

REACTOR FOTOCATALÍTICO CON TiO_2 INMOVILIZADO SOBRE MALLAS DE VIDRIO: INFLUENCIA DEL CAMPO DE RADIACIÓN EN LA DEGRADACIÓN DE UN CONTAMINANTE

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

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química, INTEC (UNL-CONICET)
Güemes 3450 - (3000) Santa Fe - Argentina
e-mail : alfano@arcrde.edu.ar

El estudio de reactores fotocatalíticos ha generado un creciente interés debido a su aplicación en la degradación de compuestos orgánicos contaminantes del aire y del agua. En un trabajo previo se modeló el campo de radiación en un reactor constituido por un catalizador de TiO_2 inmovilizado sobre mallas de vidrio paralelas, irradiadas lateralmente mediante un conjunto de lámparas de radiación UV. Para ello se utilizó una técnica de trazado de rayos, obteniéndose como resultado la radiación incidente en cada región entre mallas. En el presente trabajo se demuestra que la velocidad de generación de pares electrón-agujero en el catalizador depositado sobre las mallas, depende de la radiación incidente "hacia adelante" ($\langle G_j^+ \rangle$) y "hacia atrás" ($\langle G_j^- \rangle$) evaluadas previamente. A continuación, partiendo de una expresión cinética del tipo Langmuir-Hinshelwood y una dependencia con la raíz cuadrada de la velocidad de iniciación, se evalúa la conversión de un contaminante a lo largo del reactor fotocatalítico irradiado por uno o por ambos lados y la influencia sobre ésta de los parámetros relevantes del modelo.

The study of photocatalytic reactors is of great interest due to their application in organic pollutant degradation in air and water. In a previous paper the modelling of the radiation field of a reactor made up of TiO_2 coated parallel glass fiber meshes laterally irradiated was accomplished. A ray-tracing technique was used and the incident radiation in each region between meshes was obtained. This work shows that the rate of electron-hole pairs generation, depends on the "forward" ($\langle G_j^+ \rangle$) and "backward" ($\langle G_j^- \rangle$) incident radiation previously obtained. Next, a pollutant degradation is analysed using a Langmuir-Hinshelwood type kinetic expression and a square root dependence on the initiation rate. The results predict the pollutant conversion along the photocatalytic reactor irradiated by one or both sides and the influence of the model relevant parameters.

I. INTRODUCCIÓN

En un trabajo previo⁽¹⁾ se modeló el campo de radiación en un reactor fotocatalítico con TiO_2 inmovilizado sobre mallas de vidrio, mediante la adaptación de una técnica del tipo trazado de rayos⁽²⁾. También se llevó a cabo la determinación experimental de los parámetros ópticos de las mallas en el rango ultravioleta, con el fin de su incorporación al modelo de radiación desarrollado. Los resultados se utilizaron para predecir el campo de radiación en las diferentes regiones entre mallas, lo que constituye el paso previo a la incorporación de la reacción de fotodegradación de un contaminante específico.

En esta etapa se incorpora al modelo una reacción de degradación de un contaminante orgánico que se encuentra presente en una corriente de aire que circula a través del reactor. La velocidad de iniciación de la reacción corresponde a la velocidad de generación de pares electrón-agujero en el TiO_2 depositado sobre las mallas.

II. CAMPO DE RADIACIÓN

Se realizaron las siguientes hipótesis de trabajo:

- (i) Validez de la óptica geométrica.
- (ii) Las mallas constituyen un entramado que refleja la radiación proveniente de todas las direcciones en forma difusa y la transmite de igual modo.
- (iii) Entre las mallas circula un fluido no participativo de transmitancia igual a la unidad.

(iv) El sistema descrito puede ser representado por un modelo unidimensional.

Teniendo en cuenta las hipótesis de trabajo y la técnica de trazado de rayos, se obtienen expresiones para la radiación incidente $\langle G_j \rangle$ en cada región j entre mallas y entre mallas y ventanas a lo largo del reactor, promediada sobre el área de las mallas (Fig.1).

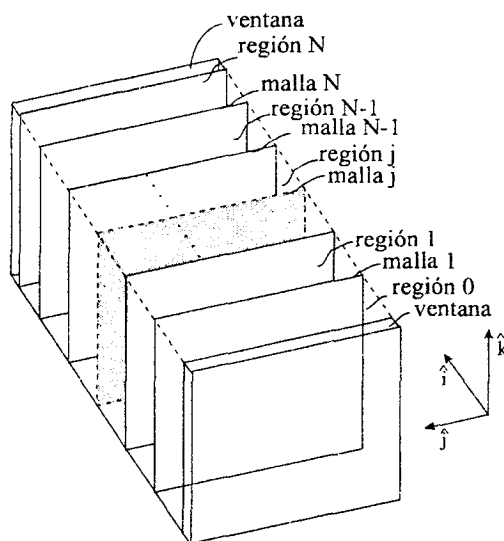


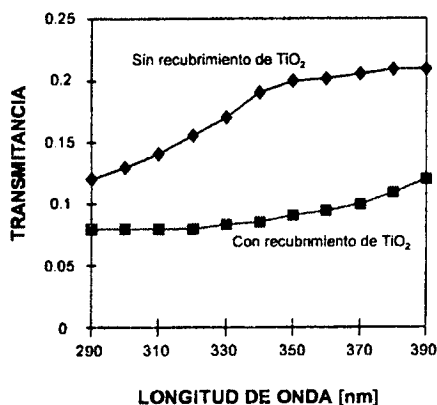
Figura 1. Disposición de las ventanas y mallas en el reactor fotocatalítico.

La técnica mencionada tiene en cuenta las múltiples reflexiones, transmisiones y absorciones de la radiación

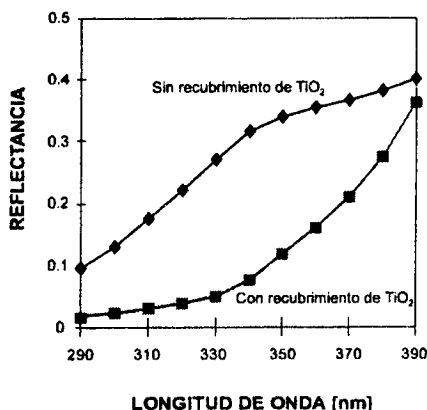
en las mallas y ventanas del reactor. La radiación incidente total en cada punto de una región j resulta ser suma de una contribución asociada con direcciones "hacia adelante" ($\langle G_j^+ \rangle$) y "hacia atrás" ($\langle G_j^- \rangle$).

Los parámetros requeridos por el modelo son las reflectancias y transmitancias hemisféricas de las mallas y ventanas de entrada / salida del reactor.

En las Figuras 2a y 2b se muestran los resultados experimentales de transmitancia y reflectancia direccional hemisférica de las mallas sin y con depósito de TiO_2 , bajo incidencia normal, en función de la longitud de onda en el rango 290 - 390 nm. Las determinaciones fueron realizadas en un espectrofotómetro Cary 17 con el accesorio Model 1711 (Diffuse Reflectance Accessory), que permite efectuar mediciones de reflectancia y transmitancia difusa y total. El recubrimiento de TiO_2 (Degussa P25) se realiza mediante una técnica de inmovilización sobre un soporte inerte del tipo de las conocidas como "previously made titania powder" (PMTP)⁽³⁾; para este trabajo se utilizó la técnica propuesta por Brezova et al.⁽⁴⁾. Las ventanas de entrada y salida del reactor son de vidrio borosilicato con propiedades ópticas conocidas.



(a)



(b)

Figura 2. (a) Transmitancia direccional-hemisférica de una malla. (b) Reflectancia direccional-hemisférica de una malla.

II. VELOCIDAD DE REACCIÓN

Velocidad de iniciación

Cada malla se encuentra constituida por fibras de tela de vidrio y huecos. La radiación que incide sobre la superficie de la tela es la responsable del proceso de activación del catalizador depositado.

Mediante un análisis similar al publicado en un trabajo previo⁽⁵⁾, para reacciones fotocatalíticas de descontaminación en suspensiones acuosas de TiO_2 , puede determinarse una expresión para la velocidad de generación de pares electrón-agujero.

Consideremos un punto P sobre la superficie de la tela recubierta con TiO_2 correspondiente a la región j y a la malla $j+1$ (Fig.3). Este punto tiene asociado el vector posición $\underline{P} = x_{j+1} \hat{i} + y_{j+1} \hat{j} + z_{j+1} \hat{k}$. La normal exterior a la tela en dicho punto será \hat{n}_{j+1}^T . Admitamos que el punto en cuestión recibe radiación proveniente de las direcciones $\hat{\Omega}$ tales que $\hat{\Omega} \cdot \hat{n}_{j+1}^T < 0$ (Fig.3).

La velocidad de generación de pares electrón-agujero en el punto P de la superficie de la tela correspondiente a la malla $j+1$, para un intervalo $d\lambda$ alrededor de una longitud de onda λ , resulta

$$d r_{g,\lambda,j+1}(\underline{P}) = \Phi_{\lambda} \left[\int_{4\pi} I_{j,\lambda}(\underline{P}, \hat{\Omega}) \hat{\Omega} \cdot \hat{n}_{j+1}^T \theta(-\hat{\Omega} \cdot \hat{n}_{j+1}^T) d\hat{\Omega} \right] dA_T \quad (1)$$

donde dA_T representa un elemento de área de tela alrededor de P, $\theta(-\hat{\Omega} \cdot \hat{n}_{j+1}^T)$ la función escalón, $\Phi_{\lambda} [=]$ mol Einstein⁻¹ un rendimiento cuántico de iniciación e $I_{j,\lambda}(\underline{P}, \hat{\Omega}) [=]$ Einstein s⁻¹ cm⁻² sr⁻¹ nm⁻¹ representa la intensidad espectral de radiación en la región j .

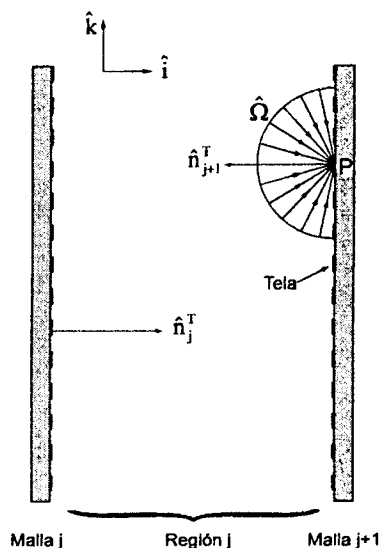


Figura 3. Región j - mallas j y $j+1$.

La variable $\hat{\Omega}$ en los espacios entre mallas puede tener cualquier dirección, por lo cual podemos considerar la intensidad asociada a dos hemiespacios de direcciones del siguiente modo

$$I_{j,\lambda}(\underline{P}, \hat{\Omega}) = I_{j,\lambda}(\underline{P}, \hat{\Omega}) [\theta(\hat{\Omega} \cdot \hat{i}) + \theta(-\hat{\Omega} \cdot \hat{i})] = I_{j,\lambda}(\underline{P}, \hat{\Omega}) \theta(\hat{\Omega} \cdot \hat{i}) + I_{j,\lambda}(\underline{P}, \hat{\Omega}) \theta(-\hat{\Omega} \cdot \hat{i}) = I_{j,\lambda}^+(\underline{P}, \hat{\Omega}) + I_{j,\lambda}^-(\underline{P}, \hat{\Omega}) \quad (2)$$

En la ec.(2) $I_{j,\lambda}^+$ indica el hemiespacio de intensidades con direcciones "hacia adelante" e $I_{j,\lambda}^-$ el que corresponde a direcciones "hacia atrás".

Se integra la ec.(1) sobre la superficie de la tela en la cara de la malla caracterizada por la normal \hat{n}_{j+1}^T . Para esto se tiene en cuenta la ec.(2) y la hipótesis de reflexión y transmisión difusa de la radiación por las mallas. Finalmente, al integrar sobre el rango de longitudes de onda de interés, se obtiene la expresión para la velocidad de generación de pares electrón-agujero por unidad de superficie de malla $j+1$:

$$r_{g,j+1} = \frac{1}{2} \epsilon_T \int_{\lambda} \langle G_{j,\lambda}^+ \rangle \Phi_{\lambda} d\lambda \quad (3)$$

En la ec.(3), ϵ_T indica la fracción de área de vidrio existente en la cara correspondiente de la malla y $\langle G_{j,\lambda}^+ \rangle$ [=] Einstein $s^{-1} cm^{-2} nm^{-1}$ la radiación incidente espectral "hacia adelante" promediada sobre el área de la malla $j+1$.

Finalmente la ec.(3) puede expresarse como

$$r_{g,j+1} = \frac{1}{2} \epsilon_T \bar{\Phi} \langle G_j^+ \rangle \quad (4)$$

donde $\langle G_j^+ \rangle = \int_{\lambda} \langle G_{j,\lambda}^+ \rangle d\lambda \quad (5)$

y $\bar{\Phi} = \frac{\int_{\lambda} \langle G_{j,\lambda}^+ \rangle \Phi_{\lambda} d\lambda}{\langle G_j^+ \rangle} \quad (6)$

Análogamente, para la malla j en la región j :

$$r_{g,j} = \frac{1}{2} \epsilon_T \bar{\Phi} \langle G_j^- \rangle \quad (7)$$

Velocidad de degradación fotocatalítica

Se ha adoptado una expresión cinética del tipo Langmuir-Hinshelwood usualmente utilizada para las reacciones fotocatalíticas⁽⁶⁾ y una dependencia con la raíz cuadrada de la velocidad de iniciación. De acuerdo a las

ecs. (4) y (7) resulta finalmente la expresión para la velocidad de degradación fotocatalítica r [=] mol $s^{-1} cm^{-2}$ del contaminante.

REGIONES: MALLA-VENTANA

$$r = k_g \sqrt{\langle G^{+/-} \rangle} \frac{KC^{m_j/m_N}(z)}{1 + KC^{m_j/m_N}(z)} \quad (8)$$

donde en las regiones malla-ventana corresponde utilizar $\langle G^+ \rangle$ ó $\langle G^- \rangle$ según se trate de la primera o última malla.

REGION J: MALLA J-MALLA J+1

$$r = k_g \sqrt{\langle G_j^{-/+} \rangle} \frac{KC^{m_j/m_{j+1}}(z)}{1 + KC^{m_j/m_{j+1}}(z)} \quad (9)$$

III. BALANCE DE MATERIA

El fluido (aire + contaminante) circula en dirección paralela a las mallas (en la dirección de \hat{k} , ver Fig.1). El sistema se encuentra en estado estacionario, existiendo transferencia de materia a través de la película gaseosa (Fig.4) desde el seno del fluido (donde la concentración del contaminante es C^b) a la superficie de las mallas (concentración del contaminante C^m). La reacción química es catalizada por el TiO_2 activado por la radiación UV.

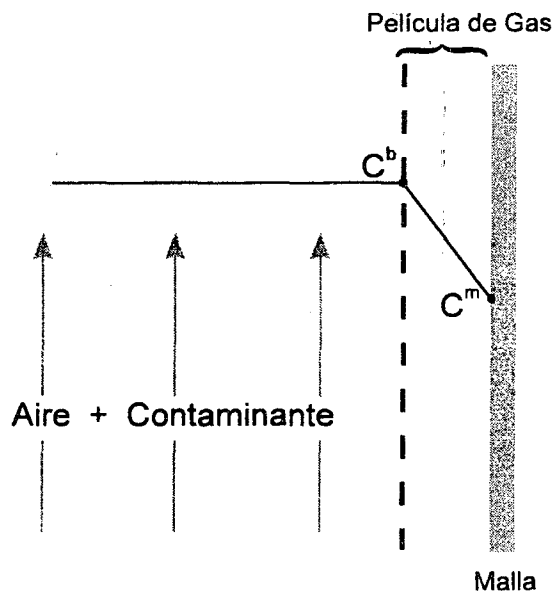


Figura 4. Transferencia de materia a través de la película gaseosa.

Despreciando la dispersión axial frente al transporte convectivo en el balance de materia y promediando la ecuación en la sección transversal de cada región, obtenemos una ecuación diferencial para la concentración de contaminante en el seno del fluido para las regiones: (i)

primera o última malla-ventana, y (ii) cada región j entre las mallas j y $j+1$.

REGIONES: MALLA-VENTANA

$$\frac{dC^b(z)}{dz} = -\frac{k_m}{\langle v \rangle d} [C^b(z) - C^m(z)] \quad (10)$$

$$C^b(0) = C_0$$

REGION J: MALLA J-MALLA J+1

$$\frac{dC_j^b(z)}{dz} = -\frac{k_m}{\langle v \rangle d} \left\{ 2C_j^b(z) - [C^{mj}(z) - C^{mj+1}(z)] \right\} \quad (11)$$

$$C_j^b(0) = C_0$$

$C^m(z)$ (concentración de contaminante sobre la malla) depende a su vez de $C^b(z)$ (concentración en el seno del fluido) y de la radiación incidente "hacia adelante" o "hacia atrás", según se trate de la primera o última malla. $C^{mj}(z)$ (concentración sobre la malla j) depende de C_j^b y de la radiación incidente "hacia atrás" en la región j . $C^{mj+1}(z)$ depende de $C_j^b(z)$ y de la radiación incidente "hacia adelante" en la región j . C_0 indica la concentración de contaminante a la entrada del reactor, d representa la distancia entre mallas o malla y ventana, $\langle v \rangle$ la velocidad del fluido promediada en x (Fig.1) y k_m la constante de transferencia de materia a través de la película gaseosa.

IV. RESULTADOS

Para ejemplificar las principales predicciones del modelo desarrollado, consideramos un reactor de dos mallas (Fig.5) irradiado por un conjunto de siete lámparas Philips TL 4W/08, con distribución espectral de potencia proporcionada por el fabricante.

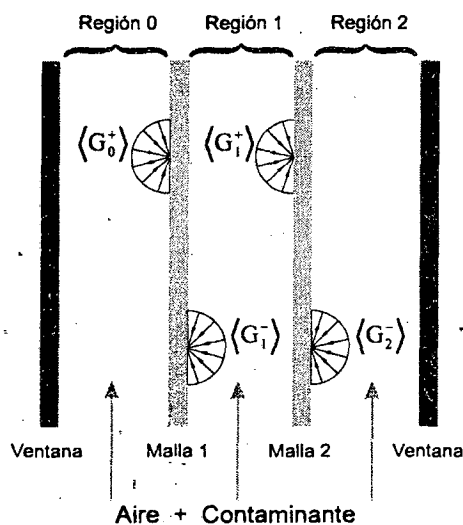


Figura 5. Reactor fotocatalítico de dos mallas.

Las ecs. (10) y (11), junto con las ecuaciones algebraicas que vinculan las concentración sobre las mallas con la concentración en el seno del fluido para cada posición z , se resuelven numéricamente mediante el método de Runge-Kutta-Gill de cuarto orden.

En la Figura 6a se grafica la concentración adimensional de contaminante a lo largo de las distintas regiones y la concentración adimensional promedio para el reactor irradiado por un único lado (siete lámparas), para un valor dado del coeficiente de transferencia de materia a través de la película gaseosa k_m y del coeficiente cinético k_g (ver ecs.(8) y (9)). Los valores en la ordenada y abscisa se encuentran adimensionalizados por la concentración C_0 de contaminante a la entrada del reactor y la longitud L de las mallas respectivamente.

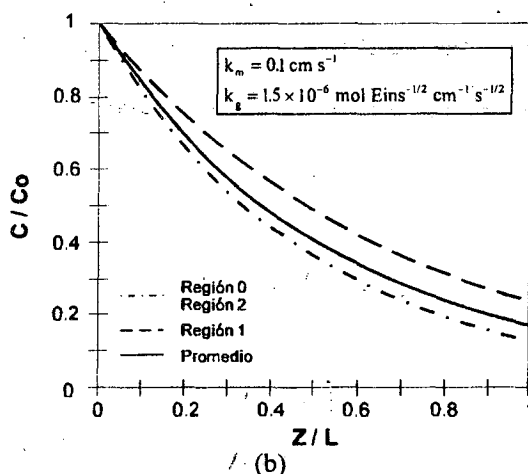
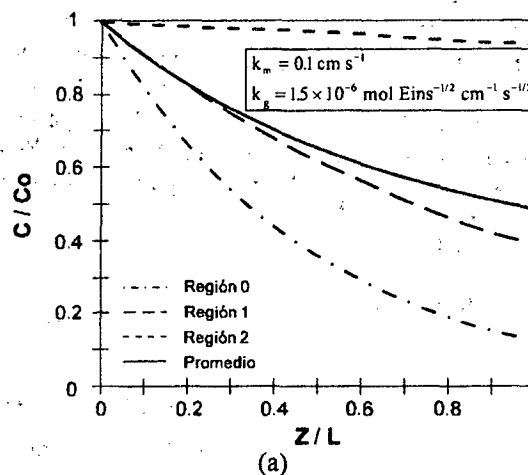


Figura 6. Concentración adimensional del contaminante para irradiación (a) por un único lado (b) bilateralmente.

Se verifica que: (i) a medida que el campo de radiación disminuye (Región 0 > Región 1 > Región 2) se obtiene una menor conversión del contaminante, y (ii) la concentración promedio a lo largo del reactor representa un valor intermedio entre las existentes en cada región, y solo tiene existencia real a la salida del dispositivo donde se produce el mezclado de las corrientes de cada región.

La Figura 6b indica los mismos resultados para el reactor irradiado bilateralmente (siete lámparas a cada

lado). En este caso, además del comportamiento señalado para la Fig.6a, el perfil de concentraciones es simétrico respecto a un plano paralelo a las mallas que pase por la mitad del reactor, ya que también lo son los valores de la radiación incidente que contribuyen a la reacción química de acuerdo a la cinética adoptada. Se verifica también que esta configuración del reactor es mucho más eficiente que la correspondiente a la de irradiación por una sola cara: para las mismas condiciones de operación se logra una conversión a la salida del dispositivo de 83% (Fig.6b) frente a 52% (Fig.6a).

El perfil de concentraciones en la región 0 es casi el mismo en ambas figuras ya que en dicha región la cinética depende de $\langle G_j^+ \rangle$ que tiene prácticamente el mismo valor para ambas condiciones de irradiación.

La Figura 7a muestra un estudio paramétrico de los perfiles de concentración en la región 1 (entre ambas mallas), para un reactor irradiado por ambas caras. Se han empleado valores crecientes de k_g y un valor dado de k_m .

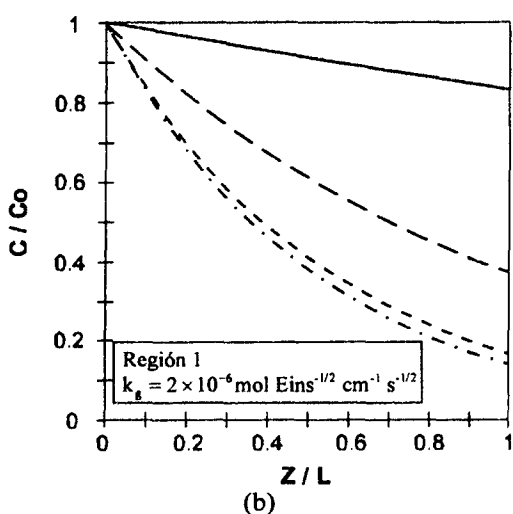
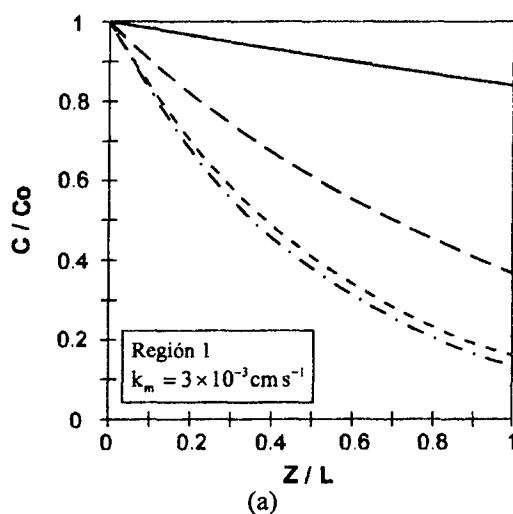


Figura 7. Concentración adimensional del contaminante a lo largo de la Región 1, para (a) $k_g [=]$ mol Eins^{-1/2} cm⁻¹ s^{-1/2}: 2×10^{-7} (—), 2×10^{-6} (---), 2×10^{-5} (- - -), 2×10^{-4} (· · ·), (b) $k_m [=]$ cm s⁻¹: 3×10^{-4} (—), 3×10^{-3} (---), 3×10^{-2} (- - -), 3×10^{-1} (· · ·).

La Figura 7b indica los resultados para valores crecientes del coeficiente k_m a un valor dado de k_g .

Como es razonable esperar, el análisis paramétrico indica que el aumento sistemático del valor del coeficiente cinético k_g conduce a la situación límite de control difusivo de la degradación del contaminante (Fig.7a). Asimismo, el incremento sistemático del coeficiente de transferencia de materia k_m conduce al límite en que la reacción química controla el proceso (Fig.7b).

V. CONCLUSIONES

Pueden destacarse las conclusiones principales siguientes:

- Se incorpora una reacción química de degradación fotocatalítica de un contaminante al modelo del campo de radiación para un reactor de mallas de vidrio con TiO₂ inmovilizado.
- Se demuestra que la velocidad de generación de pares electrón-agujero en el catalizador depositado sobre cada malla es directamente proporcional a la radiación incidente $\langle G_j^+ \rangle$ ó $\langle G_j^- \rangle$.
- Los resultados computacionales indican que el reactor irradiado en forma bilateral es más eficiente que aquel irradiado por un único lado. En el caso de irradiación bilateral se verifica la simetría existente en el reactor respecto al campo de radiación y a las conversiones.
- A través de un estudio paramétrico se determinan las condiciones bajo las cuales el fotoreactor opera bajo control cinético o control difusivo.

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 (PID 22 y PICT97 924) por el apoyo económico brindado, como asimismo a la Ing. Claudia Romani por su asistencia técnica.

REFERENCIAS

- 1- Esterkin C.R., A.C. Negro, O.M. Alfano y A.E. Cassano, *Anales AFA*, **10**, 305 (1998).
- 2- Siegel R. and J.R. Howell, *Thermal Radiation Heat Transfer*, Mc Graw-Hill Book Company, New York (1992)
- 3- Pozzo R. L., M.A. Baltanás and A.E. Cassano, *Catalysis Today*, **39**, 219 (1997).
- 4- Brezová V., A. Blazková, M. Brežňan, P.Kottás and M.Ceppan, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **60**, 788 (1995).
- 5- Alfano O. M., M. I. Cabrera and A. E. Cassano, *J. Catal.*, **172**, 370 (1997).
- 6- Luo Y. and D. F. Ollis, *J. Catal.*, **163**, 1 (1996).