocó en la chimenea de venteo un sistema catalítico, evaluándose la eliminación de Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) tales como metiletilcetona, cloroformo, tolueno, m-xileno, o-xileno y p-xileno. Se estudió la actividad catalítica de sistemas en base a platino, óxido de manganeso, y óxido de manganeso dopado con Pt, todos ellos soportados sobre monolitos de bentonita. La elección de los COVs a eliminar se realizó en base a una caracterización del aire intramuros en varias Pequeñas y Medianas Empresas (PyMEs), hogares y escuelas de la ciudad de La Plata y alrededores, mediante la utilización de monitores de difusión pasiva 3M 3500 y posterior análisis por cromatografía gaseosa. Dentro de los rubros PyMEs, se analizaron laboratorios químicos, talleres textiles, electromecánica y pintura, casa de comida y un local de fotocopias; encontrándose los mayores niveles COVs en el taller de electromecánica y pintura seguido por los laboratorios de análisis químicos junto con el taller textil. En cuanto a los hogares y escuelas los niveles detectados de COVs fueron similares entre sí. Los resultados de la actividad catalítica indican un mejor funcionamiento del catalizador mixto de platino/manganeso por sobre los catalizadores de platino y manganeso. La actividad del catalizador de Pt fue mayor que el de MnO_x aunque los

tres sistemas fueron capaces de reducir la emisión de cloroformo, detectándose la formación de ácido clorhídrico en el efluente gaseoso. Los resultados muestran que estos sistemas catalíticos pueden ser acoplados satisfactoriamente en los venteos de los equipos de extracción de aire aún trabajando a caudales elevados.

INTRODUCCION

Estudios epidemiológicos recientes evidencian como la exposición crónica a contaminantes relacionados al tráfico vehicular y la industria química y petroquímica, tales como material particulado en suspensión, hidrocarburos aromáticos policíclicos, compuestos orgánicos volátiles, SO_2 , ozono y NO_x , producen efectos adversos al desarrollo y la función pulmonar, además del incremento de la morbilidad respiratoria, expresada frecuentemente como diagnóstico de asma o enfermedad pulmonar obstructiva crónica (EPOC), e incremento de la mortalidad, principalmente en niños. En particular, los compuestos volátiles orgánicos (COVs) comprenden un grupo importante de contaminantes de aire. Entre éstos podemos mencionar al benceno, tolueno, xilenos, hexano, heptano, cloroformo, tricloroetano y percloroetano y el ciclohexano. La exposición a COVs está asociada con efectos a nivel respiratorio y alergias.

Recientemente también se ha reconocido el papel de COVs como una de las principales fuentes de ozono troposférico, un conocido irritante de las vías respiratorias (IPCS, 2000; Tanaka *et al.*, 2000; Gauderman *et al.*, 2002; Leikauf, 2002; Weisel, 2002; Adgate *et al.*, 2004; Zhang *et al.*, 2004; Elliott *et al.*, 2006; WHO, 2006, 2009).

Las técnicas de tratamientos de COVs más importantes son la incineración, la oxidación catalítica, la adsorción, la condensación entre otros dependiendo de la concentración de COVs. Diferentes autores han propuesto la oxidación catalítica como una tecnología para eliminar compuestos orgánicos volátiles del aire interior (Obee & Brown, 1995; Zhang *et al.*, 2003; Ho & Park, 2004; Mo *et al.*, 2009). En este sentido, Centi *et al.* (2002), señala que “el desarrollo de la catálisis medioambiental innovadora es también un factor crucial para alcanzar el objetivo de desarrollar nuevas industrias sostenibles” y se propuso la reducción de la contaminación en interiores como un nuevo campo de la catálisis.

Dos tipos de sistemas catalíticos son utilizados para la oxidación destructiva de compuestos orgánicos volátiles; (i) metales nobles como Pt, y Pd y (ii) óxidos de metales de transición simples o mixtos tales como óxidos de cromo, manganeso u hopcalitas y perovskitas (Spivey *et al.*, 1989; Heck & Ferrauto, 1995). Estudios sobre la combustión total de tolueno en aire con catalizadores de Pt/Al₂O₃ presentan temperaturas que varían entre los 230°C y 300°C y para catalizadores de óxido de manganeso junto con otros metales (Zr, Fe, Co y Cu) presentan una temperatura de combustión que varía entre 220°C y 280°C (Tahir & Koh, 1989; Li *et al.*, 2009; Diehl *et al.*, 2010).

La oxidación catalítica de COVs en forma individual ha sido ampliamente estudiada, sin embargo, hay pocos artículos acerca de la eliminación de mezclas. En aplicaciones prácticas, como el tratamiento de aire contaminado en los procesos de evaporación del disolvente, la corriente de gas contiene mezclas de compuestos orgánicos volátiles que generalmente son de composición variable. En general se observa que la eliminación de

un COVs individual difiere a su oxidación estando en una mezcla de compuestos, atribuyéndose este efecto a la interacción de las diferentes especies orgánicas con el catalizador. En estudios de la oxidación de o-xileno y metilisobutilcetona en catalizadores de Pt, se observó un efecto inhibitorio de o-xileno sobre la metilisobutilcetona, debido a la competencia en los sitios activos, donde la adsorción del o-xileno por medio de electrones π del anillo aromático se ve beneficiada respecto de la cetona (Tsou *et al.*, 2005). También se ha observado un efecto inhibitorio mutuo entre tolueno y benceno utilizando $\text{Ca/Mn}_3\text{O}_4$ como catalizador (Kim and Shim, 2010), sugiriendo una reacción muy competitiva donde los compuestos se adsorben sobre los mismos sitios activos, en donde la interacción con el catalizador de platino está dada por los electrones π de los anillos aromáticos. Por otro lado también se observa un efecto de promoción en algunas mezclas de COVs. Por ejemplo Van den Brink *et al.*, (1999) observan una mejora en la actividad catalítica cuando hidrocarburos clorados se oxidan en la presencia de hidrocarburos no clorados. Asimismo los efectos de la promoción se ven beneficiados en algunas reacciones debido al carácter exotérmico de la reacción de oxidación completa, lo que eleva la temperatura a nivel local la superficie del catalizador tal como han determinado Burgos *et al.*, (2002).

El objetivo general de este trabajo es analizar la presencia de COVs en distintos lugares de trabajo donde se usan extractores de aire para renovar el ambiente y el de modificar una tecnología para lograr la eliminación de los COVs antes de ser eliminados al exterior.

Los objetivos específicos son: (i) caracterizar el aire intramuros en diferentes ambientes PyMEs, (ii) analizar la oxidación catalítica de un efluente gaseoso de composición similar a la encontrada en el aire intramuros de las PyMEs, adaptando una tecnología

comercial como son los purificadores de aire. Como fases activas se han analizado Pt, MnO_x y Pt/ MnO_x soportado sobre estructuras monolíticas cerámicas (bentonita). La finalidad de este desarrollo es primero eliminar los COVs del aire interior, mediante el extractor, y por otro que antes de ser eliminados al exterior sean tratados.

METODOLOGÍA

Monitoreo de COVs

El monitreador de vapor orgánico (OVM) consta de una membrana permeable y una placa de carbón activado de unos 180 mg montados en una matriz plástica. La sección areal por la cual la cual difunden y se adsorben los COVs es $\approx 7.07 \text{ cm}^2$ y la distancia de difusión es $\approx 1 \text{ cm}$ (Figura 1)



Figura 1. 3M 3500 utilizado en este estudio (dimensiones: 50 mm x 30 mm)

Figure 1. 3M 3500 used in this study (dimensions: 50 mm x 30 mm)

El modelo OVM 3M-3500 usa un adsorbente de carbón vegetal. Son dispositivos simples y eficaces que recogen contaminantes por difusión, para luego desorberlos con solventes adecuados e inyectados en un cromatógrafo de gases. Cumplen con las exigencias de exactitud de la OSHA del $\pm 25 \%$ en el nivel de confianza del 95 % para

los contaminantes más representativos (3M-3500, 1999; Begerow *et al.*, 1999; Namiesnik *et al.*, 2005; Kot-Wasik *et al.*, 2007).

La metodología utilizada para el monitoreo de COVs por nuestro grupo de investigación consiste en la colocación de equipos monitores pasivos (3M 3500) en hogares, escuelas y PyMEs en ambientes intramuros. En cuanto a PyMEs se muestreó en un Taller de electromecánica y pintura (5 muestras), taller textil (2 muestras), local de comida (1 muestra), laboratorio de análisis químicos (10 muestras) y local de fotocopias (1 muestra). El período de muestreo fue de 30 días, período que permite alcanzar la sensibilidad adecuada, y obtener una muestra integrada de la concentración de exposición para quienes habitan en ese lugar (Massolo, 2004; Cianni *et al.*, 2009; Wichmann *et al.*, 2009).

La concentración media C de cada componente (en $\mu\text{g m}^{-3}$) durante el intervalo de muestreo se calculó según la fórmula adoptada en el Boletín de Aplicación de 3M (1999):

$$C = [m \times A] / [r \times t]$$

Donde m es la masa absoluta del contaminante adsorbido (en μg), t el intervalo de tiempo muestreado (en minutos), r el factor de recuperación y A es una constante que incluye el coeficiente de difusión del contaminante, el área de difusión en la pastilla de carbón activado y la distancia de difusión dentro del muestreador 3M.

Preparación y Caracterización de los catalizadores

Los estudios se llevaron a cabo sobre catalizadores basados en Pt, Mn y Pt/Mn soportados en monolitos cerámicos. El soporte cerámico fue un monolito de bentonita con relación Al:Si 3.17 de acuerdo a análisis por EDS. Las características del monolito se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Características de los monolitos

Table 1. Characteristics of the monoliths

Forma de las celdas	Triangular
Densidad de celdas	3.1 celdas cm ²
Dimensión de las celdas	0.2 cm ² (0.4x0.5)
Espesor de pared	0.15 cm
Dimensiones del monolito	1.7 cm alto x 2 cm diámetro
Área abierta	1.4 cm ²

La preparación de los catalizadores soportados se realizó de la siguiente manera:

Pt/Bentonita (Pt/B): los monolitos de bentonita (figura 2) fueran sumergidos en solución de Pt(NH₃)₄(OH)₂ permaneciendo en agitación durante 60 minutos. Luego los monolitos se secaron a 100°C y calcinados a 500°C durante 3 horas.

Mn/bentonita (Mn/B): La impregnación de los monolitos se realizó en dos etapas. Primero se sumergieron los monolitos en solución acuosa de Mn(NO₃)₂ 1M, permaneciendo en agitación durante 60 minutos, luego fue secado a 100°C por 4 horas. Pasada esta etapa se procedió a la impregnación de los monolitos mediante el mismo procedimiento en solución acuosa de KMnO₄ 0,66 M, siendo secado a 100 °C y finalmente calcinado a 500°C por espacio de 3 horas.

Pt/Mn/Bentonita (Pt/Mn/B): La impregnación se realizó en 3 etapas. Primero se sumergieron los monolitos en solución acuosa de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 1M, permaneciendo en agitación durante 60 minutos, luego fue secado a 100°C por 4 horas. Pasada esta etapa se procedió a la impregnación de los monolitos mediante el mismo procedimiento en solución acuosa de KMnO_4 0,66 M, siendo secado a 100°C y finalmente calcinado a 500°C por espacio de 3 horas. Luego los monolitos de bentonita fueron sumergidos en solución de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ permaneciendo en agitación durante 60 minutos. Luego los monolitos se secaron a 100°C y calcinados a 500°C durante 3 horas.



Figura 2. monolitos de bentonita

Figure 2. bentonite monoliths

Área superficial BET, volumen de poro total y tamaño medio de partícula fueron medidos por adsorción de N_2 a temperatura de nitrógeno líquido (77 K) en un Micromeritics ASAP 2000 sorptometer.

Los catalizadores fueron caracterizados por el método de difracción de rayos X usando un difractómetro Phillips. Los patrones de difracción fueron obtenidos usando radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) con filtro de níquel a una velocidad de escaneo de 2° min^{-1} . Los patrones de difracción se tomaron a temperatura ambiente, en el intervalo de ángulos 2θ desde 5° a 70° .

Micrografías de la superficie de los monolitos, composición elemental y distribución se obtuvieron por SEM-EDS utilizando un microscopio Philips SEM 505.

Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) de los catalizadores se obtuvieron utilizando un sistema multitechnique (SPECS) equipado con un doble fuente de rayos X Mg / Al y un analizador 150 hemisférico PHOIBOS analizador operando en modo de analizador de transmisión (FAT). Energías de enlace (BE: ± 0.1 eV) se calcularon utilizando hidrocarburos adventicias (C 1s = 284,6 eV) como referencia interna.

El análisis elemental se realizó en un espectrómetro de absorción atómica Varian AA 240.

Adaptación y Desarrollo del sistema de extracción

Tal como se muestra en la figura 3 y 4 se adaptó la chimenea de un purificador de aire comercial colocándose en el ducto de salida del extractor un sistema catalítico calefaccionado mediante un sistema de resistencias eléctricas.



Figura 3. Dispositivo para el estudio de la destrucción de COVs

Figure 3. Device for the study of the destruction of VOCs

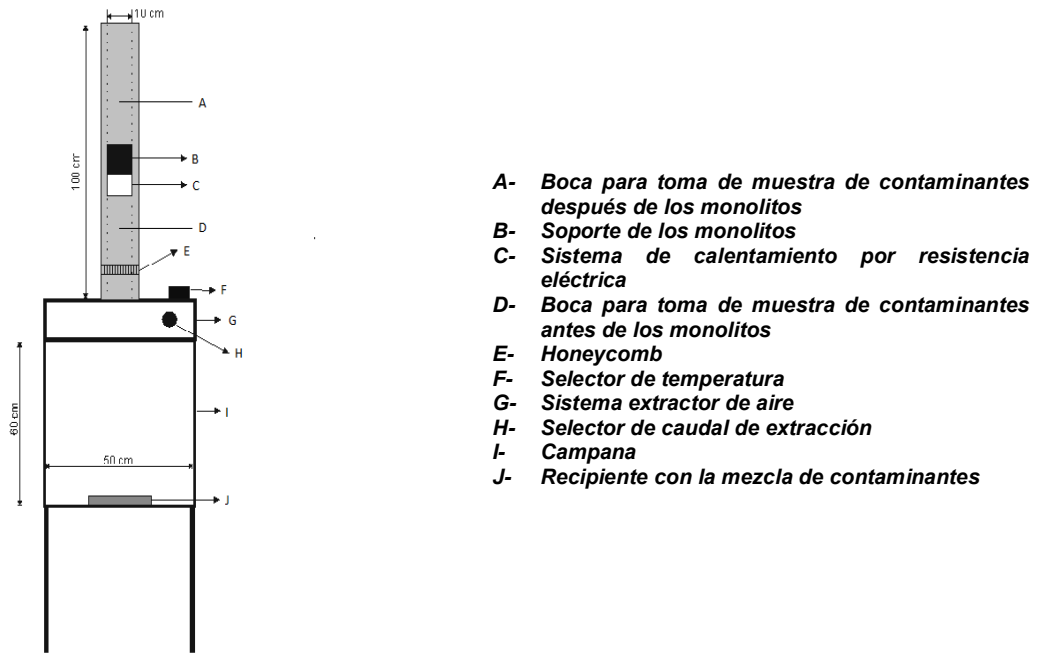


Figura 4. Esquema del dispositivo para el estudio de la destrucción de COVs

Figure 4. Schematic of the device to study the destruction of VOCs

Los monolitos fueron en total 8 y se colocaron en un dispositivo tal como el que se muestra en la Figura 5.

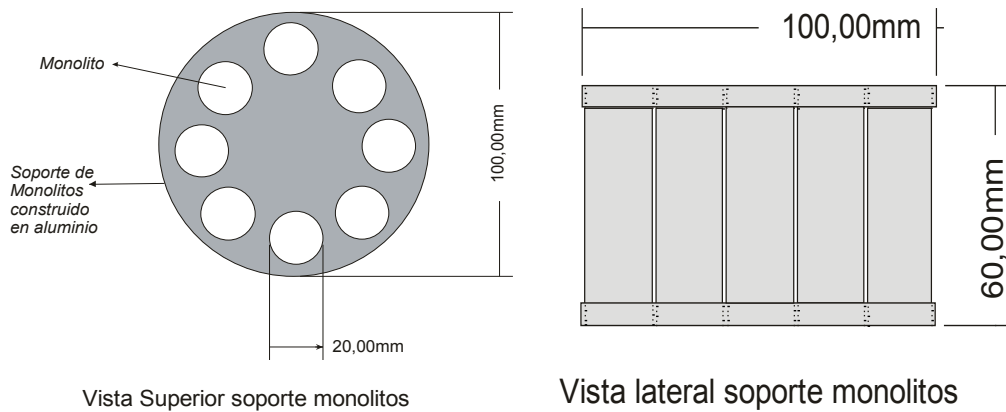


Figura 5. Vista superior y lateral del soporte para monolitos

Figure 5. Top and lateral support for monoliths

El caudal de circulación de los gases a la entrada del sistema de extracción se calculo de acuerdo a las normas ASTM (D3687-89, D3686-89), obteniéndose los siguientes resultados:

Velocidad media de los gases (v) = 166.8 m min^{-1}

Diámetro interno del conducto = 0.10 m

Área (A) = $3.14 \times (0.05 \text{ m})^2 = 0.00785 \text{ m}^2$

Caudal de los gases (Q) = $v \times A = 166.8 \times 0.00785 = 1.3094 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ ($0.022 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$).

Actividad catalítica

A partir del análisis del aire intramuros en las PyMEs se seleccionaron 6 compuestos orgánicos volátiles para evaluar el sistema catalítico, metiletilcetona, cloroformo, tolueno, m-xileno, p-xileno y o-xileno. La corriente de gas de COVs se genera a partir de la evaporación de una mezcla líquida de dichos compuestos orgánicos volátiles a temperatura constante ($28 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$), con el fin de reproducir la temperatura media observada en el interior de las PyMEs.

La concentración en la fase líquida fue de 41.5, 26.0 y 32.5% de H, Cl y C, respectivamente, lo que representa una concentración de $38 \text{ mg H N}^{-1} \text{ m}^{-3}$, $24 \text{ mg Cl N}^{-1} \text{ m}^{-3}$ y $30 \text{ mg C N}^{-1} \text{ m}^{-3}$.

Los estudios de actividad catalítica se llevaron a cabo con un nivel de agua en la corriente de gas entre 14900 y 16000 ppmv, es decir entre el 55% y 60% de humedad relativa a temperatura ambiente lo cual es comparable a la humedad de un día medio en

la zona. Las temperaturas de reacción estudiados fueron 160, 230 y 300 °C. Después de cada día de muestreo, los monolitos fueron tratados aire a 425 °C durante 90 minutos para su reactivación.

La concentración de COVs en la corriente gaseosa antes y después del soporte de monolitos se determinó por cromatografía de gases, GC Agilent 6890N equipado con un detector FID, con una columna ZB-624 (30 m x 320 mm x 1.80 µm). Antes de los análisis de GC, los contaminantes se muestrearon mediante tubos de carbón activado a un ritmo de 0.150 L min⁻¹ durante unos 40 minutos. Luego, los COVs se desorben con 1 ml de diclorometano grado GC y fueron sometidos a sonicación durante 15 minutos antes de analizar por cromatografía de gases.

Para el muestreo de Cl₂ y HCl se hizo burbujear, mediante una bomba de muestreo de aire, la corriente gaseosa de salida sobre una solución de NaOH 0.1N (15ml). El Cloro se analizó por método colorimétrico de la DFD (N, N-dietil-p-fenilendiamina, SM-4500Cl-G) y el ClH se determinó por titulación argentométrica (SM-4500-Cl—B).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Monitoreo de COVs

Se observó que los niveles de COVs en el taller de electromecánica y pintura son varias veces superiores a los otros sitios muestreados en varios órdenes de magnitud, mayormente en cloroformo, tetracloruro de carbono (solo detectado en 1 muestreo de

los 5 realizados, que coincidió con el proceso de pintado de un automóvil), tolueno y xilenos (Tabla 2). Estos resultados son esperables dadas las actividades habituales en este tipo de talleres, en donde se utilizan solventes orgánicos como insumos frecuentes para las operaciones de pintado, limpieza de partes mecánicas. Una situación similar se observa para los laboratorios de análisis químicos, especialmente con los compuestos clorados, usados como solventes universales para una gran cantidad de pretratamiento de muestras y análisis.

En el caso del taller textil, sólo se observa un nivel destacado de hexano y BTEX asociado probablemente a su cercanía (50 m) al taller de electromecánica y pintura.

Finalmente, los niveles de COVs en hogares y escuelas son comparables encontrándose al n-hexano (5.42 y 5.46 $\mu\text{g m}^{-3}$ respectivamente), tolueno (5.49 y 7.68 $\mu\text{g m}^{-3}$) y limoneno en los hogares (14.09 $\mu\text{g m}^{-3}$) como los valores más elevados. En la Figura 6 se puede observar la comparación entre los niveles de COVs encontrados en ambientes intramuros (mediana hogares, escuelas). En la Figura 7 se pueden observar los niveles de contaminación expresados como $\mu\text{g C N}^{-1}\text{m}^{-3}$ y $\mu\text{g Cl N}^{-1}\text{m}^{-3}$ correspondientes a las diferentes PyMEs muestreadas.

Tabla 2. Niveles de COVs intramuros en las distintas PyMEs (mediana en $\mu\text{g m}^{-3}$).**Table 2.** Indoor levels of VOCs in different SMEs (median in mg m^{-3}).

Compuesto	Taller Electromecánica y pintura	Taller Textil	Laboratorios de análisis químicos	Local de comida	Local de Fotocopias	LD
n-Hexano	49.58	29.55	5.49	ND	ND	0.28
MEK	23.79	ND	0.94	ND	ND	0.51
CHCl_3	47.77	ND	63.32	ND	ND	0.50
Ciclohexano	ND	ND	ND	3.52	ND	0.31
CCl_4	436.54	ND	21.40	ND	ND	0.74
Benceno	28.81	ND	5.38	ND	ND	0.18
1,2-Dicloroetano	ND	ND	ND	ND	ND	0.64
Tricloroetileno	109.45	ND	0.90	ND	ND	0.53
Metilciclohexano	43.79	ND	0.69	1.67	1.8	0.43
MIBK	296.69	ND	1.24	ND	ND	0.38
Tolueno	243.08	8.89	9.25	3.01	4.38	0.39
Percloroetileno	ND	ND	ND	ND	ND	1.11
2-Hexanona	ND	ND	ND	ND	ND	0.47
Etilbenceno+m-	379.08	9.19	3.11	ND	ND	0.38
p-Xileno	721.77	ND	2.58	ND	3.04	0.49
o-Xileno	257.94	14.35	9.04	ND	ND	0.50
Estireno	168.53	ND	ND	ND	ND	1.89
Cumeno	ND	ND	ND	ND	ND	0.51
n-Decano	ND	2.98	ND	2.11	2.19	0.60
Limoneno	ND	2.59	ND	2.48	ND	0.41
n-Dodecano	ND	1.92	ND	ND	ND	0.47
Naftaleno	ND	ND	ND	ND	ND	0.79

ND: no detectable; LD: Límite de detección en $\mu\text{g m}^{-3}$

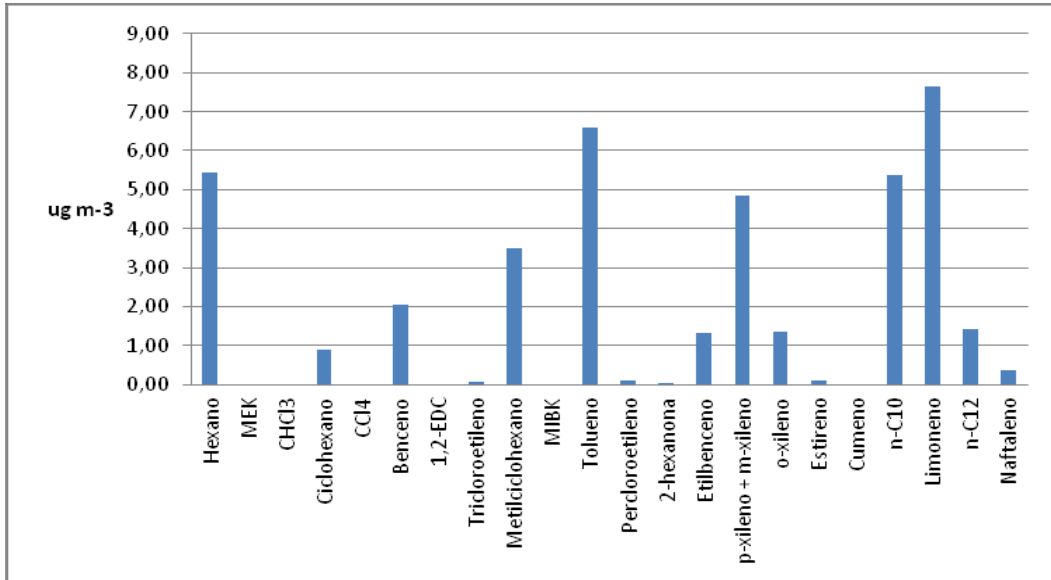


Figura 6. Niveles de COVs en ambientes intramuros.

Figure 6. Indoor levels of VOCs in indoor environments.

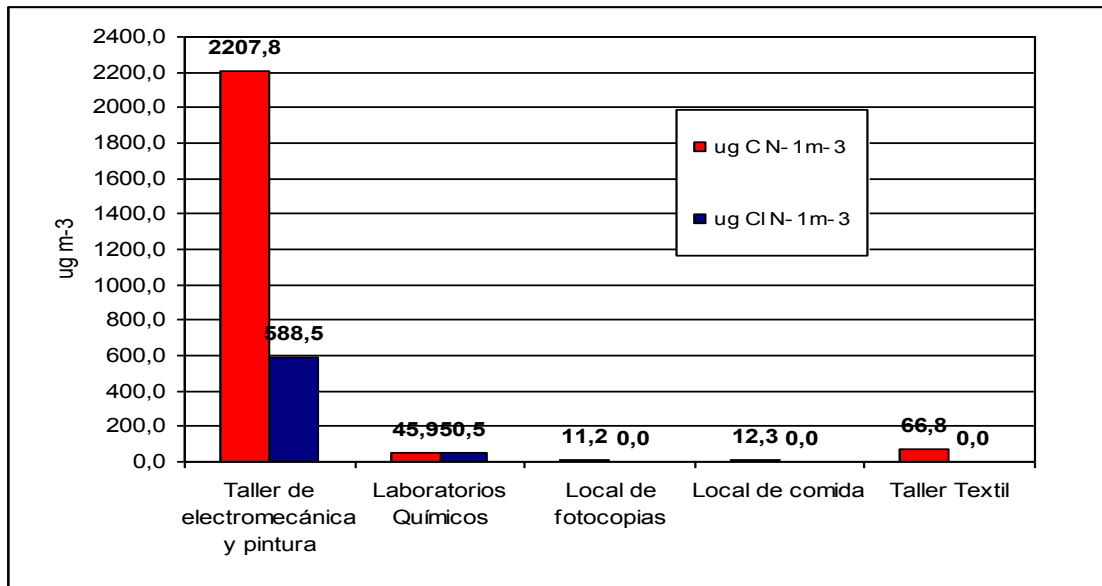


Figura 7. Niveles de contaminación intramuros en las PyMEs.

Figure 7. Indoor air pollution levels in SMEs.

Caracterización de los catalizadores

Mediante espectroscopia de absorción atómica se determino el contenido de platino en los catalizadores siendo de 0.23 % p/p para Pt/B y de 0.22% p/p para Pt/Mn/B.

Los resultados de superficie específica, volumen y tamaño de poro de la bentonita soporte (B) como de los sólidos Pt/B, Mn/B y Pt/Mn/B se muestran en la tabla 3, siendo en todos los casos las isoterms de adsorción del tipo II.

Tabla 3. Propiedades texturales de los monolitos.

Table 3. Textural properties of the monoliths.

Catalizador	SBET (m ² /g)	Vp (cm ³ /g)	Dp (Å)
B	52.6	0.164	124.4
Pt/B	35.5	0.148	167.1
Mn/B	56.9	0.164	114.9
Pt/Mn/B	58.2	0.153	74.3

En la Figura 8 se observan los espectros de DRX, en los mismos se destacan en el caso de Mn/B la formación de las fases α -Mn₂O₃ y K_{0,7}MnO₂ y en el sólido Pt/B la formación del óxido PtO₂. En el caso de Pt/Mn/B se observan las mismas fases para Mn y Pt que para los catalizadores de MN/B y Pt/B.

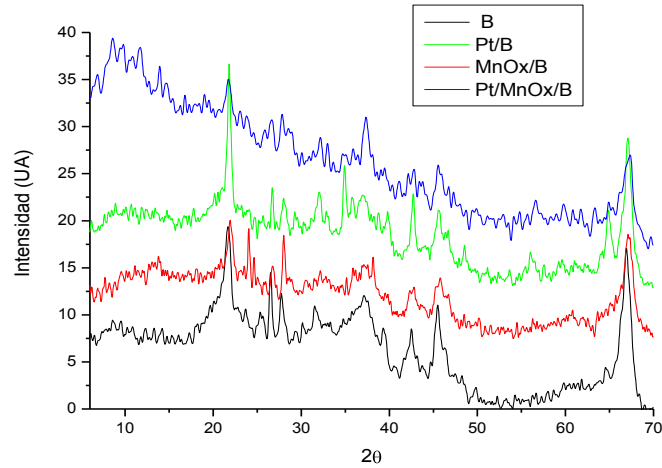
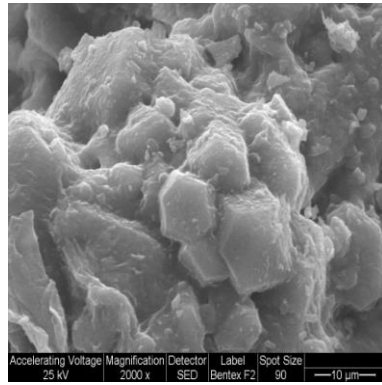


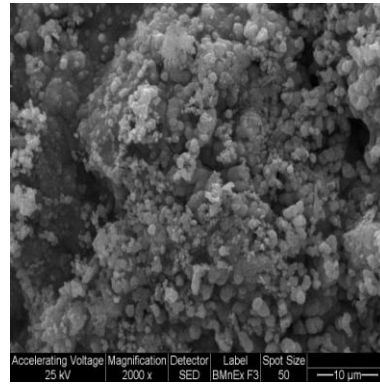
Figura 8. Espectros de DRX de la bentonita, Mn/B, Pt/B y Pt/Mn/B

Figure 8. XRD spectra of the bentonite, Mn/B, Pt/B and Pt/Mn/B

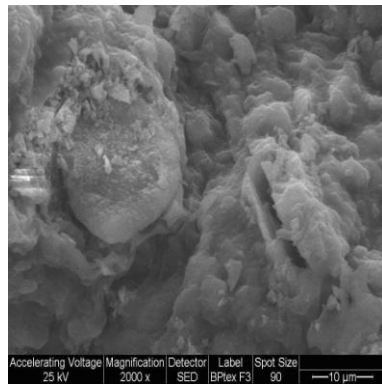
El análisis por microscopia de barrido electrónico (SEM) del soporte y de los catalizadores soportados se muestra en las figuras 9a-d. Se puede observar que el sólido Pt/B (Figura 9c) tiene una morfología similar a la del soporte (Figura 9a), mientras que el Mn/B y Pt/Mn/B (Figuras 9b y 9d) muestran un conjunto de partículas de la superficie pequeña en la apoyo de la matriz. Los resultados de la caracterización estructural nos permiten decir que para el catalizador Pt/B el Pt ocluye los poros de la bentonita, mientras que en el catalizador Mn/B el MnO_x se encuentra en la superficie del soporte cambiando su morfología. En el caso de del catalizador Pt/Mn/B el Pt ocluye dentro de las estructuras del MnO_x generando que no se pueda observar la señal de Pt mediante el detector de espectro se rayos X característicos (EDS) acoplado al SEM. Los elementos encontrados en la superficie del soporte y de los catalizadores se muestran en la tabla 4.



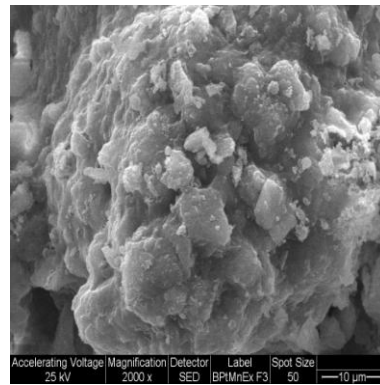
(9a)



(9b)



(9c)



(9d)

Figura 9. Micrograffías SEM de los monolitos, (a) Bentonita; (b) Mn/B, (c) Pt/B y (d) Pt/Mn/B

Figure 9. SEM micrographs of the monoliths, (a) Bentonite; (b) Mn/B; (c) Pt/B and (d) Pt/Mn/B

Tabla 4. Elementos en la superficie de los monolitos (SEM-EDS).

Table 4. Elements on the surface of the monoliths (SEM-EDS).

Elemento	B	Mn/B	Pt/B	Pt/Mn/B
O	x	x	x	x
Na	x	x	x	x
Mg	x	x	x	x
Al	x	x	x	x
Si	x	x	x	x
Ca	x	x	x	x
Mn		x		x
Pt			x	

Los resultados de XPS se muestran en la tabla 5. Para el catalizador Mn/B, el pico O1s compuesto por tres componentes a 529.5 eV, 530.9 eV y 534.8 eV, atribuidos a O^{\ominus} , OH^- y H_2O respectivamente. La forma del espectro de Mn2p puede ser reproducido con las componentes del Mn2p_{3/2} a 641.1 eV atribuido a Mn(III), y a 643.1 eV atribuido a Mn(IV).

El splitting multiplete Mn3s fue de 4.8. De acuerdo con literatura, para determinar los estados químicos superficiales se puede utilizar el Mn2p y el valores satélite asociados como, la separación Mn2p_{3/2}-O1s y el splitting multiplete Mn3s. La correlación entre la energía de enlace (Mn2p_{3/2}-O1s) y el splitting multiplete Mn3s nos permite decir que el estado de oxidación promedio (AOS) del catalizador Mn/B se encuentra entre 3.6 y 3.8, que está de acuerdo con los resultados de (Dai *et al.*, 2006) y (Barrio *et al.*, 2005), que han informado de AOS de manganeso entre 3.5 y 3.8.

Para el catalizador Pt/B el Pt4f_{7/2} puede reproducirse con las componentes a 70.6 y 73.9 eV, atribuidas a Pt y Pt (IV), respectivamente (Arico *et al.*, 2001). El pico O1s consiste en dos componentes a 528.9 y 530.8 eV atribuidos a O^{\ominus} and OH^- .

En cuanto al Pt/Mn/B espectro de Mn2p puede ser reproducido con las componentes del Mn2p_{3/2} a 642.1 eV y 644.9 eV asignados a Mn (IV) y a Mn con estado de oxidación superior a IV (tendiendo a VII). El pico O1s consiste en dos componentes a 530.1 eV y 532.1 eV atribuidos a O^{\ominus} y OH^- respectivamente. Del análisis del splitting multiplete Mn3s da un estado de oxidación de 4, siendo el pico de 644.9eV a Mn(VII) que no se ha reducido. El pico Pt4f_{7/2} puede reproducirse con las componentes a 72.1 eV y 74.6 eV

son asignados a Pt(II) y Pt(IV) posiblemente enlazados a OH⁻ y O⁼

(www.lasurface.com).

Tabla 5. resultados XPS de los catalizadores

Table 5. XPS results of catalysts

Catalizador	Mn 2p3/2	Pt 4f7/2	O 1s
Pt/B		70.6	528.9
		73.9	530.8
Mn/B	641.1		529.5
	643.1		530.9
			534.8
Pt/Mn/B	642.1	72.1	530.1
	644.9	74.6	532.1

Actividad catalítica

La actividad catalítica de los catalizadores de MnO_x, Pt y Pt/MnO_x soportados sobre bentonita se muestra en las tablas 6-8.

Tabla 6. Conversión % de los COVs a 160 °C

Table 6. Conversion % of VOCs to 160 °C

Compuesto	T = 160°C		
	Mn/B	Pt/B	Pt/Mn/B
MEK	12.9	11.2	37.7
CHCl3	17.9	28.5	25.1
Tolueno	0.4	10.8	34.0
m-Xileno	11.9	14.5	46.8
p-Xileno	11.0	14.3	48.0
o-Xileno	7.8	14.5	48.2

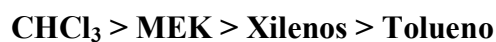
Tabla 7. Conversión % de los COVs a 230 °C.**Table 7.** Conversion % of VOCs to 230 °C.

Compuesto	T = 230°C		
	Mn/B	Pt/B	Pt/Mn/B
MEK	31.3	36.3	51.5
CHCl₃	28.3	41.7	56.1
Tolueno	1.0	27.0	55.4
m-Xileno	16.0	26.1	50.3
p-Xileno	18.2	25.3	53.4
o-Xileno	16.1	26.6	54.2

Tabla 8. Conversión % de los COVs a 300 °C**Table 8.** Conversion % of VOCs to 300 °C

Compuesto	T = 300°C		
	Mn/B	Pt/B	Pt/Mn/B
MEK	81.8	88.0	91.6
CHCl₃	84.9	95.0	95.0
Tolueno	2.4	55.0	91.4
m-Xileno	19.9	65.2	90.7
p-Xileno	27.2	63.5	94.2
o-Xileno	21.4	62.7	95.9

Tanto para el catalizador de MnO_x como para el de Pt el orden de combustión de los contaminantes fue el siguiente:



En ambos casos se obtuvo conversiones superiores al 80% para el CHCl₃ y MEK, siendo pobre la actividad catalítica del catalizador de MnO_x frente al tolueno y xilenos a

diferencia del Pt que evidencio conversiones del orden del 55-60 % para dichos compuestos.

Para el catalizador Pt/MnO_x el orden de conversión se modifica, superando en todos los casos el 90% de conversión:



Del análisis de la solución alcalina por donde se hizo pasar el efluente gaseoso se pudo detectar la formación de HCl y no la formación de Cl₂ (SM-4500-Cl-B y SM-4500Cl-G). El estudio por DRIFTS de los catalizadores (Figura 10) luego de la oxidación del CHCl₃ permitió la detección de bandas a 1572, 1788 y 1868 cm⁻¹. La primera de las bandas puede ser asignada a la formación de carboxilatos (Davidov, 1999). Las otras dos podrían ser atribuidas a especies cloradas orgánicas. La banda a 1788 cm⁻¹ es asignada a la especie COHCl (Ramachandran, 1996) la cual es considerada la especie precursora de HCl y CO₂. La otra banda de acuerdo con Chen *et al.* (2001) puede ser asociada a la especie ClCO.

Analizando la eliminación de los COVs desde el punto de vista de las emisiones puede verse que el sólido Pt/MnO_x/B es un catalizador prometedor para este tipo de mezclas de disolventes de uso común en PyMEs tales como Talleres de electromecánica y pintura. Por otra parte, el sistema en estudio “extractor de aire/sistema catalítico” ha demostrado un uso potencial como banco de prueba para pequeñas empresas que posean sistemas de purificación de aire de este tipo evitando así las emisiones de COVs al medio ambiente.

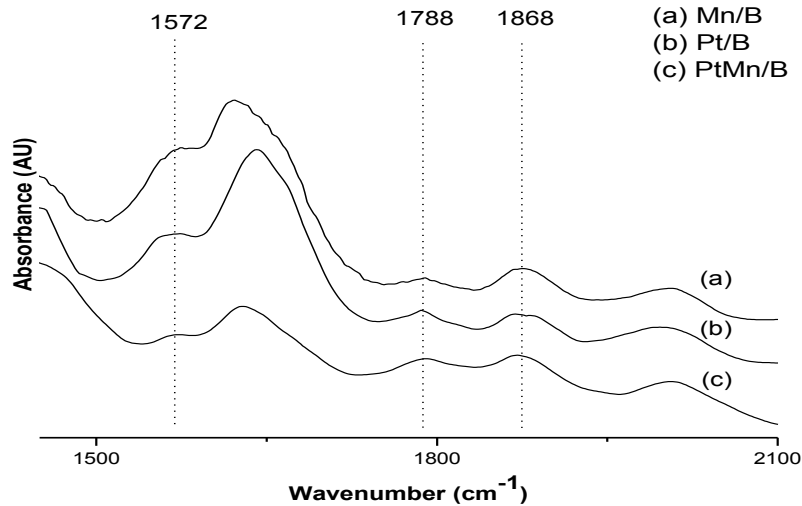


Figura 10. Espectros DRIFTS de catalizadores utilizados

Figure 10. DRIFTS spectra of catalysts used

CONCLUSIONES

En la actualidad se reconoce la importancia de los compuestos orgánicos volátiles en la contaminación del aire y sus efectos en la salud pública. Por tal motivo, resulta relevante contar con métodos sencillos y accesibles para tratamiento de los efluentes gaseosos a pequeña y mediana escala.

El monitoreo de los ambientes intramuros evidencio que los niveles más altos de COVs están asociados a rubros en donde se trabaja frecuentemente con solventes, tanto para dilución de pinturas y limpieza de partes mecánicas (taller de electromecánica y pintura), como su utilización como reactivos en tratamientos de muestras y análisis de las mismas (laboratorios de análisis químicos).

En el local de fotocopias los niveles de tolueno y xilenos pueden asociarse a los solventes que contienen las tintas y/o tonners utilizados en los trabajos de impresión.

Los altos niveles de hexano y BTEX asociados al taller textil pueden explicarse a contaminación proveniente del aire extramuros debido a su cercanía al taller de electromecánica y pintura.

Los niveles de COV's encontrados en escuelas y hogares pueden asociarse a distintos productos de uso común (productos de limpieza, aromatizantes, etc.), sistemas de calefacción, como a contaminación proveniente del aire extramuros (alcanos, BTEX).

Respecto al tratamiento de los efluentes gaseoso, a partir de sencillas modificaciones de un extractor de aire comercial, colocando en la chimenea de venteo del mismo un dispositivo catalítico se analizó la destrucción de una mezcla COVs formada por CHCl_3 , MEK, tolueno y xilenos.

El catalizador de Pt/MnO_x evidencio la mejor actividad catalítica para todos los COVs estudiados respecto a los catalizadores de MnO_x y Pt, aunque los tres sistemas tuvieron fueron capaces de reducir la emisión de CHCl_3 y MEK a la atmósfera.

El sistema catalítico desarrollado en este trabajo se presenta como una tecnología prometedora para reducir la contaminación en aire intramuros en pequeñas y medianas empresas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC-PBA) y Planta Piloto Multipropósito (PLAPIMU, CIC-PBA-UNLP) por su apoyo al financiar el presente estudio.

A.A. Porta es miembro de la carrera de investigación de la CIC-PBA, M.A. Peluso, J.E. Sambeth y H.J. Thomas son miembros de la carrera de investigador del CONICET y JE Colman Lerner es becario doctoral del CONICET.

REFERENCIAS

- 3M. 1999. Guía de Toma de muestras y análisis para monitores de vapores orgánicos 3500 y 3520. 3M España S.A. Departamento de Productos de Protección Personal, Servicio técnico
- Adgate JL, Church TR, Ryan AD, Ramachandran G, Fredrickson AL, Stock TH, Morandi MT & Sexton K, 2004. Outdoor, indoor, and personal exposure to VOCs in children. *Environ Health Perspective*. 112 (14): 1386-1392
- Arico A, Shukla A, Kim H, Park S, Min M & Antonucci V, 2001. An XPS study on oxidation states of Pt and its alloys with Co and Cr and its relevance to electroreduction of oxygen. *Applied Surface Science* 172: 33-40
- ASTM D3687-89. Analysis of organic compound vapor collected by the activated charcoal tube adsorption method.
- ASTM D3686-89. Sampling atmospheres to collected organic compound vapors
- ASTM D3464-91. Velocity average in a duct using thermal anemometer
- Barrio I, Legorburu I, Montes M, Dominguez M, Centeno M & Odriozola J. 2005. New redox deposition-precipitation method for preparation of supported manganese oxide catalysts. *Catalysis Letters*, 101: 151-157

- Begerow J, Jermann E, Keles T & Dunemann L, 1999. Performance of two different types of passive samplers for the GC/ECD-FID determination of environmental VOC levels in air. *Fresenius Journal Analytical Chemistry*, 363: 399–403
- Burgos N, Paulis M, Mirari AM & Montes M, 2002. Deep oxidation of VOC mixtures with platinum supported on Al₂O₃/Al monoliths. *Applied Catalysis B: Environmental*, 38: 251-258
- Centi G, Ciambelli P, Perathoner S & Russo P, 2002. Environmental catalysis: trends and outlook. *Catalysis Today*, 75: 3-15
- Chen S, Chu L, Chen Y, Chen I & Chen YL, 2001. Detection of ClCO with time-resolved Fourier-transform infrared absorption spectroscopy. *Physica Letters A*, 333, 365-370
- Cianni N, Müller A, Lespade P, Aguilar M, Matamoros N, Colman Lerner JE, Martín M, Chiapperini V, Bussi L, Massolo L, Wichmann F & Porta A, 2009. Contaminación Atmosférica en Argentina. P 37-44 En: Puliafito E & Quaranta N (Edit), *Contribuciones de la II Reunión Anual PROIMCA*. Universidad Tecnológica Nacional, Buenos Aires
- Dai Y, Wang K, Zhao J & Xie J, 2006. Manganese oxide film electrodes prepared by electrostatic spray deposition for electrochemical capacitors from the KMnO₄ solution. *Journal of Power Sources*, 161: 737–742
- Davidov A, 1990. *Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides*. John Wiley & Sons, New York, USA
- Diehl F, Barbier J, Duprez D, Guibard I & Mabilon G, 2010. Catalytic oxidation of heavy hydrocarbons over Pt/Al₂O₃. Influence of the structure of the molecule on its reactivity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 95: 217–227
- Elliott L, Longnecker MP, Kissling GE & London SJ. 2006. Volatile Organic Compounds and Pulmonary Function in the Third National Health and Nutrition

- Examination Survey, 1988–1994. *Environmental Health Perspectives*, 114 (8): 1210-1214
- Gauderman WJ, Gilliland F & Vora H. 2002. Association between Air Pollution and Lung Function Growth in Southern California Children: Results from a Second Cohort. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 166: 76-84
 - Heck R & Ferrauto R, 1995. *Catalytic air pollution control: commercial technology*. Van Nostrand Reinhold, New York
 - Ho W & Park K, 2004. Heterogeneous photocatalysis of aromatic and chlorinated volatile organic compounds (VOCs) for non-occupational indoor air application. *Chemosphere*, 57: 555-565
 - Database of spectral data. <http://www.lasurface.com/database/elementxps.php>
 - IPCS (International Programme on Chemical Safety). 2000. *International Programme on chemical safety Environmental Health criteria 214: Human Exposure Assessment*. World Health Organization, Geneva
 - Kim S & Shim W, 2010. Catalytic combustion of VOCs over a series of manganese oxide catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 98: 180-185
 - Kot-Wasik A, Zabiegała B, Urbanowicz M, Dominiak E, Wasik A & Namiesnik J, 2007. Advances in passive sampling in environmental studies. *Analytica Chimica Acta*, 602: 141–163
 - Massolo L. 2004. *Exposición a contaminantes atmosféricos y factores de riesgo asociados a la calidad de aire en La Plata y alrededores*. Tesis doctoral aprobada en Agosto 2004. Facultad de Ciencias Exactas, UNLP. La Plata, Argentina: 225p
 - Massolo L, Rehwagen M, Porta A, Herbarth O, Ronco A & Müller A, 2010. Indoor–Outdoor Distribution and Risk Assessment of Volatile Organic Compounds in the Atmosphere of Industrial and Urban Areas. *Environmental Toxicology*, 25(4): 339-349

- Mo J, Zhang Y, Xu Q, Lamson J & Zhao R. 2009. Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review. *Atmospheric Environment*, 43: 2229-2246
- Namiesnik J, Zabiegała B, Kot-Wasik A, Partyka M & Wasik A. 2005. Passive sampling and/or extraction techniques in environmental analysis: a review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 381: 279–301
- Obee T & Brown R. 1995. TiO₂ Photocatalysis for Indoor Air Applications: Effects of Humidity and Trace Contaminant Levels on the Oxidation Rates of Formaldehyde, Toluene, and 1,3-Butadiene. *Environmental Science & Technology*, 29: 1223-1231
- Leikauf GD. 2002. Hazardous Air Pollutants and Asthma. *Environmental Health Perspectives*, 110 (S4): 505-526
- Li W, Wang J & Gong H. 2009. Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts. *Catalysis Today*, 148: 81–87
- Ramachandran B, Green H & Chatterjee S, 1996. Decomposition characteristics and reaction mechanisms of methylene chloride and carbon tetrachloride using metal-loaded zeolite catalysts. *Applied Catalysis B: Environment*, 8: 157-182
- SM-4500Cl-G determinación de cloro por método colorimétrico de la DFD (N, N-dietil-p-fenilendiamina). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, <http://www.standardmethods.org/>.
- SM-4500-Cl-B. Determinación de cloruros por titulación argentométrica. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, <http://www.standardmethods.org/>.
- Spivey J, Andersson J & Boudart M. 1989. Complete oxidation of Volatile Organics, Catalysis, a Specialist Periodical Report *Royal Chem. Soc. Cambridge*, 8
- Tahir S & Koh C. 1989. Catalytic destruction of volatile organic compound emissions by platinum bases catalyst, *Chemosphere*, 38: 2109-2116

- Tanaka PL, Oldfield S, Neece JD, Mullins CB & Allen DT. 2000. Anthropogenic Sources of Chlorine and Ozone Formation in Urban Atmospheres. *Environmental Science & Technology*, 34 (21): 4470–4473
- Tsou J, Magnoux P, Guisnet M, Orfao J & Figueiredo J. 2005. Catalytic oxidation of volatile organic compounds: Oxidation of methyl-isobutyl-ketone over Pt/zeolite catalysts. *Applied Catalysis B: Environment*, 57: 117-123
- Van den Brink R, Mulder P & Louw R. 1999. Catalytic combustion of chlorobenzene on Pt/ γ -Al₂O₃ in the presence of aliphatic hydrocarbons. *Catalysis Today*, 54: 101-106
- Weisel CP. 2002. Assessing Exposure to Air Toxics Relative to Asthma. *Environmental Health Perspectives*, 110 (S4): 527-537
- WHO (World Health Organization). 2006. Guías de calidad del aire de la OMS relativas al material particulado, el ozono, el dióxido de nitrógeno y el dióxido de azufre. Actualización mundial 2005. WHO/SDE/PHE/OEH/06.02. Organización Mundial de la Salud, http://whqlibdoc.who.int/hq/2006/WHO_SDE_PHE_OEH_06.02_spa.pdf
- WHO (World Health Organization). 2009. Environmental Health Criteria 239. Principles for Modelling Dose–Response for the Risk Assessment of Chemicals. Published under the joint sponsorship of the United Nations Environment Programme, the International Labour Organization and the World Health Organization. World Health Organization, Geneva
- Wichmann FA, Busi LE, Cianni NF, Massolo L, Müller A, Porta A & Sly PD, 2009. Increased asthma and respiratory symptoms in children exposed to petrochemical pollution. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 12 (3): 632-638
- Zhang R, Lei W, Tie X & Hess P, 2004. Industrial emissions cause extreme urban ozone diurnal variability. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 101: 6346-6350

- Zhang Y, Yang R & Zhao R. 2003. A model for analyzing the performance of photocatalytic air cleaner in removing volatile organic compounds. *Atmospheric Environment*, 37: 3395-3399