

# DESCOMPOSICION DEL OZONO DURANTE LA INTERACCION GAS-SOLIDO A TEMPERATURA AMBIENTE

E. Reguera, J. Molerio y C. Portilla.

Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Avenida 25 y 158. Playa, Ciudad de La Habana, Cuba.

Recibido: 2 de enero de 1994.

**RESUMEN.** En este trabajo se discuten los mecanismos a través de los cuales tiene lugar la descomposición del ozono con énfasis en las reacciones que ocurren durante la interacción con compuestos sólidos. Finalmente, se describe el desarrollo y aplicación de un catalizador para la descomposición del ozono en efluentes gaseosos que opera a temperatura ambiente, con una capacidad de descomposición de 80 mg/g de catalizador. Los ensayos de laboratorio y el trabajo continuo durante más de dos años, no ha evidenciado síntomas de envenenamiento del catalizador.

**ABSTRACT.** In this paper the mechanisms through which gaseous ozone can be decomposed are discussed. Emphasis is given to those reactions observed during the ozone interaction with solid compounds. Finally, the development and application of a catalyst for ozone decomposition that works at room temperature, with a capacity of about 80 mg O<sub>3</sub>/g of catalyst is described. No poisoning of this catalyst was observed from the laboratory tests and its practical use during more than two years.

## INTRODUCCION

En las diversas aplicaciones del ozono, industriales, médicas, etc., este fuerte oxidante, generalmente se manipula en forma gaseosa, mezclado con aire u oxígeno, en dependencia del gas de partida y de la aplicación específica de que se trate. Por consiguiente, es muy frecuente que el efluente gaseoso residual contenga ozono. Una concentración de ozono en el aire de 0,015 ppm produce un fuerte y desagradable olor y para concentraciones mayores su inhalación resulta tóxica.<sup>1</sup> Algunos países fijan la concentración máxima permisible del ozono en el aire<sup>2</sup>, en 0,1 ppm y por consiguiente, establecen estrictos controles sobre las diversas fuentes de contaminación.<sup>3</sup>

La presencia del ozono en el entorno del hombre, ocasiona otros efectos negativos, entre ellos, acelera el deterioro de artículos de goma y de algunos plásticos,<sup>4</sup> muy frecuentes en la vida moderna. En consecuencia, uno de los problemas a resolver en las aplicaciones del ozono es encontrar un método eficiente para destruir el ozono residual. Esto normalmente se logra haciendo pasar dichos efluentes gaseosos por una zona muy caliente (a más de 330 °C)<sup>5</sup> o a través de un filtro que contenga carbón activado. El primero de estos métodos consume energía y en el segundo ocurre la combustión del carbón. Una alternativa es obtener compósitos inorgánicos capaces de lograr la destrucción del ozono a temperatura ambiente. Con este fin se han reportados ensayos relativos al empleo de algunas arenas naturales,<sup>6</sup> fibras cerámicas de hopcalita,<sup>7</sup> metales nobles,<sup>8,9</sup> óxidos metálicos,<sup>10,11</sup> otros materiales inorgánicos tales como vidrios y cenizas,<sup>12-14</sup> complejos de coordinación,<sup>15-18</sup> etcétera.

En este contexto es que se enmarca el presente trabajo, en el cual se describe un compuesto (mezcla) de óxidos de metales de transición y un aluminosilicato (caolín), en una proporción determinada, aglutinada con alcohol polivinílico, resultando un sólido microporoso que posee una elevada capacidad para destruir el ozono a temperatura ambiente. Al mismo tiempo, se discuten evidencias experimentales relativas al mecanismo por el cual tiene lugar dicho proceso

## Bases químico-físicas de la descomposición del ozono durante la interacción gas-sólido

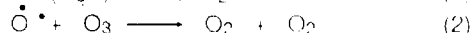
El ozono es una molécula termodinámicamente inestable, liberando 34,5 kcal por mol de ozono que se disocia. Su descomposición puede ocurrir por diferentes vías: térmica, mecánica, fotolítica y químico-catalítica.

La descomposición térmica tiene lugar a cualquier temperatura, sin embargo, para el 100 % de descomposición del ozono residual, el termoreactor debe alcanzar una temperatura superior a los 330 °C.<sup>5</sup> Por supuesto, que esta temperatura puede ser inferior pero a expensas de aumentar los tiempos de residencia del efluente gaseoso en la zona caliente.

La vía mecánica es aquella asociada a colisiones entre las moléculas de ozono y la superficie del sólido, e incluso durante las colisiones gas-gas. Este mecanismo está siempre presente, pero por sí sólo no es suficiente para asegurar una óptima eliminación del ozono residual.

La fotólisis ocurre con radiación de longitud de onda en el rango 200 - 300 nm,<sup>19</sup> alcanzando su máximo en el entorno de los 254 nm, justamente en la zona de emisión de las lámparas de mercurio a baja presión. A través de este mecanismo la capa de ozono presente en las altas capas de la atmósfera protege al hombre y su entorno de la radiación ultravioleta solar. La fotólisis pudiera combinarse con sustancias catalíticamente activas para la descomposición del ozono, con lo cual aparecería una vía adicional de descomposición a través de los fotoelectrones emergentes de la superficie del sólido.<sup>20</sup> Los sitios de los cuales salen esos fotoelectrones quedarían activados para descomponer una molécula de ozono. Sin embargo, que se sepa, la combinación fotólisis catalítica no ha sido explorada en la práctica y siempre sería más compleja que el simple uso de un catalizador a temperatura ambiente.

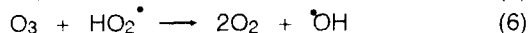
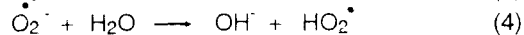
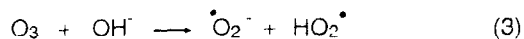
La vía catalítica está siempre asociada a una interacción de tipo químico-físico. La molécula gaseosa se adsorbe instantáneamente sobre la superficie activa, formándose un complejo activado inestable que se descompone rápidamente. Como promedio las reacciones observadas son



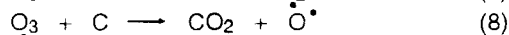
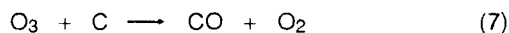
donde  $(O_3S)^*$  es el complejo activado y S representa la superficie del sólido.

La eficiencia del catalizador no dependerá solamente de su actividad intrínseca, sino también, de su capacidad para desorber el oxígeno generado en la reacción de descomposición del ozono.

Los estudios de ozonización en medio acuoso demuestran que los grupos hidroxilos juegan un importante papel como iniciadores de la descomposición del ozono.<sup>21-26</sup> En la superficie de los sólidos pueden estar presentes también estos grupos y jugar un papel importante como sitios activos iniciadores de reacciones de descomposición:



Ciertos compuestos pueden descomponer el ozono a través de una reacción de oxidación. Este tipo de mecanismo ha sido observado en algunos complejos de metales de transición.<sup>15-18</sup> Si ocurre que el estado oxidado resultante es lo suficientemente inestable para retornar rápidamente al estado inicial por reducción, entonces puede tener importancia práctica como una vía para la descomposición del ozono.<sup>27</sup> Si la reacción de oxidación es irreversible, entonces necesariamente habrá un consumo del destructor, como ocurre en el caso del carbón activado, en el cual se produce CO y CO<sub>2</sub>:



Sobre la superficie del carbón activado se adsorbe una gran cantidad de ozono<sup>28-30</sup> y es a partir de ese ozono adsorbido que tiene lugar, fundamentalmente, la reacción de oxidación. Las 34,5 kcal que se liberan por cada mol de ozono que se disocia pueden resultar suficiente para iniciar una combustión incontrolada del carbón, lo que explica la ocurrencia de este fenómeno en algunas ocasiones cuando se emplean destructores de carbón activado.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Selección y caracterización de compuestos activos para la descomposición del ozono a temperatura ambiente

La selección y estudio de los componentes a utilizar en la formulación del catalizador, se realizó a través de mediciones de su eficiencia para la descomposición del ozono a temperatura ambiente, empleando un espectrómetro UV (Carl Zeiss) a 254 nm y un reactor de flujo.

Todos los compuestos ensayados fueron de naturaleza inorgánica, en particular, metales de transición y sus óxidos, complejos de coordinación y sales de estos metales, arenas naturales y otros minerales, entre ellos, zeolitas, arcillas y muestras lateríticas.

Los productos que presentaron una aceptable actividad, se sometieron luego, a un riguroso estudio analítico a través de DRX, Análisis Térmico y Espectroscopías IR y Mössbauer.

Este conjunto de estudios analíticos estuvo orientado a conocer el comportamiento de esos materiales durante su interacción con el ozono y obtener información referente a los posibles mecanismos por los cuales tiene lugar su descomposición.

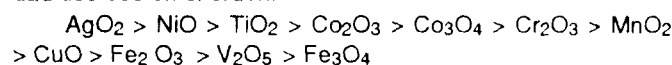
### Modo de preparación y ensayos realizados a los catalizadores

Con los compuestos que presentaron mejor actividad para la descomposición del ozono a temperatura ambiente y empleando caolín como matriz, se preparó un conjunto de catalizadores cuyo comportamiento fue evaluado en ensayos de laboratorio primero y luego, en condiciones de planta piloto en condiciones extremas de humedad y durante 9 meses. En este último ensayo la muestra de catalizador era de 1 440 g para un efluente gaseoso de 10 m<sup>3</sup>/h, para unos 34 mg O<sub>3</sub>/g de catalizador.

La preparación de los catalizadores consistió fundamentalmente en mezclar los componentes activos, en la proporción adecuada, con el caolín y una solución acuosa de alcohol polivinílico, de forma tal que se obtuviera una masa pastosa, a partir de la cual por extrusado y secado a temperatura ambiente se conformaron las partículas del catalizador, las cuales tuvieron un tamaño promedio de 2 mm de diámetro por 4 mm de largo. Con estas partículas, se llenó un pequeño reactor a flujo en el cual se realizaron los ensayos de laboratorio.

## RESULTADOS Y DISCUSION

Los ensayos de laboratorio demostraron que los diferentes compuestos presentan marcadas diferencias en su comportamiento como destructores de ozono a temperatura ambiente. Aún para una misma familia de compuestos, existen diferencias notables. Así, para los óxidos metálicos, la actividad decrece en el orden:



Incluso este orden de actividad puede variar en dependencia del modo de preparación del óxido. Los ensayos realizados demostraron, por ejemplo, que óxidos férricos reactivos de diferentes firmas comerciales (Merck, BDH, Reachim, Fluka, etc.) y preparados en el laboratorio por diferentes procedimientos, presentan diferencias significativas de actividad, algunos prácticamente inactivos. Entre los factores que determinan este comportamiento se encuentran, la estructura, el tamaño de partícula, etcétera.

A partir de la caracterización preliminar y de los criterios discriminatorios (alta actividad y bajo costo), se seleccionaron dos tipos de compuestos: óxidos de algunos metales de transición (Cr, Mn, Fe, Co y Ni) y complejos de estos mismos metales con ligandos del tipo CN. En los óxidos el mecanismo fundamental de descomposición del ozono sería el catalítico, de acuerdo con la caracterización preliminar, mientras en los complejos estaría presente, además, una reacción de oxidación reversible, con un corto tiempo de relajación.<sup>15-18</sup>

De igual forma, se ensayaron varios soportes, fundamentalmente minerales: zeolitas, arenas, caolín, etc., siguiendo los criterios anteriores. De entre esos compuestos se eligió el caolín [Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>2</sub>] como una opción aceptable, ya que incorpora óxidos metálicos finamente dispersos, produce una matriz porosa y contiene una gran cantidad de grupos OH<sup>-</sup> estructurales y superficiales. Además, es un mineral de bajo costo y de abundantes reservas naturales. Entre los óxidos metálicos que pueden estar presentes en el caolín se encuentra oxihidróxidos férricos, de muy pequeño tamaño de partícula. Los espectros Mössbauer de estos oxihidróxidos son dobletes paramagnéticos a temperatura ambiente. El caolín, por sí sólo, mostró cierta actividad para la descomposición del ozono, lo cual puede estar asociado a la presencia de óxidos metálicos como impurezas.

La figura 1 muestra la forma (típica) en que decrece la concentración de ozono en un efluente gaseoso cuando éste se hace pasar a través de una sustancia capaz de descomponerlo. Esas curvas son características de las sustancias que se comportan como catalizadores para la descomposición del ozono y de aquellas en las cuales se produce una especie oxidada altamente inestable. En los casos en que el catalizador no se envenena o el proceso de oxidación-reducción no alcanza una saturación, es posible reducir la concentración de ozono en el efluente gaseoso a niveles inferiores al límite máximo permisible (0,1 ppm). Este fue el caso para un número importante de los óxidos metálicos estudiados y algunos complejos de coordinación como ya se ha discutido.

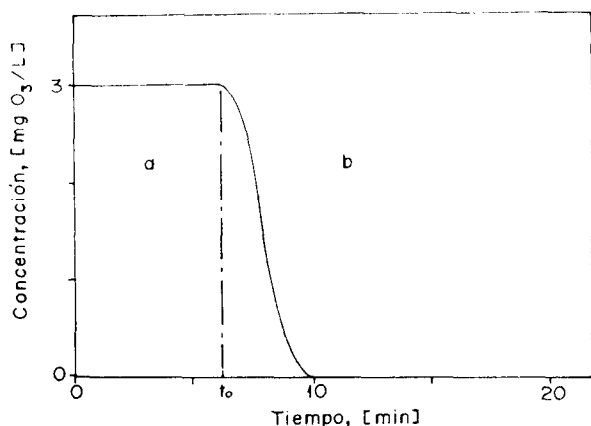


Fig. 1. Curva característica de la concentración de ozono en un efluente gaseoso antes (a) y después (b) de pasar por el catalizador.

Para conocer acerca del papel de los grupos hidroxilos superficiales en la actividad de un óxido dado frente a la descomposición del ozono, se compararon los espectros IR y UV (a 254 nm) de las muestras originales y las tratadas con soluciones acuosas de NaF y NaOH. El tratamiento con NaF no produce una marcada reducción de la actividad del óxido, ni el tratamiento, con NaOH lo refuerza significativamente, lo cual evidencia que los grupos OH<sup>-</sup> no juegan el papel fundamental en el mecanismo de descomposición del ozono, tal y como se supondría a partir de una extrapolación de lo que ocurre en medio acuoso (ecuaciones 3-6). Lo anterior evidencia que el mecanismo fundamental por el cual tiene lugar la descomposición del ozono en óxidos de metales de transición es el catalítico (ecuaciones 1 y 2).

El caolín se sometió a este mismo tipo de estudio no observándose una diferencia significativa entre las muestras originales y las tratadas con NaOH y NaF.

Los patrones de DRX de muestras de óxidos que habían sido sometidas a una ozonización intensa durante 1 semana no revelaron diferencias significativas respecto a los testigos iniciales. De igual forma, espectros Mössbauer recogidos *in situ* durante la ozonización del óxido férrico no permitieron observar cambio alguno respecto a los espectros de las muestras originales. Esto indica que, como era de esperar, en los óxidos de los metales de transición no ocurren cambios estructurales al ser sometidos a la acción del ozono, a diferencia de lo observado en complejos de coordinación,<sup>15-18</sup> en los cuales las reacciones de oxidación-reducción están acompañadas de cambios en la estructura cristalina.

Cuando las especies oxidadas y reducidas tienen un mismo tipo de celda elemental, el proceso de oxidación-reducción está acompañado de ligeros cambios en la disposi-

ción espacial de los átomos. Esto explica la relativamente alta inestabilidad de algunos de los ferricianuros que se obtienen por ozonización de los correspondientes ferrocianuros (Fig. 2).

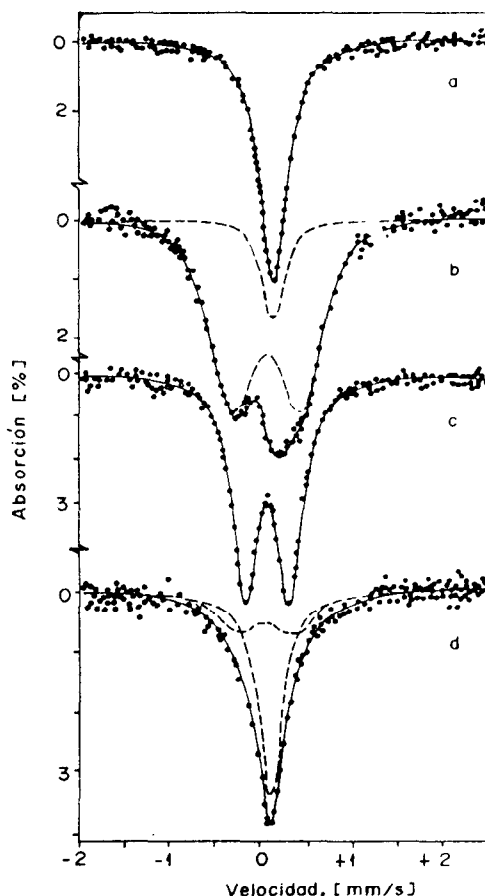


Fig. 2. Espectros Mössbauer del ferrocianuro de níquel: (a) antes de ser ozonizado; (b) registrado *in situ* durante la ozonización, (c) normal y (d) 24 h después de la ozonización.

A partir del conjunto de estudios básicos y ensayos de laboratorio arriba descritos, se diseñó un destructor catalítico de ozono que trabaja a temperatura ambiente, con una capacidad de descomposición de 80 mg O<sub>3</sub>/g de catalizador, el cual se ha comportado de forma satisfactoria en 70 generadores de ozono para uso médico (OZOMED), que están instalados en hospitales e instituciones de salud en todo el territorio nacional. En la formulación de este catalizador intervienen, fundamentalmente, una mezcla de óxidos de metales de transición y caolín. En ninguno de los casos, se ha detectado falla ni envenenamiento del destructor. Estos equipos generan ozono a partir de oxígeno **seco** (punto de rocío -60 °C), con un contenido máximo de humedad de 12 mg de agua/m<sup>3</sup>. Esta agua pudiera participar en la descomposición del ozono a través de los grupos OH<sup>-</sup> como iniciadores de las reacciones de descomposición (ecuaciones 3-7), sin embargo, a partir de los ensayos realizados a los óxidos metálicos por separado, la contribución de este mecanismo no debe ser significativa.

## CONCLUSIONES

El mecanismo dominante en la descomposición del ozono por óxidos de metales de transición es el catalítico. A partir de una combinación adecuada de algunos de estos óxidos, soportados sobre una matriz microporosa, se pueden formu-

lar catalizadores para la descomposición del ozono presente en efluentes gaseosos. Estos catalizadores tienen la ventaja de que actúan de forma eficiente a temperatura ambiente.

Con este mismo fin, pudieran emplearse también algunas sales de aniones complejos tales como hexacianoferratos. En estas sales el mecanismo predominante está asociado a una reacción de oxidación-reducción, siendo el estado oxidado muy inestable, originando una reacción reversible. Supuestamente, el proceso de reducción de la especie oxidada tiene lugar a expensas de la oxidación del agua de cristalización de esos compuestos, que generalmente se comportan como materiales microporosos con un contenido apreciable de agua estructural y zeolítica.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo analítico y de laboratorio de Christa Baluja, Teresa Abrantes, Mercedes Echagüe, Julio Duque y Bernier Sánchez.

## BIBLIOGRAFIA

1. Environmental Protection Agency Air Quality Criteria for Ozone and Other Photochemical Oxidants, Vol. I-V, EPA/600/8-84/020aF, ECAO, Research Triangle Park, NC (USA), August, 1986.
2. Bretherick L. Hazards in the chemical laboratory. Edited by The Royal Society of Chemistry, London, 1981.
3. Weschler C. J., Hodgson A. T and Wooley J. D. **Environm. Sci. Technol.**, **26**, 2371, 1992.
4. Braden M and Grant A. N. **J. Appl. Polymer Sci.** **3**, 901960: **6**, 449, 1962.
5. Horst M. Ozonization Manual for Water and Wastewater Treatment, Ed. W. J. Masschelein, 213, 1982.
6. Suzuki S., Hori Y. and Koga O., **Bull. Chem. Soc. Japan**, **52**, 3103, 1979.
7. Tkachenko S. N., Demidiuk V. I, Koleshik V. V., Frolov B. D., Smirnova N. N. and Popovich M. P. **Vestn. Mosk. Univ., Ser. 2, Khim.**, **31**, 6, 1990.
8. Dobrokonina N. D., Shumyatsku Y. I., Kamenchuk I. N. and Torocheshnikov N. S. **Mosk. Khim.**, **119**, 111, 1981.

- 9 Tarunin B. I., Perepletkhikov M. L., Klimova M. N., Aleksandrov Yu. A., Prokofev Yu. I. **Kinet. Katal.** **22**, 431, 1981
10. Koga O., Isobe R., Hori Y. and Suzuki S. **J. Japan Soc. Air Pollut.**, **18**, 539, 1983
11. Ellis W. D. and Tometz P. V. **Atmosph. Environm.**, **6**, 707, 1972.
12. Harteck P. and Dondes S. **J. Chem. Phys.**, **21**, 2240, 1953.
13. Mathieux F. **Genie Chim.**, **87**, 15, 1962.
14. Alebic-Juretic A., Cvitas T. and Klasinc L. **Ber. Bunsenges. Phys. Chem.**, **96**, 493, 1992.
15. Reguera E., Bertran J. F., Diaz C., Blanco J. and Rondon S., **Hyperf. Interact.**, **53**, 391, 1990.
16. Reguera E., Bertran J. F., Diaz C. and Molerio J. **Hyperf. Interact.**, **73**, 285, 1992
17. Reguera E., Bertran J. F. and Duque J. **Polyhedron**, **13**, 479, 1994.
18. Reguera E. and Bertran J. F. **Hyperf. Interact.** **88**, 49, 1994
19. Ohtani B., Zhang S. W., Nishimoto S. and Kagiya T. **J. Chem. Soc. Faraday Trans.**, **88**, 1049, 1992.
20. Gonzalez-Elipe A. R., Soria J. and Munuera G. **Z. Phys. Chem. N. F.**, **126**, 251, 1981.
21. Hoigné J. and Bader H. **Water Res.**, **10**, 377, 1976
22. Hoigné J. and Bader H. **Ozone Sci. Eng.**, **1**, 357, 1979
23. Hoigne J. In: Handbook of Ozone Technology and Applications, ed. R. G. Rice and A. Netzer (Ann Arbor Science, 100, 1982
24. Sotelo J. L., Bertran F. J., Benitez F. J. and Heredia J. B. **Ind. Eng. Chem. Res.**, **26**, 1987, 39
25. Sugimitsu H., Okazaki S. and Moriwaki T. in: Proc IX Ozone World Congress, Vol. 1, 97, New York, 1989, ed. L. J. Bollyky, Port City Press Inc., New York, 1989
26. Chelkowska K. and Grasso D. In: Proc IX Ozone World Congress, Vol. 1, 106, New York, 1989, ed. L. J. Bollyky, Port City Press Inc., New York, 1989.
27. Reguera E., Molerio J., Bertran F. J. and Diaz C. Patente No. 22286/91, ONIITEM, Cuba.
28. Watt J. P. and Franklin R. E. In: Proc. of Industrial Carbon and Graphite Conference, Society of Chemical Industries, 321, 1958
29. Reitz V. R. and Bitner J. L. **Carbon**, **10**, 145, 1972.
30. Reitz V. R. and Bitner J. **Carbon**, **11**, 393, 1973

*El equipo permite controlar la composición química de las aguas mediante medidas de conductividad, pH y temperatura, de forma sencilla, rápida y precisa.*

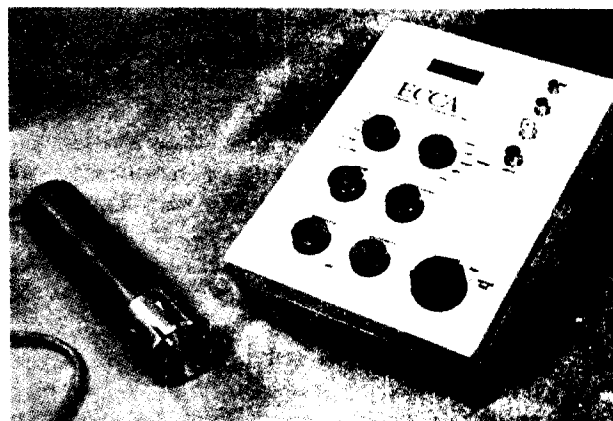
*Es aplicable a las aguas superficiales y subterráneas.*

*Está dotado de una sonda de 100 m que posibilita llevar a cabo eficazmente, el proceso de medición a diferentes profundidades.*

*La utilización de la sonda en las aguas subterráneas reviste una gran importancia económica para aquellos países que poseen zonas costeras, ya que permite determinar con seguridad y garantía, la interfase agua dulce-salada en esas zonas, hecho que a su vez, facilita precisar los límites de extracción de aguas por bombeo para regadíos u otros usos y que contribuye sólidamente a la conservación de las tierras y los cultivos, disminuyendo así, la influencia de los cambios inducidos por la acción del hombre sobre su entorno.*

# ECCA

## EQUIPO PARA EL CONTROL DE LA CALIDAD DE LAS AGUAS



**DECA**  
S. R. L.  
Calle 158 y Avenida 25, Playa, Ciudad de La Habana, Cuba.

Avenida 25 y calle 158, Playa, Ciudad de La Habana, Cuba. Apartado Postal 6990. Télex: 51 1582 CNIC CU. Fax: (537) 33 0497 / 33 6321. Teléfono: (537) 21 8897