

Eliminación de compuestos orgánicos volátiles del ambiente interior de edificios (*)

SUMARIO

El problema de la contaminación del interior de edificios se debe a la presencia de, entre otras sustancias, compuestos orgánicos volátiles (COVs). Estos compuestos, como el benceno o el formaldehído, o bien se generan en los propios edificios con el uso de productos de oficina, materiales aislantes, muebles sintéticos, productos de limpieza y mantenimiento, maderas prensadas, etc., o bien provienen del ambiente exterior contaminado, generado por la industria, etc., y suelen estar presentes en trazas (en concentraciones que rondan las pocas ppm). Aunque éste es un problema bien diagnosticado, su solución dista de ser única y definitiva. En este trabajo, además de hacer una rápida revisión de los métodos hoy día propuestos para controlar la contaminación por COVs (en este caso no sólo en el ambiente interior de edificios), se propone uno nuevo basado en la utilización de las membranas zeolíticas. Las ventajas que este método tiene en el control de la contaminación interior por COVs son claras: con respecto a la utilización de polvos adsorbentes (carbón activo y las propias zeolitas), las membranas permiten operar en continuo sin saturarse; con respecto a otras membranas selectivas (poliméricas), las membranas zeolíticas son más estables química y térmicamente hablando. Por último, se ofrecen resultados experimentales que validan el concepto de eliminación de COVs a través de membranas microporosas de zeolitas: un desarrollo similar al propuesto podría ser fácilmente adaptado a sistemas de acondicionamiento de aire para mejorar la calidad del ambiente interior de edificios (viviendas, hospitales, colegios, fábricas, etc.).

Palabras clave: Ambientes interiores, contaminación por compuestos orgánicos volátiles, zeolitas, membranas de zeolitas.

SONIA AGUADO SIERRA
Licenciada en Ciencias Químicas

ANA CRISTINA POLO BAMALA
Ingeniera químico

JOAQUÍN CORONAS CERESUELA
*Doctor en Ciencias Químicas.
Profesor asociado*

JESÚS SANTAMARÍA RAMIRO
*Doctor en Ciencias Químicas. Catedrático
Equipo investigador del Departamento de
Ingeniería Química y Tecnología del
Medio Ambiente de la Universidad de
Zaragoza*

EL PROBLEMA DE LA CONTAMINACIÓN INTERIOR

El principal objetivo de este trabajo es introducir la idea de la utilización de membranas zeolíticas en la purificación de ambientes interiores contaminados con trazas de compuestos or-

(*) Este artículo es el resumen del trabajo presentado a la Fundación MAPFRE como resultado final de la investigación desarrollada durante el año 2001 a raíz de una beca concedida por la Fundación en la Convocatoria 2000-2001.

gánicos volátiles (COVs), como el formaldehído, el benceno el percloroetileno, etc. (1-4). En la Tabla 1 aparece una lista de los COVs más comunes (5). Estos compuestos son responsables de lo que se ha dado en llamar síndrome del edificio enfermo, SBS, (1) *sick building syndrome*, y pueden haber sido generados por más de un centenar de productos, tales como: artículos personales, como fragancias y fijadores de pelo; productos de oficina, fluidos de lavado en seco, combustibles, materiales aislantes, muebles sintéticos o de madera tratada con agentes químicos (barnices, lacas, pinturas, etc.), maderas prensadas, productos de limpieza y mantenimiento, desinfectantes, etc. Pueden también ser pesticidas o contaminantes presentes en la atmósfera, generados por la industria química y petroquímica, etc., que penetran en los edificios. De todos los COVs, es el formaldehído uno de los más conocidos (3, 4), y uno de los pocos contaminantes del aire interior que puede medirse sin dificultades extremas. Se utiliza en telas que no necesitan planchado, en relleno de colchones, resinas, madera contrachapada, muebles, etc. El formaldehído también se puede formar durante los primeros meses (al menos hasta los primeros cuatro meses) de envejecimiento de determinados barnices, por lo que la cantidad de formaldehído emitida por un producto dado (el típico «olor a nuevo») puede ser entre dos y ocho veces mayor, una vez concluido su proceso de fabricación (6). En las Tablas 2 y 3 aparecen algunos datos de emisiones de formaldehído por distintos productos, tanto secos como húmedos. En el caso de ciertos tipos de tableros de madera prensada, las emisiones de formaldehído, inicialmente de 300-400 mg/(m²-h), tras períodos de seis a diez meses pueden aún

TABLA 1. Algunos COVs típicos (5).

Acetaldehído
Acetona
Benceno
Tetracloruro de carbono
Acetato etílico
Etilenglicol
Formaldehído
Hexano
Heptano
Alcohol isopropílico
Metil-étil-cetona
Cloruro de metileno
Éter metílico
Naftaleno
Estireno
Tolueno
Xileno

TABLA 2. Emisión de formaldehído por productos secos (4).

Producto	Emisión típica [µg/(m ² -h)]
De madera con resinas de urea-formaldehído (UF) Tableros de madera prensada de 1/4" Tableros industriales de madera prensada de 5/8-3/4"	1580 104-237
De madera recubiertos con UF Laminados vinílicos rígidos Laminados de tableros industriales con melamina (domésticos)	16 2,7-5,7
Otros Recubrimientos de techos con fibra de vidrio Bolsas de papel Toallas de papel	16-23 <0,5 <0,6

TABLA 3. Emisión de formaldehído por productos húmedos (4).

Producto	Carga máxima [µg/m ³]	Emisión inicial [µg/(m ² -h)]	Emisión final (22 h) [µg/(m ² -h)]
Pintura de baja calidad	75	518	8,1
Pintura de alta calidad	79	326	9,8
Papel pintado	165-192	691	27
Pintura de uñas	180	178000	124

TABLA 4. Distintos valores de referencia para formaldehído y benceno.

Nivel	Formaldehído	Benceno
Normal (exposición prolongada)	0,03 ppm	-
Produce síntomas (exposición prolongada)	0,1 ppm	-
OMS (30 minutos)	100 µg/m ³	-
VLA-EC* (30 minutos)	0,3 ppm	-
VLA-ED** (una jornada laboral)	-	5 ppm

* Valor límite ambiental-exposición de corta duración (7).

** Valor límite ambiental-exposición diaria (7).

mantener niveles de emisión de 80-240 mg/(m²-h) (3).

Por otra parte, de entre los cientos de compuestos químicos que tiene el tabaco y que pasan a su humo, uno es el benceno, que también puede provenir de otras muchas fuentes. En la Tabla 4 aparecen algunos niveles de referencia para formaldehído y benceno. En hogares en los que se acabe de instalar muebles nuevos de madera prensada, se pueden alcanzar las 0,3 ppm de formaldehído, muy por encima de las 0,1 ppm que establece la EPA (Environmental Protection Agency) como límite saludable (8), además de que puede haber personas especialmente sensibles a este o a otros COVs. Por último, la AFEC (Asociación de Fabricantes de Equipos de Climatización) habla de 200-300 µg/m³ como nivel de bienestar

para la concentración de los COVs totales en el aire del ambiente de un edificio (9).

Es lógico pensar que una adecuada ventilación puede paliar en parte este problema. Sin embargo, en los edificios actuales, y especialmente en los de uso colectivo, tales como oficinas y grandes superficies, es frecuente que, para evitar perder las caras frigorías y calorías, se utilicen altas tasas de recirculación del aire contaminado, o vulgarmente «cargado», lo que reduce la calidad del aire que se respira. Debe quedar claro que no se está hablado de los contaminantes habituales, como polvo, bacterias, aerosoles, etc., cuyo tamaño permite la eliminación mediante filtros convencionales, sino de contaminantes dispersos a nivel molecular, que no resultan afectados por éstos.



Un problema que acecha a las sociedades industrializadas es el control de la calidad del ambiente interior de los grandes edificios de oficinas.

TÉCNICAS DE ELIMINACIÓN DE COVs

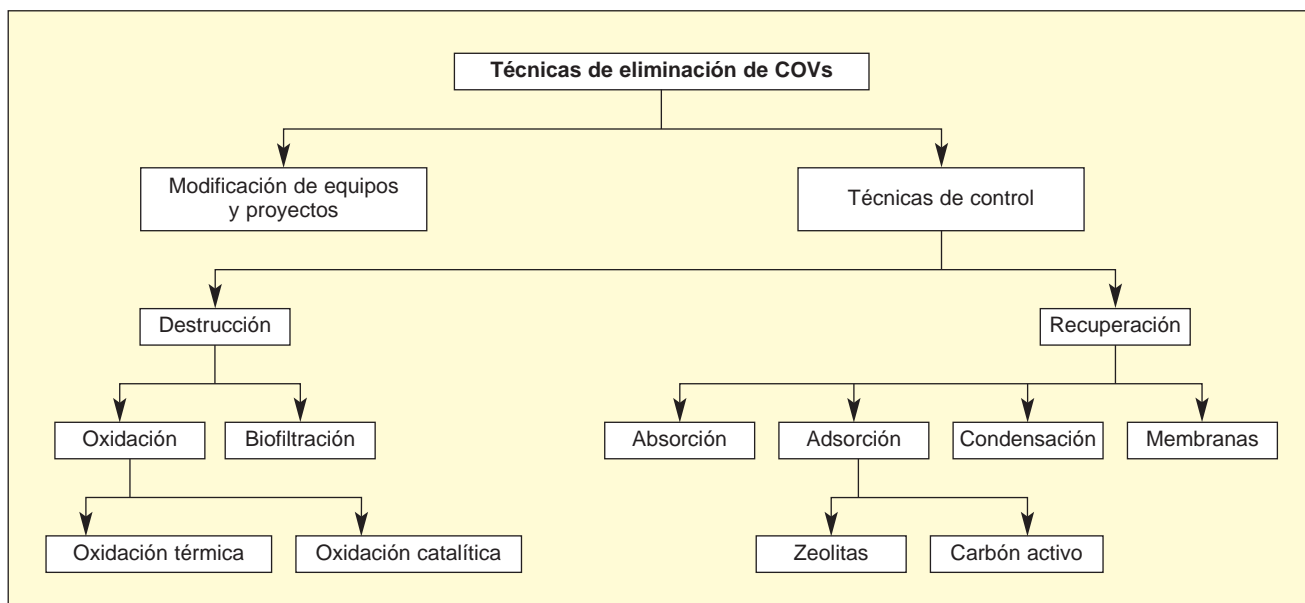
En un concepto más amplio, el término de compuestos orgánicos volátiles o COVs no sólo incluye miles de especies químicas que son tóxicas para la salud, como algunas de las ya mencionadas, sino también sustancias precursoras de oxidantes fotoquí-

micos responsables del *smog*, que contribuyen al efecto invernadero y/o a la degradación de la capa de ozono atmosférico. Por otra parte, se ha demostrado que un gran número de COVs son agentes cancerígenos importantes, pero no existe un umbral de exposición claro. Las reacciones humanas que aparecen como consecuencia de la exposición prolongada a

una mezcla de COVs frecuentemente presentes en el aire son: cansancio, dolor de cabeza, mareos, tos, piel roja, membranas mucosas secas, ojos, nariz y garganta irritados, pero sin tener todo ello ningún tipo de explicación médica o clínica.

Existen diferentes tecnologías para el control y eliminación de COVs, de las que en la Figura 1 se muestra

FIGURA 1. Técnicas de eliminación de COVs.



un esquema adaptado de Khan y Ghoshal (5). A la hora de seleccionar una técnica hay que tener en cuenta diversos aspectos como:

1. En general, si el reciclado de las sustancias tratadas es posible y económicamente viable, se prefieren las tecnologías no destructivas.

2. Las concentraciones típicamente bajas de COVs con las que se trata hacen que la condensación, por ejemplo, no pueda aplicarse de manera efectiva. Así mismo es necesario asegurar la operación fuera del intervalo de inflamabilidad de la mezcla COV-aire.

3. Una gran variación en el caudal y en la concentración de los efluentes, como la que se produce en los procesos discontinuos, reduce la eficiencia de la recuperación de energía y de la eliminación de los contaminantes.

4. La diversidad de compuestos orgánicos presentes, y de contaminantes en general, a menudo exige una separación previa al tratamiento de eliminación de COVs. Por ejemplo, la presencia de material particulado y sustancias halogenadas suele complicar los tratamientos.

5. En muchas aplicaciones, las altas temperaturas de descarga de los gases hacen necesario su enfriamiento previo para la condensación o adsorción, mientras que la oxidación térmica o catalítica se benefician de estas temperaturas.

Modificaciones en las condiciones de operación, sustitución de materias primas, cambio de equipos, reducción de gases de escape, etc., son aplicables únicamente al proceso industrial.

Técnicas destructivas

La oxidación térmica combinada con un sistema de recuperación de calor es una tecnología ampliamente utilizada desde hace varias décadas. Se consigue con ella una destrucción entre el 95 y el 99 por ciento de los VOCs introducidos. La concentración de la corriente a tratar puede variar entre 100 y 20.000 ppm, y las temperaturas de trabajo van de 700 a 1.000 °C. El tiempo de residencia nominal varía de 0,5 a 1 s. Los compuestos que están presentes en bajas concentraciones, o que son difíciles de oxidar, requieren mayor consumo de combustible y mayor tiempo de residencia en el reactor para asegurar su reducción hasta los niveles exigidos. Por otro lado, se evita la utilización de la combustión térmica cuando la concentración de orgánicos supera en un 25 por ciento el límite inferior de inflamabilidad. Aparte

El principal objetivo de este trabajo es introducir la idea de la utilización de membranas zeolíticas en la purificación de ambientes interiores contaminados con trazas de compuestos orgánicos volátiles (COVs), como el formaldehído, el benceno, el percloroetileno, etc. Estos compuestos son responsables de lo que se ha dado en llamar síndrome del edificio enfermo SBS sick building syndrome, y pueden haber sido generados por más de un centenar de productos, tales como: artículos personales como fragancias y fijadores de pelo, productos de oficina, fluidos de lavado en seco, combustibles, materiales aislantes, muebles sintéticos o de madera tratada con agentes químicos (barnices, lacas, pinturas, etc.), maderas prensadas, productos de limpieza y mantenimiento, desinfectantes, etc. Pueden también ser pesticidas o contaminantes presentes en la atmósfera, generados por la industria química y petroquímica, etc., que penetran en los edificios. De todos los COVs, es el formaldehído uno de los más conocidos, y uno de los pocos contaminantes del aire interior que puede medirse sin dificultades extremas. Se utiliza en telas que no necesitan planchado, en relleno de colchones, resinas, madera contrachapada, muebles, etc. El formaldehído también se puede formar durante los primeros meses (al menos hasta los primeros cuatro meses) de envejecimiento de determinados barnices, por lo que la cantidad de formaldehído emitida por un producto dado (el típico "olor a nuevo") puede ser entre dos y ocho veces mayor, una vez concluido su proceso de fabricación.

de los costes energéticos que conlleva la oxidación térmica, otra desventaja importante es la posible generación de contaminación secundaria por óxidos de nitrógeno, debido a las altas temperaturas requeridas, lo que exige un posterior tratamiento.

Los sistemas de oxidación catalítica oxidan directamente los COVs de forma similar a los sistemas de oxidación térmica; la principal diferencia es que aquéllos operan a temperaturas más bajas, entre 350 y 500 °C. Esto es posible debido a la utilización de catalizadores que reducen las necesidades térmicas. Los diseños de reactores más comunes son los de lecho fijo y tipo monolito. En la mayoría de las configuraciones, a la entrada de la cámara de combustión existe un intercambiador de calor que actúa como recuperador de la energía calorífica de los gases de salida. Estos sistemas se diseñan para concentraciones de COVs, que varían entre 100 y 2.000 ppm, y son apropiados para operar de forma cíclica. También se utilizan en controles de venteo, donde los flujos y el contenido de COVs son variables. Su utilización es menor que la de los sistemas de oxidación térmica, principalmente debido al elevado coste de reponer el catalizador. Además, el catalizador gastado puede requerir tratamiento como contaminante peligroso si no es reciclable.

La biofiltración se desarrolló inicialmente para eliminar olores de los gases de deshecho, pero actualmente se ha extendido su aplicación a la eliminación de COVs en procesos industriales. Se basa en la capacidad de los microorganismos para convertir, bajo condiciones aeróbicas, los contaminantes orgánicos en dióxido de carbono, agua y biomasa. La corriente gaseosa ha de ser tratada previamente: humidificada, enfriada y limpiada de material particulado. Esta tecnología es conveniente para volúmenes de más de 300 m³/min y concentraciones menores de 5.000 ppm. La principal ventaja es que no transfiere la contaminación a otro medio, y se caracteriza, además, por el bajo consumo de energía.

La biofiltración depende de la biodegradabilidad de los contaminantes. Algunos compuestos pueden tener estructuras que resisten a las reacciones microbianas: la oxidación podría no ser completa, llegándose incluso a formar subproductos más tóxicos que los compuestos originales. Por ejemplo, durante la transformación aeróbica de tricloroetileno se puede formar como subproducto cloruro de vinilo que es altamente tóxico. De acuerdo con la biodegradabilidad, el orden en



En los edificios actuales y especialmente en los de uso colectivo como oficinas, es frecuente, que para evitar perder frigorías o calorías se utilicen altas tasas de recirculación del aire contaminado o "cargado" lo que reduce la calidad del aire que se respira.

la eficacia de la eliminación es el siguiente: sulfuro de hidrógeno > aromáticos > aldehídos y cetonas > hidrocarburos clorados. Es evidente la preferencia por compuestos con bajo peso molecular, altas solubilidades y estructuras menos complejas. Existen también patentados dispositivos con biofiltros para purificar el ambiente interior de edificios, muchas veces basados en la circulación del aire contaminado a través de lechos de tierra especialmente preparada.

Técnicas de recuperación

La *condensación* es muy eficaz para compuestos orgánicos con puntos

de ebullición por encima de 38 °C y concentraciones relativamente altas (5.000 ppm). La fuerza impulsora del cambio de fase es la sobresaturación, que se consigue presurizando y/o enfriando la corriente gaseosa contaminada. Para las sustancias con bajo punto de ebullición o presentes en bajas concentraciones estas etapas elevan los costes de operación. En muchas ocasiones se trabaja dentro de los límites de inflamabilidad, de ahí que el gas inerte que haya que utilizar provoque costes adicionales. El producto líquido obtenido debe ser tratado posteriormente para eliminar el agua y separar los distintos compuestos, que son reutilizados, vendidos o quemados. El agua condensada re-

quiere un posterior tratamiento si contiene compuestos orgánicos miscibles.

La *absorción* separa los COVs de una corriente gaseosa, poniendo en contacto el aire contaminado con un disolvente líquido (agua, aminas, sosa cáustica, hidrocarburos con alto punto de ebullición). Los COVs solubles se disuelven en la fase líquida, y así se depura la corriente de aire. El contacto gas-líquido se realiza en torres de relleno en las que se atomiza el líquido. La capacidad de los sistemas diseñados está entre 50 y 3.000 m³/min, mientras que la concentración de COVs varía entre 500 y 5.000 ppm. Se pueden conseguir eficiencias en la eliminación de COVs entre 90 y 98 por ciento. En general, esta técnica no se aconseja para operaciones discontinuas por su lenta puesta en marcha, pero sí es interesante para corrientes con alto contenido en humedad, que podría reducir las posibilidades de adsorción de carbones activos y zeolitas.

Es lógico pensar que una adecuada ventilación puede paliar en parte este problema. Sin embargo, en los edificios actuales, y especialmente en los de uso colectivo, tales como oficinas y grandes superficies, es frecuente que, para evitar perder las caras frigorías y calorías, se utilicen altas tasas de recirculación del aire contaminado, o vulgarmente "cargado", lo que reduce la calidad del aire que se respira. Debe quedar claro que no se está hablado de los contaminantes habituales, como polvo, bacterias, aerosoles, etc., cuyo tamaño permite la eliminación mediante filtros convencionales, sino de contaminantes dispersos a nivel molecular, que no resultan afectados por éstos.

La *adsorción* puede ser física (fisisorción) o química (quimisorción) y está basada en la interacción entre adsorbato y adsorbente, que, en general, es un sólido microporoso con poros por debajo de 2 nm. En los pro-

cesos de separación, la adsorción física es más importante. Ésta sucede cuando las moléculas orgánicas se mantienen en la superficie y en los poros del adsorbente mediante fuerzas débiles de Van der Waals, y se caracteriza generalmente por bajos calores de adsorción y por el hecho de que el equilibrio de adsorción es reversible y se establece rápidamente.

Adsorción basada en carbón activo. La elección del adsorbente adecuado depende de su aplicación, pero el carbón activo, debido a su alta área específica, es uno de los más utilizados. Es un sistema flexible y barato, tanto en costes de operación como de inmovilizado, capaz de tratar una amplia variedad de contaminantes. Su principal inconveniente es que requiere regeneraciones periódicas, de ahí que se dispongan dos líneas en paralelo para usar en alternancia. La regeneración se hace elevando la temperatura, que no puede ser muy alta debido a que el carbón es inflamable. Por otro lado, si la temperatura es insuficiente no hay desorción, el lecho no se regenera y debe reemplazarse. El carbón activo es un buen adsorbente para altas capacidades y para muchos COVs con pesos moleculares entre 40 y 150 y puntos de ebullición entre 35 y 260 °C, e incluso para compuestos halogenados, siempre y cuando la humedad relativa de la corriente a tratar no supere el 60 por ciento.

Adsorción basada en zeolitas. Algunos inconvenientes del carbón activo (es inflamable, difícil de regenerar para compuestos pesados, favorece la transformación de algunas sustancias en compuestos tóxicos o insolubles y requiere control de humedad) pueden paliarse con la utilización de zeolitas, que presentan mayor capacidad de adsorción, alta estabilidad térmica y no son inflamables. Las zeolitas son materiales inorgánicos que tienen una estructura cristalina y tamaño de poro fijo; su estabilidad térmica e hidrofobicidad aumentan con la relación Si/Al existente en su composición. El coste de las zeolitas sintéticas es todavía alto, por lo que su uso está económicamente limitado a aplicaciones en las que el carbón activo no es apropiado. Muchos fabricantes de aparatos de aire acondicionado están incorporando a sus líneas de productos, dispositivos que contienen cierta cantidad de carbón activo o de zeolitas capaces de retener COVs.

La separación con membranas utiliza una estructura basada en compuestos poliméricos semipermeables para separar los vapores orgánicos de la corriente gaseosa. La fuerza impul-

En un concepto más amplio, el término de compuestos orgánicos volátiles o COVs no sólo incluye miles de especies químicas que son tóxicas para la salud, como algunas de las ya mencionadas, sino también sustancias precursoras de oxidantes fotoquímicos responsables del smog, que contribuyen al efecto invernadero y/o a la degradación de la capa de ozono atmosférico. Por otra parte, se ha demostrado que un gran número de COVs son agentes cancerígenos importantes, pero no existe un umbral de exposición claro. Las reacciones humanas que aparecen como consecuencia de la exposición prolongada a una mezcla de COVs frecuentemente presentes en el aire son: cansancio, dolor de cabeza, mareos, tos, piel roja, membranas mucosas secas, ojos, nariz y garganta irritados, pero sin tener todo ello ningún tipo de explicación médica o clínica.

sora para el flujo de aire es el gradiente de presión a través de la membrana conseguido con ayuda de una bomba de vacío, o bien de un gas de barrido. Las membranas más apropiadas para esta aplicación son de 10 a 100 veces más permeables a los COVs que al aire. Por ejemplo, en algunos casos, la tecnología de membranas con capa fina de polidimetil siloxano puede ser considerada competitiva con las convencionales en las separaciones de vapores de gasolina de las emisiones procedentes de los tanques de almacenamiento. Aunque la recuperación

basada en membranas es un sistema con buenos resultados, se encuentra todavía en su etapa experimental; su adaptabilidad comercial depende de diversos factores, tales como su coste, su capacidad de permeación o su diseño para poder tratar una alta variedad de COVs.

En la Tabla 5 se muestran algunas de las características principales de las técnicas de eliminación de COVs que se acaban de describir. Se puede decir, como conclusión, que no existe una técnica universal. A la hora de seleccionar el tratamiento más adecuado ha de conjugarse su eficacia con criterios de diseño (estimación de costes, servicios auxiliares y pretratamientos de la corriente) e intervalo de aplicabilidad (tipo de emisión, categoría de VOC, concentración y caudal).

UTILIZACIÓN DE MEMBRANAS ZEOLÍTICAS

Acaba de verse que la utilización de membranas, hasta el momento orgánicas, es una de las técnicas emergentes para separar COVs del aire. Una membrana es una capa semipermeable que interviene en la separación de dos corrientes de fluido y/o actúa por acción de una fuerza impulsora como una barrera (activa o pasiva) al transporte de materia entre las fases adyacentes a ella. Dicha fuerza impulsora puede ser una diferencia de presión, de concentración o de potencial eléctrico. De forma general, las membranas pueden clasificarse en orgánicas, normalmente poliméricas, e inorgánicas. A su vez, tal y como aparece en la Tabla 6, las membranas inorgánicas se dividen, según su naturaleza, en densas, porosas y compuestas. Las membranas inorgánicas resultan superiores a las orgánicas por su mayor resistencia a las condiciones extremas de operación: resistencia mecánica, térmica y química, además de ser inertes a la degradación biológica y de fácil limpieza.

Las zeolíticas son una clase de membranas inorgánicas microporosas donde cristales de zeolitas se hacen crecer en forma de capa continua sobre un soporte comercial meso o macroporoso (12, 13). De este modo, el resultado es un nuevo material (una membrana zeolítica) que tiene las excepcionales propiedades de las zeolitas: estructura microporosa cristalina y regular con poros del tamaño de las moléculas (0,4-0,7 nm), elevada estabilidad térmica y química, actividad catalítica, posibilidad de intercambio iónico, etc. En la Figura 2 puede ver-

TABLA 5. Técnicas de control de COVs.

Técnica	Concentración aplicable (ppm)	Capacidad tratamiento (cfm)	Temperatura (° C)	Eliminación (%)	Coste (USD/cfm)
Oxidación térmica	100- 2000	1000-500000	700-1000	95-99	15-90
Oxidación catalítica	100-2000	1000-10000	350-500	90-98	15-90
Biofiltración	<5000	<14000	10-40	60-95	15-75
Condensación	5000-10000	100-20000	Ambiente	70-85	20-120
Absorción	500-5000	2000-100000	Ambiente	90-98	25-120
Carbón activo	20-5000	100-6000	<55	80-90	10-35
Zeolitas	20-5000	100-6000	Ambiente	90-96	15-40
Membranas	Muy bajas	200-1500	Ambiente	90-99	15-30

cfm = 0,028 0m³/min

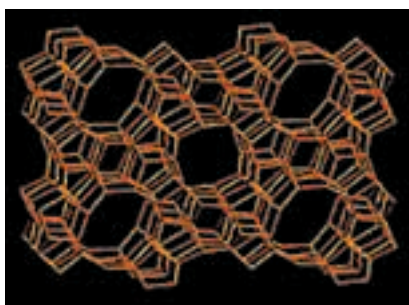
TABLA 6. Clasificación de las membranas inorgánicas.

		Selectividad	Permeabilidad
Densas	Metálicas	Selectivas H ₂ , O ₂	Baja-moderada
	Electrolitos sólidos		
Porosas	Macroporosas	No selectivas	Moderada-alta
	Mesoporosas	Pueden ser selectivas	
	Microporosas	Selectivas	
Compuestas	Metal-vidrio	Selectivas	Moderada
	Metal-cerámica		
	Metal-metal		

se un esquema de la estructura tipo MFI de las zeolitas silicalita y ZSM-5.

A pesar de que el campo de las membranas zeolíticas no tiene más allá de diez a doce años, hoy se preparan, con alta reproducibilidad, membranas de silicalita, ZSM-5, mordenita, zeolitas A e Y, etc., con interesantes aplicaciones en separaciones de gran dificultad como las de mezclas de isómeros (12): n/i-butano, n-hexano/2,2-dimetilbutano, p/o-xileno; mezclas azeotrópicas; etc. En Japón se ha comercializado muy recientemente un proceso, que puede ser el primero a gran escala con membra-

FIGURA 2. Estructura tipo MFI con poros de, aproximadamente, 0,55 nm.



nas zeolíticas, de deshidratación por pervaporación de disolventes orgánicos basado en membranas de zeolita A (14).

Una posible aplicación de las membranas zeolíticas que se ha investigado por primera vez en nuestro laboratorio consiste en el diseño de un sistema capaz de eliminar de una forma no destructiva los contaminantes tipo COVs, ya mencionados, del ambiente interior de casas, fábricas, oficinas, hospitales, colegios, etc., donde están presentes en muy bajas concentraciones. Para ello se utilizan membranas zeolíticas de silicalita y ZSM-5, cuya principal característica, sobre todo de la primera, es la organofiliencia, es decir, la interacción específica y fuerte con compuestos orgánicos. Esto, mediante un mecanismo de adsorción y bloqueo de poros, favorece la separación selectiva de los COVs, incluso siendo más voluminosos que el aire (12).

Por otra parte, la ventaja de trabajar con membranas en vez de con filtros (puesto que sistemas de filtros, como ya se ha dicho, de carbón activo, o incluso de zeolitas, para llevar a cabo la purificación prevista existen en el mercado) radica en que los primeros se saturan y deben ser reemplazados

con regularidad, de lo contrario se convierten ellos mismos en fuente de contaminación, mientras que las membranas pueden llegar a eliminar de forma continua los contaminantes, produciendo una corriente concentrada en ellos (permeado, en este caso) y otra purificada (retenido).

Antes de presentar algunos resultados experimentales obtenidos en nuestro laboratorio con este sistema, se va a describir se forma somera la preparación de una de estas membranas de zeolitas. La preparación consiste generalmente en la síntesis hidrotermal de zeolitas sobre soportes tubulares porosos, casi siempre, de alúmina y de acero inoxidable (12). Estos soportes son comerciales y tienen aplicaciones de micro y ultrafiltración. Es necesario que esta preparación rinda una capa de zeolita lo más continua posible, sin defectos que puedan mermar sus propiedades de separación, tal y como aparece en el esquema de la Figura 3. El material resultante tiene a la vez la resistencia del soporte y las importantes ventajas de la estructura microporosa de la zeolita soportada. Con más detalle, la síntesis hidrotermal supone introducir un gel, que contiene fuentes de aluminio y silicio, NaOH y una base orgánica, que actúa como agente estructurante, en un autoclave junto con el soporte. En el autoclave, que permanece durante un tiempo variable (horas o días) a una temperatura entre 90 y 180 °C, se produce la síntesis hidrotermal de la zeolita. Este proceso hace que la zeolita quede fuertemente adherida al soporte poroso, muchas veces formando una capa fina (de unas 10-30 µm de espesor) y continua. En la Figura 3 aparece una fotografía de microscopía electrónica de un corte transversal de una membrana de zeolita tipo MFI.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Se puede encontrar en la bibliografía un sinnúmero de ejemplos en los que las membranas zeolíticas se aplican a la separación de mezclas, tanto gaseosas como líquidas (en este caso por pervaporación), pero siempre en concentraciones del orden de algunos tantos por ciento. No hay en la práctica trabajos en los que se aborden, con membranas de este tipo, separaciones gaseosas con la concentración de uno de los componentes a separar en el nivel de trazas, es decir, donde se trate de eliminar de una corriente gaseosa (comúnmente aire) componentes minoritarios, cuya concentración no pase de unas pocas partes por millón (ppm). El único precedente es un trabajo realizado también en nuestro laboratorio sobre la separación de una mezcla de CO, en concentraciones de menos de una parte por millón, y aire (15).

A continuación se ofrecen algunos resultados de separación de trazas de n-hexano y de formaldehído presentes en aire, usando membranas de zeolitas tipo MFI, en un sistema experimental cuyo concepto es el que aparece en la Figura 4. En la práctica del laboratorio, la mayor parte de las veces se ha utilizado un sistema donde una membrana tubular de zeolita tipo MFI, como las descritas anteriormente, se introduce en el interior de

Las zeolíticas son una clase de membranas inorgánicas microporosas donde cristales de zeolitas se hacen crecer en forma de capa continua sobre un soporte comercial meso o macroporoso. De este modo, el resultado es un nuevo material (una membrana zeolítica) que tiene las excepcionales propiedades de las zeolitas: estructura microporosa cristalina y regular con poros del tamaño de las moléculas (0,4-0,7 nm), elevada estabilidad térmica y química, actividad catalítica, posibilidad de intercambio iónico, etc.

FIGURA 3. Esquema funcional de una membrana zeolítica y fotografía SEM de una capa de ZSM-5.

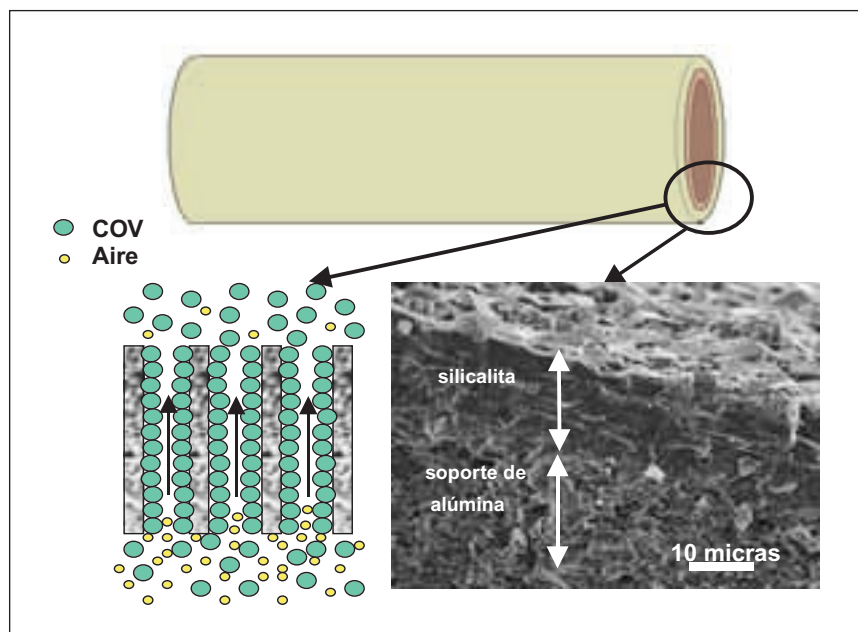
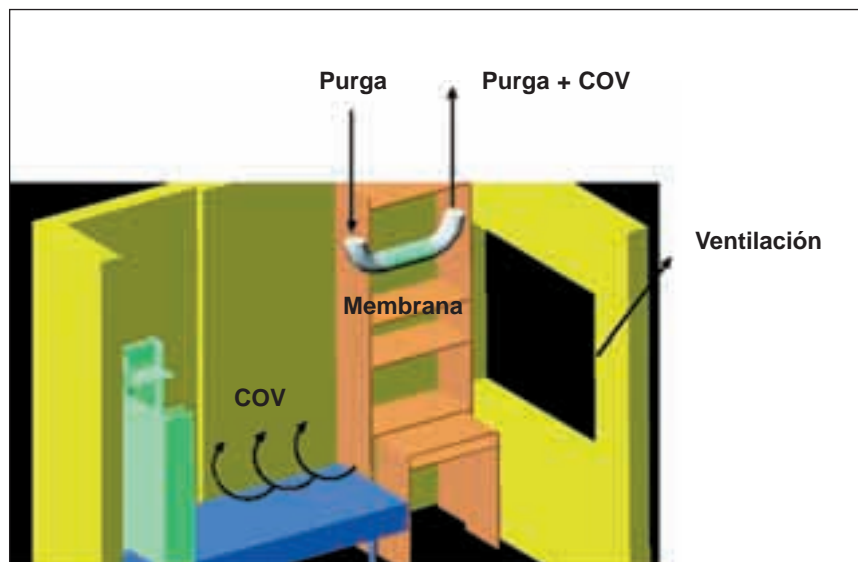


FIGURA 4. Esquema de aplicación de membrana zeolítica para eliminar COVs.



una cámara de mezcla perfecta. De este modo, el exterior de la membrana tubular ve el ambiente sintético, que se alimenta a la cámara por medio de un sistema de medidores-controladores de flujo másico, de la que, estableciendo una diferencia de presión parcial de COVs a través de la membrana, un gas de purga o de barrido permite eliminar los mencionados contaminantes. En las Tablas 7 y 8 se recogen algunos resultados interesantes, de los que se pueden inferir las siguientes conclusiones:

1ª Se obtiene una buena reproducibilidad de las membranas preparadas, tanto en sus propiedades estructurales como en cuanto a su funcionamiento en separación.

2ª Dado el bajo contenido en Al de las membranas de zeolitas tipo MFI probadas, que las hace netamente organofílicas, la afinidad de las membranas es mayor por el n-hexano que por el formaldehído, tal y como lo corroboran los mayores flujos de permeación de COV y factores de separa-

TABLA 7. Eliminación de n-hexano a 45 °C.

Membrana	Alimentación (ppm)	Caudal de purga (mL/min)	α n-hexano/aire	Flujo de permeación [(kg/(m ² ·h))]
M1	230	130	250	2,1·10 ⁻³
	90	130	150	1,5·10 ⁻³
M2	90	135	140	1,5·10 ⁻³
M3	90	130	30	1,6·10 ⁻³
	90	290	70	3,3·10 ⁻³

Un problema que acecha a las sociedades industrializadas es el control de la calidad del ambiente interior de edificios, muchas veces con concentraciones inaceptables de compuestos orgánicos volátiles (COVs), tales como formaldehído y benceno, entre otros.

TABLA 8. Eliminación de formaldehído a 25 °C.

Membrana	Alimentación (ppm)	Caudal de purga (mL/min)	α HCHO/aire	Flujo de permeación [(kg/(m ² ·h))]
M4	100	50	6,2	1,3·10 ⁻⁴
	50	50	6,2	5,4·10 ⁻⁵
	25	50	6,2	3,1·10 ⁻⁵
M5	100	50	4,8	1,3·10 ⁻⁴
	50	50	4,0	5,8·10 ⁻⁵
	25	50	2,5	3,5·10 ⁻⁵

ción COV/aire que se obtienen en el caso del n-hexano.

3ª Como cabría esperar en un sistema de estas características, tanto el flujo de permeación de COV como el factor de separación COV/aire disminuyen con la concentración de COV

en la alimentación (o en el ambiente contaminado) y al hacerlo el gas de purga.

El factor de separación (a) que se baraja ha sido calculado de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\alpha_{\text{COV/AIRE}} = \frac{[\text{COV}]_{\text{PERMEADO}}/[\text{AIRE}]_{\text{PERMEADO}}}{[\text{COV}]_{\text{ALIMENTACIÓN}}/[\text{AIRE}]_{\text{ALIMENTACIÓN}}}$$

Por último, se sigue trabajando para optimar las condiciones de operación, así como el tipo de membrana zeolítica a utilizar (según su tamaño de poro y composición) que lleven a mayores factores de separación y flujos de permeación, para, de este modo, reducir el área total de membrana necesaria para mantener un cierto nivel de contaminante en un ambiente dado.

CONCLUSIONES

Un problema que acecha a las sociedades industrializadas es el control de la calidad del ambiente interior de edificios, muchas veces con concentraciones inaceptables de compuestos orgánicos volátiles (COVs), tales como formaldehído y benceno, entre otros. En este trabajo, después de hacer un breve recorrido por los diferentes métodos hoy utilizados para la eliminación de COVs, se concluye que las membranas inorgánicas microporosas de zeolitas, por ser superiores a otras membranas y poder operar en continuo (a diferencia del carbón activo o de las propias zeolitas en polvo), son adecuadas para eliminar COVs del

ambiente interior de edificios. Además, dado su carácter compacto y modular, podrían, con gran facilidad, pasar a formar parte de los sistemas actuales de acondicionamiento de aire.

REFERENCIAS

- (1) P.O. FANGER, (2000): «Indoor air quality in the 21st century: search for excellence», *Indoor Air* 10, 68.
- (2) W. WANG y D. J. GARDNER, (1999): «Investigation of volatile organic compounds press emission during particle-board production. Part 1. UF-bonded sutherm pine», *Forest Prod. J.*, 49, 65.
- (3) S. K. BROWN, (1999): «Chamber assessment of formaldehyde and VOC emissions from wood-based panels», *Indoor Air* 9, 209.
- (4) T. J. KELLY, D.L. SMITH, J y SATOLA, (1999): «Emission rates of formaldehyde from materials and consumer products found in California homes», *Environ. Sci. Technol.*, 33, 81.
- (5) F. I. KHAN y A. K. GHOSHAL, (2000): «Removal of volatile organic compounds from polluted air», *J. Loss Prev. Proc. Ind.* 13, 527.
- (6) E. M. HOWARD, R. C. MCCRILLIS, K. A. KREBS, R.FORTMAN, H.C. LAO, Z. GUO, (1998): «Indoor emission from conversion varnishes», *J. Air & Waste Manage. Assoc.* 48, 924.
- (7) INSTITUTO NACIONAL DE SEGURIDAD E HIGIENE EN EL TRABAJO (1999): *Limites de exposición profesional para agentes químicos en España*
- (8) www.epa.gov.
- (9) www.afec.es.
- (10) J. CORONAS y J. SANTAMARÍA, (1999): «Separations using zeolite membranes», *Sep. Pur. Meth.* 28, 127.
- (11) J. CARO, M. NOACK, P. KÖLSCH y R. SCHÄFER, (2000): «Zeolite membranes-state of their development and perspective», *Micro. Meso. Mater.* 38, 3-24.
- (12) K. OKAMOTO, H. KITA, K. KORII y K. TANAKA, (2001): «Zeolite NaA membrane: preparation, single-gas permeation, and pervaporation and vapor permeation of water/organic liquid mixtures», *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 163-175.
- (13) E. PIERA, C. BRENNINKMEIJER y J. CORONAS, «Separation of CO traces from air using MFI type zeolite membranes», *Journal of Membrane Science*, en prensa.

Una posible aplicación de las membranas zeolíticas que se ha investigado por primera vez en nuestro laboratorio, consiste en el diseño de un sistema capaz de eliminar de una forma no destructiva los contaminantes tipo COVs, ya mencionados, del ambiente interior de casas, fábricas, oficinas, hospitales, colegios, etc., donde están presentes en muy bajas concentraciones. Para ello se utilizan membranas zeolíticas de silicalita y ZSM-5, cuya principal característica, sobre todo de la primera, es la organofiliidad, es decir, la interacción específica y fuerte con compuestos orgánicos. Esto, mediante un mecanismo de adsorción y bloqueo de poros, favorece la separación selectiva de los COVs, incluso siendo más voluminosos que el aire.