

# DEGRADACION FOTOCATALITICA DE UN CONTAMINANTE DEL AGUA. COMPARACION DE LA EFICIENCIA DE CATALIZADORES DE TiO<sub>2</sub> EMPLEANDO RADIACION UV ARTIFICIAL

María I. Cabrera, Antonio C. Negro, Orlando M. Alfano y Alberto E. Cassano.

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC).  
Universidad Nacional del Litoral (UNL) - CONICET.  
Güemes 3450, (3000) Santa Fe. FAX: 42-550944

## RESUMEN

Se determina el rendimiento cuántico global del proceso de degradación fotocatalítica de un contaminante (tricloroetileno) en agua, empleando dióxido de titanio como catalizador. Se comparan los valores obtenidos para dos marcas comerciales del fotocatalizador: Aldrich y Hombikat. El estudio experimental se llevó a cabo en un reactor en reciclo discontinuo y perfectamente mezclado, empleando radiación ultravioleta artificial.

## INTRODUCCION

Las reacciones fotocatalíticas han recibido especial atención en los últimos años, debido a que se ha demostrado su utilidad para llevar a cabo la mineralización completa de una gran cantidad de contaminantes del aire o del agua, con la posibilidad para ciertos casos, de utilizar la radiación ultravioleta solar como promotor de la reacción de descontaminación [1]. La literatura producida sobre el tema es muy extensa, en particular a partir de 1983, pero la mayor parte de los trabajos analizan solamente los aspectos químicos y/o mecánicos del problema. En particular, la precisa cuantificación de los efectos producidos por la velocidad de absorción de energía radiante sobre la velocidad de reacción, aún no ha sido lograda.

Uno de los problemas más difíciles de abordar ha sido la correcta evaluación de la energía absorbida por el medio reaccionante habida cuenta que la existencia de partículas finamente divididas, suspendidas en el medio reaccionante, genera un "scattering" de la radiación que no es simple de medir y/o modelar.

Recientemente, Cabrera y col. [2] y Alfano y col. [3], han propuesto un reactor que permite emplear un modelo riguroso pero con un mínimo nivel de complejidad compatible con la física del problema. El dispositivo desarrollado permite modelar el sistema como unidimensional (en geometría cartesiana) y con una sola dirección angular de propagación, haciendo uso de la simetría azimutal impuesta por el sistema de iluminación diseñado. Los detalles del equipo y el modelo se encuentran en la referida publicación. En este dispositivo, si se conocen los parámetros ópticos de la mezcla reaccionante, la absorción y el "scattering" de la radiación pueden ser adecuadamente evaluados. Estos se determinan en forma experimental a partir de suspensiones de catalizador (TiO<sub>2</sub>) en agua [4].

## EFICIENCIA CUANTICA

El objetivo de este trabajo es comparar las eficiencias cuánticas ( $\eta^0$ ) de dos marcas comerciales del fotocatalizador empleado en la degradación del tricloroetileno (TCE). El valor de  $\eta^0$  suministra la capacidad del semiconductor de absorber fotones y provocar la descomposición de una cierta especie química; se define a partir de la siguiente ecuación:

$$\eta^0 = \frac{R_{TCE}^0}{\left\langle \sum_{\lambda=1}^N e_{\lambda}^a(x) \right\rangle_L} \quad (1)$$

La velocidad volumétrica local de absorción de energía radiante,  $e_{\lambda}^a(x)$ , se obtiene a partir de resultados computacionales, mientras que la velocidad de reacción inicial,  $R_{TCE}^0$ , a partir de resultados experimentales. A continuación, se explica como se obtienen ambos valores.

## MODELO DEL REACTOR

### Campo de Radiación

Se estudió el campo de radiación en un medio participativo planar, unidimensional y con simetría azimutal, donde se produce la absorción y el scattering de la radiación. El modelo elaborado se resolvió en forma computacional empleando

uno de los métodos aproximados más poderosos: el método de la Ordenada Discreta, el cual es empleado en el campo de la energía nuclear para el "scattering" de neutrones.

La ecuación de transferencia radiativa (RTE), en ausencia de emisión, se obtiene de Ozisik [5]. Se supone que una de las caras del reactor ( $x=0$ ) es irradiada con radiación policromática y completamente difusa, y la otra cara ( $x=L$ ) actúa como un contorno transparente a la radiación. La ecuación de transferencia radiativa y las condiciones de contorno correspondientes al problema físico descrito, son las siguientes:

$$\mu \frac{\partial I_\lambda(x, \mu)}{\partial x} + \beta_\lambda I_\lambda(x, \mu) = \frac{\sigma_\lambda}{2} \int_{\mu'=-1}^1 I_\lambda(x, \mu') p(\mu, \mu') d\mu' \quad (2)$$

$$I_\lambda(0, \mu) = I_{0,\lambda} \quad \mu > 0 \quad (2.a)$$

$$I_\lambda(L, \mu) = 0 \quad \mu < 0 \quad (2.b)$$

donde  $\mu = \cos \theta$  y  $\beta_\lambda = \kappa_\lambda + \sigma_\lambda$ .

Conocido el campo de intensidades  $[I_\lambda(x, \mu)]$ , la velocidad de absorción de energía se calcula a partir de la correspondiente integración angular de la intensidad de radiación [5]. A partir de estos resultados, es posible evaluar la velocidad de absorción de energía promediada en el volumen del reactor. Para el modelo propuesto, se obtiene:

$$\left\langle \sum_{\lambda=1}^N e_\lambda^a(x) \right\rangle_L = \frac{\int_0^L dx \int_\lambda e_\lambda^a(x) d\lambda}{L} \quad (3)$$

### Propiedades del catalizador

Para resolver la ecuación de transferencia radiativa, se requiere el conocimiento del coeficiente volumétrico de extinción ( $\beta_\lambda$ ), el coeficiente volumétrico de absorción ( $\kappa_\lambda$ ), y de la función de fase  $[p(\mu, \mu')]$  del sistema heterogéneo.

La medición del coeficiente  $\beta_\lambda$  de suspensiones acuosas de dióxido de titanio, se realizó en un espectrofotómetro Cary 17; para la determinación del coeficiente  $\kappa_\lambda$  se empleó el *Cell Space Total Diffuse Reflectance Accessory* del espectrofotómetro. Para los dos catalizadores comerciales empleados, sus valores en función de la longitud de onda están dados en [4]. Las propiedades físicas del dióxido de titanio varían de acuerdo a la marca comercial, y sus valores están tabulados en el trabajo mencionado. De acuerdo a las características de las partículas de dióxido de titanio en suspensión, para la función de fase se considera partículas con reflexión difusa [6].

### DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

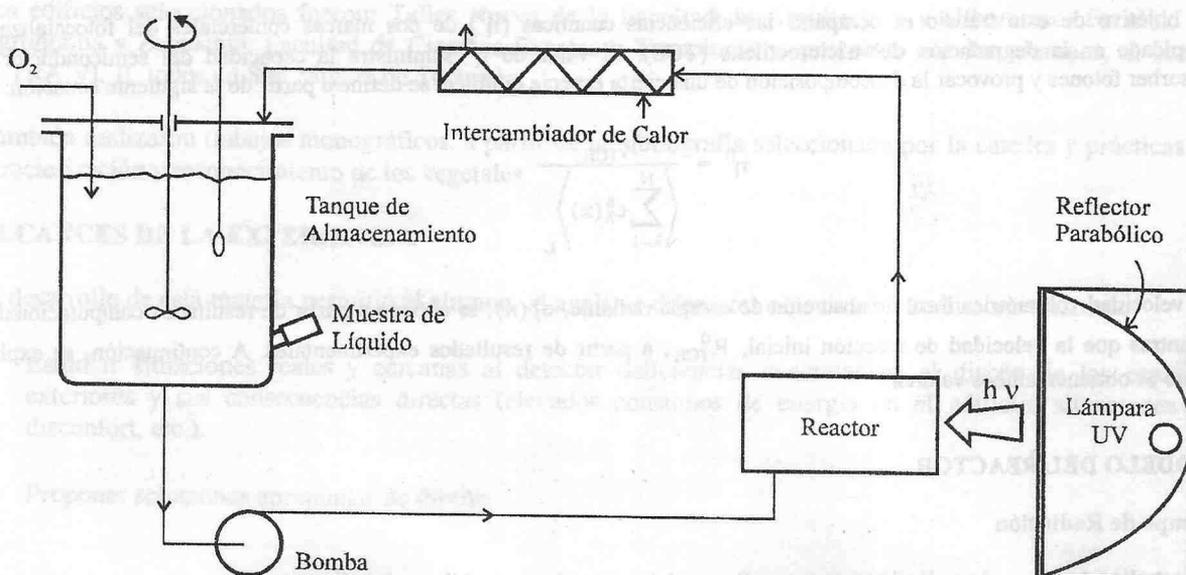


Figura 1: Equipo Experimental

En la Figura 1, se representa un esquema simplificado del dispositivo experimental empleado. El mismo consiste en: (i) un sistema de irradiación formado por una fuente tubular de radiación UV de arco de mercurio, policromática, de 360 W de potencia de entrada, complementada por un reflector cilíndrico de sección parabólica; (ii) un reactor de sección cilíndrica, de caras paralelas planas, que opera en mezcla perfecta; una de las caras está esmerilada para producir el ingreso de la luz en forma de radiación difusa y, (iii) un sistema de ciclo con recirculación mediante una bomba centrífuga, que además tiene un intercambiador de calor para termostatar la mezcla reaccionante.

Las características del reactor, lámpara y reflector, así como las condiciones de operación empleadas están dadas en [2].

## RESULTADOS Y CONCLUSIONES

En la Figura 2 se representan los resultados experimentales obtenidos para dos concentraciones del catalizador: 0.2 g/L (Figura 2.a) y 1.0 g/L (Figura 2.b), y para las dos marcas comerciales de dióxido de titanio: Aldrich y Hombikat.

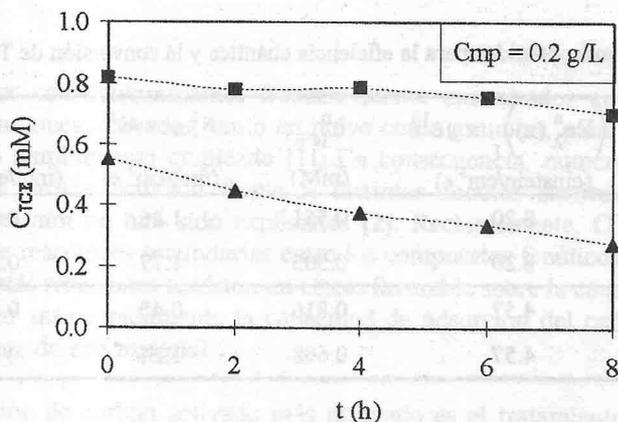


Figura 2 (a): Resultados experimentales de la fotodegradación del TCE.  $C_{TiO_2} = 0.2$  g/L. Símbolos: (▲) Aldrich,  $C_{TCE}^0 = 0.55$  mM; (■) Hombikat,  $C_{TCE}^0 = 0.82$  mM.

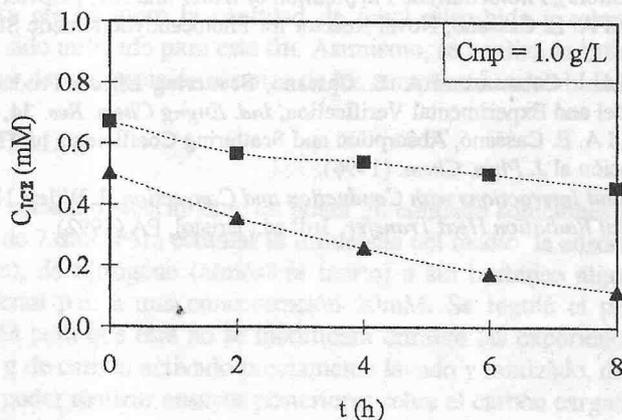


Figura 2 (b): Resultados experimentales de la fotodegradación del TCE.  $C_{TiO_2} = 1.0$  g/L. Símbolos: (▲) Aldrich,  $C_{TCE}^0 = 0.50$  mM; (■) Hombikat,  $C_{TCE}^0 = 0.67$  mM.

A partir de estos resultados experimentales se puede obtener la velocidad de descomposición inicial del TCE y el valor de la eficiencia cuántica:

$$\eta^0 = \frac{V_T}{v_j V_{\text{irr}} \left\langle \sum e_{\lambda}^a(x) \right\rangle_L} \lim_{t \rightarrow t^0} \left( \frac{C_j(t) - C_j(0)}{t - t^0} \right) \quad (j=\text{TCE}) \quad (4)$$

En la Tabla 1 se presentan los resultados obtenidos para cada marca de dióxido de titanio empleada. Se observa que cuando aumenta la concentración del catalizador, aumenta la eficiencia cuántica ( $\eta^0$ ) y la conversión del reactivo ( $X_{\text{TCE}}$ ).

Para 0.2 g/L de concentración de catalizador, la marca Aldrich presenta un mejor comportamiento, tanto desde el punto de vista de la eficiencia cuántica, como de la conversión del reactivo. El valor de la eficiencia varía de 15.4% para el Aldrich a 9.9% para el Hombikat, mientras que la conversión de 49.0% a 13.9%, respectivamente.

Empleando concentraciones de catalizador de 1.0 g/L, se observa que, si bien el valor de la eficiencia es mayor para la marca Hombikat respecto al Aldrich (27.1% frente a 26.1%); la conversión del reactivo es mayor para el Aldrich (77.5%) que para el Hombikat (32.1%). Esto demuestra que, para estas condiciones, a pesar de que inicialmente el Hombikat puede ser más eficiente, no lo es al considerar el tiempo total demandado por el proceso de descontaminación.

Tabla 1: Valores obtenidos para la eficiencia cuántica y la conversión de TCE.

CATALIZADOR	$C_{\text{TiO}_2}$ (g/L)	$\left\langle \sum e_{\lambda}^a(x) \right\rangle_L \times 10^{10}$ (einstein/cm <sup>3</sup> s)	$C_{\text{TCE}}^0$ (mM)	$R_{\text{TCE}}^0 \times 10^{10}$ (mol/cm <sup>3</sup> s)	$\eta^0$ (mol/einstein)	$X_{\text{TCE}}$ (%)
ALDRICH	0.2	8.20	0.551	1.26	0.154	49.0
	1.0	8.20	0.503	1.77	0.261	77.5
HOMBIKAT	0.2	4.57	0.816	0.45	0.099	13.9
	1.0	4.57	0.668	1.24	0.271	32.1

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas -CONICET- y a la Universidad Nacional del Litoral -UNL- (C.A.I.+D. N° 063 y 174) por el aporte económico recibido.

## REFERENCIAS

1. D. F. Ollis and H. Al-Ekabi (Editors), *Photocatalytic Purification of Water and Air*, Elsevier, Amsterdam, (1993).
2. M. I. Cabrera, O. M. Alfano and A. E. Cassano, Novel Reactor for Photocatalytic Kinetic Studies, *Ind. Engng Chem. Res* **33**, 3031-3042 (1994).
3. O. M. Alfano, A. C. Negro, M. I. Cabrera and A. E. Cassano, Scattering Effects Produced by Inert Particles in Photochemical Reactors I. Model and Experimental Verification, *Ind. Engng Chem. Res.* **34**, 488-489 (1995).
4. M. I. Cabrera, O. M. Alfano and A. E. Cassano, Absorption and Scattering Coefficients of Titanium Oxide Particulate Suspensions, enviado a publicación al *J. Phys. Chem.* (1996).
5. M. Ozisik, *Radiative Transfer and Interactions with Conduction and Convection*, J. Wiley: New York (1973).
6. R. Siegel and J. Howell, *Thermal Radiation Heat Transfer*, 3rd. ed., Bristol, PA (1992).