

# DETERMINACIÓN DE LA EFICIENCIA CUÁNTICA GLOBAL EN LA FOTOCATÁLISIS DE UN CONTAMINANTE ORGÁNICO EN AIRE

## GLOBAL QUANTUM EFFICIENCY CALCULATIONS FOR THE PHOTOCATALYSIS OF AN ORGANIC POLLUTANT IN AIR

C.R. Esterkin, A.C. Negro, A.E. Cassano, O.M. Alfano

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química, INTEC  
(UNL-CONICET) Güemes 3450 - (3000) Santa Fe - Argentina  
[alfano@intec.unl.edu.ar](mailto:alfano@intec.unl.edu.ar)

En un trabajo previo se estudió la cinética de degradación de tricloroetileno en una corriente de aire que ingresa a un reactor fotocatalítico constituido por un conjunto de mallas de vidrio paralelas, con dióxido de titanio inmovilizado, irradiadas bilateralmente mediante radiación UV. Como resultado se obtuvo una expresión cinética que contempla la dependencia con la concentración de tricloroetileno, la influencia de la radiación incidente y el efecto competitivo del agua y el tricloroetileno por los sitios activos del catalizador. En este trabajo se obtienen resultados del cálculo de eficiencias cuánticas globales para condiciones variables de humedad relativa en la corriente gaseosa. La radiación absorbida por el catalizador se calcula a partir del modelo de campo de radiación previamente desarrollado y verificado experimentalmente. Los resultados obtenidos resultan comparables con datos de eficiencias cuánticas presentes en la literatura para la degradación de tricloroetileno en fase gas.

*Palabras claves:* eficiencia cuántica, descontaminación de aire, reactor fotocatalítico, dióxido de titanio, tricloroetileno, mallas de fibra de vidrio.

In a previous work the study of the trichloroethylene degradation in an air stream which enters into a photocatalytic reactor made-up of TiO<sub>2</sub> coated parallel glass fiber meshes bilaterally irradiated by UV radiation was accomplished. As a result, a kinetic expression which takes into account the trichloroethylene concentration dependence, the influence of the incident radiation and the catalytic sites competition between water and trichloroethylene was obtained. In this work, results for global quantum efficiencies calculations under variable relative humidity conditions in the gaseous stream are shown. The absorbed radiation is evaluated by means of the radiation field model previously developed and experimentally verified. The results can be compared with published quantum efficiency data for the degradation of trichloroethylene in gas phase.

*Keywords:* quantum efficiency, air pollution remediation, photocatalytic reactor, titanium dioxide, trichloroethylene, glass fiber meshes.

### I. INTRODUCCIÓN

La aplicación de la fotocatalisis a la degradación de contaminantes orgánicos en agua constituye un método de oxidación avanzada ampliamente estudiado en los últimos años. Recientemente se ha propuesto su utilización para el tratamiento de la contaminación de aire. En este trabajo se utiliza un reactor fotocatalítico de lecho fijo donde el catalizador se encuentra inmovilizado en un soporte inerte constituido por un conjunto de mallas de vidrio paralelas (Fig. 1).

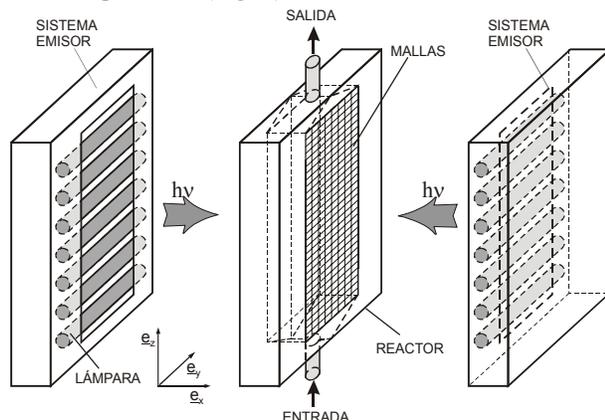


Fig.1 Reactor fotocatalítico y Sistema emisor.

El cuerpo del reactor esta constituido por una caja de acrílico que permite alojar hasta seis mallas. El sistema de iluminación puede irradiar el reactor por ambos lados a través de ventanas rectangulares de un acrílico especial transparente a la radiación UV. Está constituido por dos cajas metálicas que permiten alojar y posicionar siete lámparas de luz negra Philips TL 4W/08 (F4T5/BLB) de cada lado.

El campo de radiación en el interior del reactor fue modelado previamente mediante la adaptación de una técnica del tipo "Ray-Tracing" [1]. El modelo de campo de radiación requirió la determinación experimental de los parámetros ópticos de las mallas en el rango ultravioleta. Teniendo en cuenta las hipótesis del modelo y la técnica de "Ray-Tracing", se obtuvieron expresiones para el campo de radiación en cada región  $j$  entre mallas y entre mallas y ventanas a lo largo del reactor (Fig.2).

La técnica mencionada considera las múltiples reflexiones, transmisiones y absorciones de la radiación en las mallas y ventanas del reactor.

Posteriormente se determinaron los parámetros que corresponden a una cinética del tipo Langmuir-Hinshelwood, que además de la dependencia con la concentración de tricloroetileno (TCE) incorpora el efecto

de la humedad y de la radiación incidente en la degradación de este contaminante en una corriente de aire [2].

En dicho trabajo se propuso un mecanismo de reacción basado en la conocida secuencia de activación del fotocatalizador con radiación UV y en una posterior degradación del TCE mediante una reacción en cadena originada por el radical cloro [2, 3, 4].

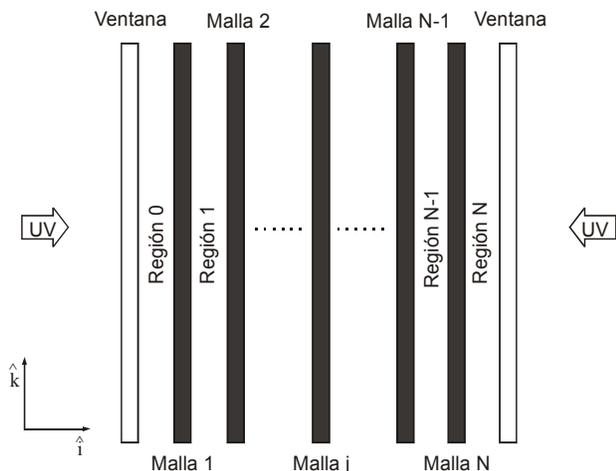


Fig.2 Mallas y ventanas en el interior del reactor.

Para obtener la expresión de la velocidad de degradación del TCE a partir de este mecanismo de reacción, se consideró: (i) la validez de la Aproximación de Estado Estacionario Cinético para los agujeros ( $h^+$ ), electrones ( $e^-$ ) y radicales oxhidrilos ( $OH^\bullet$ ) y (ii) que la velocidad de reacción del mecanismo en cadena es mucho mayor que la velocidad producida por el ataque de los radicales oxhidrilos [3]. Empleando estas aproximaciones, se obtuvo la siguiente expresión:

$$R_{TCE} = -\alpha_1 \frac{K_{TCE}[TCE]}{1 + K_{TCE}[TCE] + K_w[H_2O]} (-1 + \sqrt{1 + \alpha_2 R_g}) \quad (1)$$

El término  $K_w[H_2O]$  en el denominador de la expresión cinética tiene en cuenta el efecto de inhibición de la oxidación fotocatalítica ante la presencia de cantidades significativas de vapor de agua. Este efecto responde a la competencia del TCE con el agua por los sitios activos del catalizador [5, 6] y a la inhibición de la reacción en cadena propuesta en el esquema de reacción [2, 3].

En la ec. (1)  $R_g$  representa la velocidad superficial de generación de agujeros y electrones producida por la radiación UV sobre las mallas fotocatalíticas. Puede demostrarse que esta velocidad superficial de generación del par agujero-electrón sobre las mallas es función de la Radiación Incidente sobre las mismas [2].

Es conveniente destacar que la ec. (1) permite contemplar no solo los casos límite de una dependencia con la raíz cuadrada de  $R_g$  cuando el nivel de irradiación UV es elevado ( $\alpha_2 R_g \gg 1$ ) y una dependencia lineal de  $R_g$  cuando el nivel de irradiación UV es bajo ( $\alpha_2 R_g \ll 1$ ), sino además las dependencias intermedias entre ambos casos [2].

En este trabajo se calculan eficiencias cuánticas globales bajo condiciones de humedad variable en la corriente gaseosa. Esta tarea requiere la determinación de la velocidad de degradación global del TCE en el reactor y la evaluación de la radiación absorbida por el catalizador depositado sobre las mallas.

## II. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

El dispositivo experimental utilizado (Fig. 3) está compuesto por tres líneas de gases de alimentación. La primera contiene una cantidad determinada ( $400 \text{ mg} / \text{m}^3$ ) de TCE en aire calidad cromatográfica. La segunda y tercera línea contienen aire de idéntica calidad. Todas poseen caudalímetros que permiten controlar el caudal

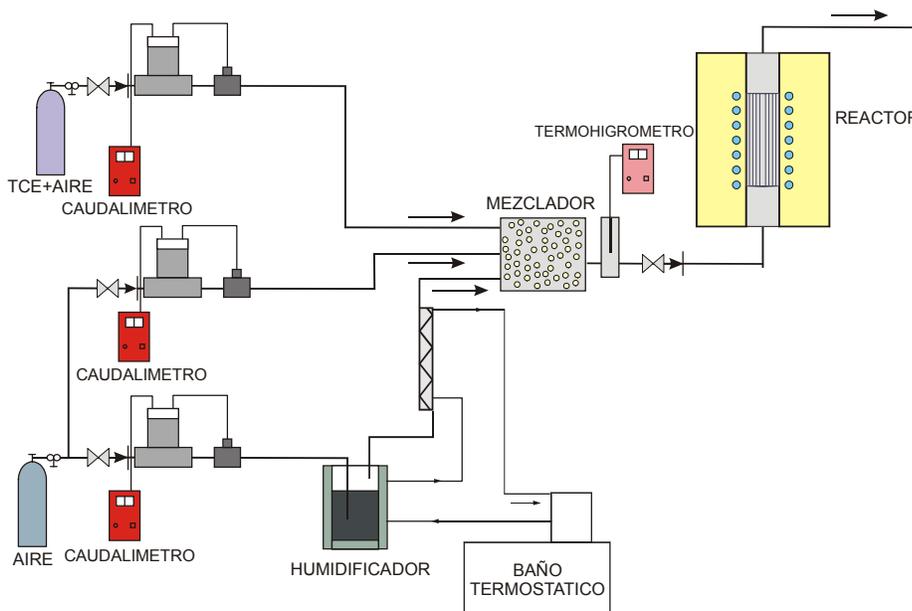


Fig. 3 Esquema del dispositivo experimental

necesario en cada corrida. La segunda corriente lleva solo aire seco mientras que la tercera pasa por un sistema de burbujeo en agua a 20°C, controlada por un baño termostático que la satura de humedad. Modificando la relación entre caudales resulta factible modificar la humedad de la corriente gaseosa que ingresa al reactor. La humedad relativa de la corriente resultante se mide con un termohigrómetro. Se toman muestras del efluente del reactor y se analizan por cromatografía gaseosa. Para este trabajo, se utilizan cuatro mallas de fibra de vidrio recubiertas con dióxido de titanio fabricadas y provistas por la empresa *Enerzone Inc., Canadá*.

### III. EFICIENCIA CUANTICA GLOBAL

Definimos la eficiencia cuántica global  $\eta_G$  de la degradación del TCE como

$$\eta_G = \frac{\text{moles convertidos de TCE}}{\text{moles de fotones absorbidos}} \quad (2)$$

Realizando un balance de materia integral en el reactor es posible definir una Velocidad de Reacción Global del TCE que corresponde a una velocidad de reacción promedio sobre la superficie activa de todas las mallas en el interior del reactor

$$\langle R_{TCE} \rangle_{A_{total}} = \frac{X_{TCE} Q C_{TCE}^0}{N \varepsilon_{CM} A_M} \quad (3)$$

En la ec. (3)  $X_{TCE}$  representa la conversión a la salida del reactor,  $C_{TCE}^0$  la concentración de alimentación,  $Q$  el caudal,  $\varepsilon_{CM}$  la fracción de sólido en cada malla,  $N$  el número de mallas y  $A_M$  el área de cada malla.

La ec. (2) puede expresarse entonces como

$$\eta_G = \frac{\langle R_{TCE} \rangle_{A_{total}}}{\langle e^{s,a} \rangle_{A_{total}}} \quad (4)$$

donde  $\langle e^{s,a} \rangle_{A_{total}}$  representa la velocidad superficial de absorción de fotones.

En la Figura 4 se delimitan mediante líneas de trazos las regiones del reactor en donde se produce la absorción de la radiación por el catalizador.

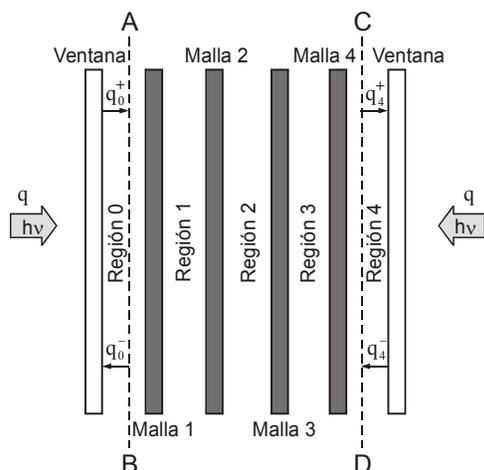


Fig. 4. Regiones involucradas en la absorción de fotones por el catalizador.

A partir del dato experimental del flujo de fotones  $q$  que ingresa al reactor por ambas ventanas y teniendo en cuenta que el modelo de campo de radiación permite conocer el flujo de radiación “hacia delante”  $q_j^+$  y “hacia atrás”  $q_j^-$  en cada región  $j$  del reactor (ver Fig.2), el balance del flujo que atraviesa las fronteras AB y CD permite evaluar la velocidad superficial de absorción de fotones por el catalizador. De esta forma:

$$\langle e^{s,a} \rangle_{A_{total}} = (q_0^+ + q_4^-) - (q_0^- + q_4^+) \quad (5)$$

Teniendo en cuenta la simetría del campo de radiación en el interior del reactor debido a la irradiación bilateral, resulta

$$q_0^+ = q_4^- \quad ; \quad q_0^- = q_4^+ \quad (6)$$

De las ecs. (4), (5) y (6) se obtiene finalmente

$$\eta_G = \frac{\langle R_{TCE} \rangle_{A_{total}}}{2 (q_0^+ - q_0^-)} \quad (7)$$

### IV. RESULTADOS

En la Tabla 1 se muestran los resultados del cálculo de eficiencias cuánticas globales para condiciones variables de humedad en la corriente gaseosa, en las condiciones de operación bajo control cinético detalladas a continuación.

i) Irradiación atenuada mediante la utilización de mallas metálicas neutras ubicadas entre las fuentes de UV y las ventanas de entrada al reactor:

$$q = 1.32 \times 10^{-10} \text{ Einstein s}^{-1} \text{ cm}^{-2}, \quad q_0^+ = 1.21 \times 10^{-10} \text{ Einstein s}^{-1} \text{ cm}^{-2}, \quad q_0^- = 2.04 \times 10^{-11} \text{ Einstein s}^{-1} \text{ cm}^{-2}.$$

ii) Caudal de la corriente gaseosa: 3000 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>.

iii) Concentración de alimentación de TCE: 20 mg m<sup>-3</sup>.

Tabla 1. Variación de la eficiencia cuántica global con la humedad relativa

Humedad Relativa (%)	Eficiencia Cuántica Global (%)
40	5.60
60	4.30
85	3.05
100	1.10

Puede observarse que los resultados indican un decrecimiento de la eficiencia cuántica con el incremento de la humedad relativa, siendo esto consistente con el efecto competitivo del vapor de agua con el TCE por los sitios activos del catalizador y la inhibición de la reacción en cadena promovida por el radical Cloro propuesta en el esquema de reacción [2].

Los valores obtenidos para la eficiencia cuántica global pueden compararse con los logrados por Anderson et al. [7], que obtuvieron resultados para rendimientos

cuánticos aparentes en la degradación de TCE en fase gas entre 4% y 17%. Asimismo, Amama et al. [8] estudiaron la degradación del TCE en fase gas utilizando TiO<sub>2</sub> depositado sobre mallas de vidrio con un proceso de prehidroxilación. El proceso de prehidroxilación conduce a la acumulación de moléculas de H<sub>2</sub>O en la superficie de las mallas bloqueando los sitios activos que pueden adsorber el TCE. En este caso la eficiencia cuántica aparente obtenida en el trabajo citado se ve reducida al 4%, mientras que el resultado para el caso en que las mallas se encuentran sin prehidroxilación es del 12%.

La Tabla 2 indica la variación de la eficiencia cuántica global con el caudal de la corriente gaseosa para una humedad relativa del 100% (fuerte inhibición de la velocidad de reacción), una concentración de alimentación de 20 mg m<sup>-3</sup> y condiciones de irradiación idénticas a las de la Tabla 1. Puede observarse la disminución apreciable de la eficiencia cuántica global para bajos caudales, regiones que corresponden a la existencia de control difusivo del proceso de degradación del TCE. Al incrementarse el caudal se mejora la transferencia de materia, aumentando en consecuencia el valor de la eficiencia cuántica global. Para un caudal de 3000 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> el sistema se encuentra controlado por la reacción química en la superficie de las mallas [2].

Tabla 2. Variación de la Eficiencia Cuántica Global con el caudal de la corriente gaseosa.

Caudal (cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> )	Eficiencia Cuántica Global (%)
100	0.01
500	0.47
1000	0.74
1500	0.79
3000	1.10

## CONCLUSIONES

- ✓ Se evalúan eficiencias cuánticas globales para la degradación de TCE en una corriente de aire utilizando un reactor fotocatalítico de lecho fijo constituido por mallas de vidrio recubiertas con dióxido de Titanio e irradiadas bilateralmente mediante radiación UV.
- ✓ Se observa que para humedades relativas crecientes la eficiencia cuántica global decrece; situación que resulta consistente con la disminución de la velocidad de degradación del TCE que predice el modelo cinético previamente desarrollado.
- ✓ Asimismo, la eficiencia cuántica global aumenta al incrementarse el caudal de la corriente gaseosa como consecuencia de la transición de un régimen controlado por la transferencia de materia a otro en

donde se establece el control cinético del proceso de degradación del contaminante.

- ✓ Finalmente, aún cuando las eficiencias cuánticas son influenciadas por diversos factores (por ejemplo, concentraciones iniciales del contaminante, actividad de la superficie catalítica) los resultados son comparables con datos de eficiencias cuánticas presentes en la literatura.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento a la Universidad Nacional del Litoral (UNL), al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), y a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT) por el apoyo económico brindado. También agradecen a la empresa Paolini S.A.I.C. por la provista del acrílico para el reactor, a la empresa Enerzone Inc. (22 Pleger Street, London, ON, N57 2B5, Canadá) por el suministro de las mallas recubiertas con TiO<sub>2</sub> y a la Ing. Claudia Romani por su asistencia técnica.

## REFERENCIAS

- 1- Esterkin CR, Negro AC, Alfano OM, Cassano AE. Radiation field inside a reactor of glass-fiber meshes coated with TiO<sub>2</sub>. *AIChE J.* 2002; 48(4): 832-845.
- 2- Esterkin CR, Negro AC, Alfano OM and Cassano AE, Air Pollution Remediation in a Fixed Bed Photocatalytic Reactor Coated with TiO<sub>2</sub>, *AIChE J.*, 2005, 51(8), 2298-2310.
- 3- Amama PB, Itoh K, Murabayashi M. Photocatalytic Oxidation of Trichloroethylene in Humidified Atmosphere. *J Mol Catal A: Chem.* 2001; 176: 165-172.
- 4- Zhao L, Ozaki S, Itoh K, Murabayashi M. Self-Catalytic Behavior in Gas-Phase Photocatalytic Oxidation of Trichloroethylene Using TiO<sub>2</sub>. *Electrochemistry.* 2002; 70: 8-12.
- 5- Dibble LA, Raupp GB. Kinetics of gas-solid heterogeneous photocatalytic oxidation of trichloroethylene by near UV illuminated titanium dioxide. *Catal Lett.* 1990; 4: 345-354.
- 6- Raupp GB, Nico JA, Annangi S, Changrani R, Annapragada R. Two-Flux Radiation Model for an Annular Packed-Bed Photocatalytic Reactor. *AIChE J.* 1997; 43: 792-801.
- 7- Anderson MA, Yamazaki-Nishida S and Cervera-March S, Photodegradation of Trichloroethylene in the Gas Phase using TiO<sub>2</sub> Porous Ceramic Membrane; in Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, D.F. Ollis and H. Al-Ekabi Eds., Elsevier (1993).
- 8- Amama PB, Itoh K, Murabayashi M, Gas-phase Photocatalytic Degradation of Trichloroethylene on Pretreated TiO<sub>2</sub>, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, 37, 321-330.