



UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA  
Departamento de Enxeñaría Química

**Eliminación fotocatalítica de H<sub>2</sub>S en aire  
mediante TiO<sub>2</sub> soportado  
sobre sustratos transparentes en el UV-A**

Memoria presentada por:  
**Raquel Portela Rodríguez**

Para optar al grado de Doctor por la  
Universidad de Santiago de Compostela

Santiago de Compostela, abril de 2008



UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA  
Departamento de Enxeñaría Química



Benigno Sánchez Cabrero, Investigador Titular del Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT),

Informa:

Que la memoria titulada “**Eliminación fotocatalítica de H<sub>2</sub>S en aire mediante TiO<sub>2</sub> soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A**”, que para optar al grado de Doctor de Ingeniería Química, Programa de Doctorado en Ingeniería Química y Ambiental, presenta Raquel Portela Rodríguez, ha sido realizada bajo su inmediata dirección en el grupo de Aplicaciones Medioambientales de la Radiación Solar del Departamento de Energía del CIEMAT.



Ramón Méndez Pampín, Catedrático de Ingeniería Química de la Universidad de Santiago de Compostela,

Informa:

Que como tutor en la USC avala la presentación de esta memoria de tesis de Doña Raquel Portela Rodríguez.

Y para que así conste, firman el presente informe en Santiago de Compostela, el 15 de abril de 2008.

Benigno Sánchez Cabrero  
(Director, CIEMAT)

Ramón Méndez Pampín  
(Tutor, USC)



*Quiero agradecer a mi director de tesis, el Dr. Benigno Sánchez Cabrero, las oportunidades que me ha brindado sin reparos para formarme como investigadora en todas las facetas y llegar a elaborar esta Tesis Doctoral, así como el apoyo y la confianza que ha mostrado en mi trabajo.*

*También quiero agradecer al Dr. Ramón Méndez Pampín su disposición para que esta tesis haya podido ser presentada en la Universidad de Santiago de Compostela, una muestra más del apoyo que me ha mostrado desde el comienzo de mi carrera investigadora, cuando realicé el trabajo de investigación tutelado bajo su dirección y la del Dr. José Luís Campos en la USC.*

*Quiero extender este agradecimiento a las demás personas que me han ayudado a crecer investigando, principalmente Dr. Juan M. Coronado y Dra. Silvia Suárez, sin los que nada habría sido igual, y también Dr. Roberto Candal y Dra. M. Cristina Canela, con los que espero compartir experiencias de nuevo.*

*Finalmente quiero dar las gracias a toda la gente que conscientemente dedica parte de su tiempo a pensar, amar, ayudar, comprender, hacer, sentir, ofrecer, reír, sonreír, hacer sonreír, y especialmente a aquellas personas que parte de ese tiempo me lo han dedicado a mí, porque han contribuido a hacerme feliz y feliz enfrentarme al trabajo diario. Ellas ya saben quienes son, no las nombraré. Sólo quiero hacer una mención especial a:*

*la gente que hace la Federación de Jóvenes Investigadores, que desde todas partes luchan de forma asamblearia, reflexiva y generosa por una carrera investigadora digna, en la que creen;*

*quienes, por estar en los otros lugares donde vivo, no puedo disfrutar todo lo que me gustaría, como Irene González en Berlín, Natalia Couselo en Buenos Aires -o donde ella quiera estar-, Ángela Hidalgo en Oxford y por supuesto Marta Vázquez, sin la que Santiago de Compostela quedaría mucho más lejos de Madrid;*

*a los que están cerca cada día, como Elena, Laura y Sergio;*

*a mi madre, que está siempre ahí y aquí y se lo merece todo;*

*y a Miguel Ángel, que por vivir tan cerca de mí, tan conmigo, hace que el lugar carezca de importancia.*



# Índice

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Objetivos y Resumen</b>   | <b>1</b>  |
| <b>Objectives and Summary</b>  | <b>7</b>  |
| <b>1. Introducción</b>   |           |
| <b>1.1 Justificación</b>   | <b>15</b> |
| <b>1.2 Emisiones en EDARs</b>  | <b>16</b> |
| 1.2.1 <i>Generación de H<sub>2</sub>S</i>                              | 17        |
| 1.2.2 <i>Alternativas para la eliminación de olores</i>                | 18        |
| <b>1.3 Fotocatálisis heterogénea</b>                                   | <b>19</b> |
| 1.3.1 <i>Mecanismo de las reacciones fotocatalíticas</i>               | 19        |
| 1.3.1.1 <i>Semiconductor</i>   | 20        |
| 1.3.1.2 <i>Oxidante</i>  | 22        |
| 1.3.1.3 <i>Dador de electrones</i>                                     | 22        |
| 1.3.2 <i>Aplicaciones potenciales</i>                                  | 22        |
| 1.3.2.1 <i>Tratamiento de aguas</i>                                    | 24        |
| 1.3.2.2 <i>Tratamiento de aire y desodorización</i>                    | 24        |
| 1.3.2.3 <i>Otras aplicaciones</i>                                      | 25        |
| 1.3.2.4 <i>Ventajas tecnológicas de la fotocatalisis heterogénea</i>   | 26        |
| 1.3.3 <i>Situación actual de la tecnología y desarrollo futuro</i>     | 27        |
| 1.3.3.1 <i>Comercialización</i>  | 27        |
| 1.3.3.2 <i>Investigación</i>   | 27        |
| <b>1.4 Sistemas fotocatalíticos para tratamiento de aire</b>           | <b>29</b> |
| 1.4.1 <i>Irradiación</i>   | 30        |
| 1.4.1.1 <i>Radiación solar</i>   | 31        |
| 1.4.1.2 <i>Radiación artificial</i>                                    | 32        |
| 1.4.2 <i>Fotocatalizador</i>   | 33        |
| 1.4.2.1 <i>Configuración del soporte</i>                               | 35        |
| 1.4.2.2 <i>Material del soporte</i>                                    | 36        |
| 1.4.2.3 <i>Incorporación del semiconductor</i>                         | 38        |
| 1.4.3 <i>Fotorreactor</i>  | 43        |
| 1.4.3.1 <i>Reactores con irradiación artificial</i>                    | 44        |
| 1.4.3.2 <i>Reactores solares</i>                                       | 46        |
| 1.4.3.3 <i>Captadores</i>  | 46        |
| <b>1.5 Bibliografía</b>  | <b>49</b> |
| <b>2 Metodología experimental</b>                                      |           |
| <b>2.1 Preparación de películas delgadas</b>                           | <b>67</b> |
| 2.1.1 <i>Síntesis de suspensiones coloidales por el método sol-gel</i> | 67        |
| 2.1.1.1 <i>Soles de TiO<sub>2</sub></i>                                | 67        |
| 2.1.1.2 <i>Sol de ZrO<sub>2</sub></i>                                  | 68        |
| 2.1.1.3 <i>Sol de SiO<sub>2</sub></i>                                  | 68        |
| 2.1.2 <i>Soportes empleados</i>  | 68        |
| 2.1.3 <i>Impregnación</i>  | 69        |
| 2.1.4 <i>Tensioactivos</i>   | 70        |

|            |  |            |
|------------|--|------------|
| <b>2.2</b> | <b>Técnicas analíticas de caracterización</b>  | <b>70</b>  |
| 2.2.1      | <i>Espectroscopía atómica de emisión por acoplamiento inductivo de plasma (ICP-AES)</i>                  | 70         |
| 2.2.2      | <i>Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis)</i>  | 71         |
| 2.2.3      | <i>Espectroscopía infrarroja (IR)</i>  | 72         |
| 2.2.4      | <i>Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X (XPS)</i>  | 72         |
| 2.2.5      | <i>Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (XEDS)</i> | 73         |
| 2.2.6      | <i>Fluorescencia de Rayos X (XRF)</i>  | 73         |
| 2.2.7      | <i>Difracción de Rayos X (XRD)</i>   | 74         |
| 2.2.8      | <i>Perfilometría</i>   | 75         |
| 2.2.9      | <i>Elipsometría espectroscópica (SE)</i>   | 75         |
| 2.2.10     | <i>Cromatografía</i>   | 76         |
| <b>2.3</b> | <b>Estudios de actividad fotocatalítica</b>  | <b>76</b>  |
| <b>2.4</b> | <b>Estudios de regeneración de actividad</b>   | <b>80</b>  |
| <b>2.5</b> | <b>Estudios de envejecimiento</b>  | <b>80</b>  |
| <b>2.6</b> | <b>Bibliografía</b>  | <b>82</b>  |
| <b>3</b>   | <b>Películas de TiO<sub>2</sub> cristalino: Síntesis y Caracterización</b>                               |            |
| <b>3.1</b> | <b>Introducción</b>  | <b>85</b>  |
| <b>3.2</b> | <b>Caracterización estructural</b>   | <b>85</b>  |
| <b>3.3</b> | <b>Caracterización óptica y másica</b>   | <b>86</b>  |
| <b>3.4</b> | <b>Caracterización textural y composicional</b>  | <b>91</b>  |
| 3.4.1      | <i>Alternativas para el recubrimiento de polímeros</i>   | 93         |
| <b>3.5</b> | <b>Fotodegradación de los soportes poliméricos</b>   | <b>96</b>  |
| 3.5.1      | <i>Envejecimiento por exposición al sol</i>  | 97         |
| 3.5.2      | <i>Envejecimiento acelerado en cámara climática</i>  | 100        |
| <b>3.6</b> | <b>Conclusiones</b>  | <b>102</b> |
| <b>3.7</b> | <b>Bibliografía</b>  | <b>103</b> |
| <b>4</b>   | <b>Degradación fotocatalítica de H<sub>2</sub>S sobre TiO<sub>2</sub> soportado sobre vidrio</b>         |            |
| <b>4.1</b> | <b>Introducción</b>  | <b>109</b> |
| <b>4.2</b> | <b>Procesos no fotocatalíticos</b>   | <b>111</b> |
| <b>4.3</b> | <b>Ensayos de actividad fotocatalítica</b>   | <b>111</b> |
| 4.3.1      | <i>Efecto de las características físico-químicas del catalizador</i>                                     | 113        |
| 4.3.1.1    | <i>Cantidad de fotocatalizador</i>   | 113        |
| 4.3.1.2    | <i>Sistemas TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub></i>  | 114        |
| 4.3.2      | <i>Efecto de las variables de operación</i>  | 115        |
| 4.3.2.1    | <i>Tiempo de contacto</i>  | 116        |
| 4.3.2.2    | <i>Temperatura</i>   | 118        |
| 4.3.2.3    | <i>Vapor de agua</i>   | 120        |
| <b>4.4</b> | <b>Mecanismo de degradación del sulfuro de hidrógeno</b>   | <b>124</b> |
| 4.4.1      | <i>Productos de reacción</i>   | 125        |
| 4.4.2      | <i>Fenómenos de adsorción y desorción</i>  | 126        |
| 4.4.3      | <i>Mecanismo de la reacción fotocatalítica</i>   | 128        |
| <b>4.5</b> | <b>Conclusiones</b>  | <b>130</b> |
| <b>4.6</b> | <b>Bibliografía</b>  | <b>131</b> |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| <b>5</b> | <b>Actividad de TiO<sub>2</sub> soportado sobre distintos materiales transparentes</b> |            |
| 5.1      | Introducción   | 139        |
| 5.2      | Efecto del tipo de sustrato y temperatura de calcinación                               | 139        |
| 5.2.1    | <i>Tratamiento de corrientes secas</i>   | 139        |
| 5.2.2    | <i>Tratamiento de corrientes húmedas</i>   | 141        |
| 5.2.3    | <i>Absorción de radiación</i>  | 143        |
| 5.3      | Efecto del tipo de recubrimiento del polímero  | 145        |
| 5.4      | Cambios en la actividad del fotocatalizador  | 147        |
| 5.4.1    | <i>Activación</i>  | 147        |
| 5.4.2    | <i>Desactivación</i>   | 149        |
| 5.4.3    | <i>Recuperación de la actividad</i>  | 150        |
| 5.5      | Conclusiones   | 155        |
| 5.6      | Bibliografía   | 156        |
| <b>6</b> | <b>Propuesta de fotorreactor para eliminación de H<sub>2</sub>S del aire</b>           |            |
| 6.1      | Criterios de diseño  | 161        |
| 6.2      | Fuente de radiación  | 162        |
| 6.2.1    | <i>Selección de la lámpara</i>   | 162        |
| 6.2.2    | <i>Diseño del captador solar</i>   | 164        |
| 6.2.3    | <i>Selección del material reflector</i>  | 166        |
| 6.3      | Estructura del fotorreactor  | 167        |
| 6.3.1    | <i>Material de las paredes</i>   | 168        |
| 6.3.2    | <i>Cierres</i>   | 168        |
| 6.4      | Bibliografía   | 171        |
|          | <b>Conclusiones</b>  | <b>173</b> |
|          | <b>Conclusions</b>   | <b>179</b> |
|          | <b>Lista de Publicaciones</b>  | <b>185</b> |
|          | Artículos en revistas dentro del SCI   | 187        |
|          | Contribuciones a congresos   | 188        |



## **Objetivos y Resumen**



La emisión de sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ) es un serio problema para las instalaciones de tratamiento de aguas residuales por su característico mal olor -perceptible a muy bajas concentraciones-, su aguda toxicidad y la rapidez con que provoca la corrosión de equipos electrónicos, acero y hormigón. En general, las instalaciones depuradoras de aguas residuales modernas cuentan con sistemas de tratamiento de  $H_2S$ , pero las tecnologías actuales son costosas, no destructivas o ineficientes en determinadas situaciones.

Entre las tecnologías avanzadas de oxidación -tecnologías que se basan en la generación de especies transitorias de gran poder oxidante en condiciones suaves mediante diferentes fuentes de energía- la fotocatalisis heterogénea es la única que puede emplear radiación solar para degradar contaminantes en fase gaseosa, y puede representar una alternativa novedosa, con rendimientos adecuados, limpia y de bajo coste para la eliminación de  $H_2S$ .

La fotocatalisis heterogénea se fundamenta en irradiar la superficie de un semiconductor con la longitud de onda adecuada para que se generen pares electrón-hueco y que, antes de que se produzca su recombinación, propicien reacciones de oxidación-reducción con especies adsorbidas superficiales. La oxidación fotocatalítica de contaminantes en aire requiere la deposición del catalizador (generalmente dióxido de titanio,  $TiO_2$ ) sobre sustratos, con el fin de evitar la fluidización del material en polvo y la etapa de separación del fotocatalizador de la corriente de aire.

La selección del soporte no es una tarea trivial: ha de conjugar propiedades superficiales y ópticas adecuadas con una elevada resistencia química y física a un coste razonable, lo que requiere alcanzar un compromiso en el grado de cumplimiento de estos objetivos, a menudo contrapuestos. La tecnología sol-gel es la más apropiada para la preparación de películas de  $TiO_2$  cristalino sobre soportes, especialmente en el caso de soportes sensibles térmicamente, que hasta el momento apenas han sido investigados por la dificultad de obtener películas de adecuada calidad. Con una ruta de síntesis sol-gel y un método de deposición de fase líquida adecuados es posible obtener películas delgadas con actividad fotocatalítica sin necesidad de tratamiento térmico.

El rendimiento de un tratamiento fotocatalítico lo determinan los fenómenos de adsorción/desorción, los fenómenos de transporte (transferencia de materia y de energía radiante) y la cinética intrínseca de la reacción. Como consecuencia los procesos fotocatalíticos son procesos complejos de analizar, que dependen de multitud de variables, empezando por la naturaleza y concentración del contaminante y las condiciones de operación -temperatura, humedad, caudal, etc.-, pasando por el método de preparación y tipo de fotocatalizador -sus características ópticas y superficiales- o el tipo de fuente de radiación empleada para activar la reacción -su potencia y distribución espectral-, sin olvidar la configuración relativa de reactor, catalizador y fuente de radiación. Cada caso debe ser estudiado en particular y las conclusiones son difícilmente extrapolables.

El **objetivo de esta Tesis Doctoral** es evaluar la posibilidad de emplear la fotocatalisis heterogénea para la eliminación de sulfuro de hidrógeno del aire y proponer un prototipo de reactor fotocatalítico para el tratamiento de este compuesto del aire de plantas de tratamiento de aguas residuales.

Con el objetivo final en mente se marcaron los siguientes objetivos parciales:

1. Síntesis de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  nanocrystalino sobre sustratos transparentes a la radiación ultravioleta por inmersión (*dip-coating*) empleando la tecnología sol-gel.
2. Caracterización de los fotocatalizadores preparados.
3. Estudio de la actividad fotocatalítica y de su dependencia con las principales variables de operación (caudal, concentración del contaminante, contenido de humedad, temperatura) y de preparación del catalizador (composición química, cantidad de semiconductor).
4. Estudio del comportamiento del sistema fotocatalítico a largo plazo: desactivación del catalizador, pérdida de dióxido de titanio o degradación del soporte.
5. Estudio de las posibilidades de regeneración de la actividad del fotocatalizador.
6. Propuesta de un sistema de tratamiento fotocatalítico de  $\text{H}_2\text{S}$  para operar en continuo en una planta depuradora de aguas residuales.

Dada la amplitud de los objetivos se ha seleccionado de manera práctica hasta qué punto profundizar en cada uno de ellos, con el fin de conseguir obtener una visión global sobre la eliminación fotocatalítica de  $\text{H}_2\text{S}$  en aire mediante  $\text{TiO}_2$  soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A. El resultado del trabajo de investigación realizado se ha estructurado en siete capítulos.

En el **Capítulo 1** del trabajo se hace una introducción sobre la fotocatálisis heterogénea orientada hacia purificación del aire y se justifica su empleo para la eliminación de sulfuro de hidrógeno en estaciones depuradoras de aguas residuales. Se explican los fundamentos de esta tecnología y, en base a la intensa revisión bibliográfica llevada a cabo, se evalúa su situación actual, las posibilidades que ofrece y las necesidades de mejora para su aplicación real.

Con el fin de tener todas las claves para el diseño de un fotorreactor para tratamiento de corrientes de aire contaminado con  $\text{H}_2\text{S}$  se analizan en detalle las fuentes de radiación disponibles, los tipos y características de fotorreactores que han sido investigados hasta el momento -tanto para aguas como para gases- y las alternativas existentes en lo que se refiere al fotocatalizador, tanto relativas al material y configuración del soporte, como al modo de incorporar la fase activa y al tipo de semiconductor y sus modificaciones. Se seleccionaron materiales transparentes a la radiación ultravioleta como sustratos, y entre ellos estructuras anulares de vidrio borosilicato -como soporte de referencia- y estructuras monolíticas de dos materiales poliméricos, acetato de celulosa (CA) y poli(etilén tereftalato) (PET) -como propuesta novedosa-.

En el **Capítulo 2** se describe los métodos empleados durante el desarrollo de todo el trabajo de investigación. Se describe la técnica de deposición de películas delgadas fotoactivas sobre sustratos transparentes -síntesis sol-gel, impregnación por *dip-coating* y tipo de secado- y las rutas de síntesis con las que se prepararon varios tipos de fotocatalizadores. Asimismo, se describen los métodos analíticos con los que se caracterizaron los materiales

(UV-VIS, FT-IR, XPS, SEM-XEDS, XRF, XRD, perfilometría, SE) y las corrientes gaseosas ( $\mu$ -GC y GC-MS), el dispositivo experimental para la realización de ensayos de actividad en fase gas -fotorreactores, conexiones y sistemas de control y medida-, el procedimiento de regeneración de los fotocatalizadores y el modo en que se estudió el envejecimiento de los materiales poliméricos, tanto en condiciones naturales -cámaras para exposición al sol- como aceleradas -cámara QUV-.

En el **Capítulo 3** se realiza la caracterización de los materiales sintetizados a partir de los resultados obtenidos con diversas técnicas analíticas, con el fin de seleccionar aquéllos que mejores propiedades presenten y de comprender mejor el mecanismo de los procesos, al relacionar los resultados de actividad fotocatalítica y desactivación con la composición y las propiedades ópticas y morfológicas de los fotocatalizadores.

Se ha prestado especial atención a los materiales poliméricos, por lo novedoso de su empleo como soportes para fotocatálisis: se analiza la fotodegradación de los materiales durante ensayos de envejecimiento -en condiciones tanto reales como aceleradas- y el grado de éxito obtenido con las múltiples alternativas con las que se persiguió incrementar la calidad de los recubrimientos (cristalinidad, homogeneidad, adherencia, resistencia a la fotooxidación).

En el **Capítulo 4** se estudia la posibilidad de llevar a cabo la oxidación fotocatalítica del sulfuro de hidrógeno en aire en base a estudios de actividad de los fotocatalizadores preparados sobre vidrio borosilicato. A partir del seguimiento de los cambios de concentración del contaminante y de los productos formados se estudia el efecto de las principales variables de operación -caudal, concentración del contaminante, contenido de humedad y temperatura- y de algunas características del fotocatalizador -composición química y cantidad de semiconductor-. A raíz de los resultados obtenidos se analiza la importancia y naturaleza de los fenómenos de adsorción en el tratamiento de aire y se propone un mecanismo para la oxidación del  $H_2S$  en corrientes gaseosas mediante fotocatálisis heterogénea.

En el **Capítulo 5** se investiga el comportamiento de los nuevos fotocatalizadores soportados sobre monolitos poliméricos transparentes a la radiación UV-A durante la oxidación fotocatalítica del sulfuro de hidrógeno en aire, completando el estudio realizado en el capítulo 4 y ampliando y contrastando algunas de las conclusiones extraídas. Se estudia la influencia del sustrato, del tipo de recubrimiento y del tratamiento térmico, mediante comparación de varias rutas de preparación de películas sobre monolitos plásticos, así como mediante comparación de fotocatalizadores que tienen la misma preparación soportados sobre tres sustratos diferentes (vidrio, CA y PET). Se describen los fenómenos de activación y desactivación del fotocatalizador y se analizan sus causas, para proponer una técnica que permita la reactivación del fotocatalizador. Se investiga si es posible regenerar la actividad durante varios ciclos de operación-regeneración y si el cambio de sustrato y tratamiento térmico, y por tanto de interacción película-soporte y de algunas propiedades de la película, afectan a la recuperación de actividad.

En el **Capítulo 6** se propone un diseño de reactor para el tratamiento fotocatalítico de  $H_2S$  del aire de plantas depuradoras de aguas residuales que conjugue buenas condiciones de irradiación y de flujo. Se plantean los criterios de diseño -eficiencia, estabilidad, simplicidad, bajo coste, producto inocuo, minimización de la desactivación y posibilidad de regeneración- y se proponen las estrategias para cumplirlos a partir del conocimiento acumulado. La fotoactivación del  $TiO_2$  con radiación solar está condicionada por la disponibilidad e intermitencia del sol y la baja proporción de radiación UV en su espectro, de modo que se

plantea un sistema híbrido novedoso que permite operar con radiación solar y/o artificial: el reactor tubular de vidrio borosilicato tiene un tubo fluorescente UV en el eje y se sitúa en un captador solar tipo CPC. Se prevé operar en régimen semi-continuo, alternando entre flujo ascendente de aire -durante la operación- o flujo descendente de agua de lavado -durante la regeneración- y se plantea la posibilidad de acoplar un pequeño lecho de adsorción que complementa al sistema. Se diseñan dos sistemas posibles de cierre del reactor, se selecciona el tipo de lámpara -entre las posibilidades que ofrece el mercado-, se diseña el captador solar y se estudia la resistencia y propiedades ópticas de los materiales reflectores disponibles.

## **Objectives and Summary**



Hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S) emission is a serious problem for wastewater treatment plants because of its characteristic bad odor, perceptible at very low concentrations, acute toxicity and strong corrosion capacity

The emission of hydrogen sulphide in wastewater treatment plants (H<sub>2</sub>S) can be considered as a serious problem due to its characteristic bad odour-easily detected even at very low concentrations-, its acute toxicity and its capacity to corrode electronic devices, steel and concrete. Modern wastewater treatment plants generally include H<sub>2</sub>S treatment units. Nevertheless, the applied technologies are usually expensive, non-destructive or inefficient under certain conditions.

Amongst the advanced oxidation technologies -based on generating highly oxidant species while keeping mild conditions in the reactor, using different energy sources- heterogeneous photocatalysis is the only one that can make use of solar energy to degrade contaminants in gas phase. This technology can be considered as an innovative, efficient, clean and cheap alternative for the degradation of H<sub>2</sub>S.

The heterogeneous photocatalysis is based on the irradiation of a semiconductor surface with appropriate wavelength in order to generate hole-electron pairs, which, before recombination, promote reduction-oxidation reactions with substances adsorbed on the surface. The photocatalytic oxidation of contaminants in air requires the deposition of the catalyst (generally titanium dioxide, TiO<sub>2</sub>) over substrates, in order to avoid the fluidization of the powder and an additional separation stage to recover the photocatalyst from the air flow.

Selecting a substrate is not a trivial task: it must combine suitable superficial and optical properties and display chemical and physical resistance, while maintaining a reasonable cost. The sol-gel technology is the most appropriate for deposition of crystalline TiO<sub>2</sub>-films over substrates, particularly for thermal sensitive substrates. Studies regarding these substrates are still scarce due to the difficulty of obtaining coatings with the appropriate quality. Using an adequate sol-gel synthesis and liquid-phase deposition method it is possible to obtain TiO<sub>2</sub>-thin films with photocatalytic activity. No thermal treatment is required.

The performance of a photocatalytic treatment depends on the adsorption/ desorption phenomena, the transport phenomena (mass and radiative energy transfer) and the kinetics of the chemical reaction. Therefore, the analysis of photocatalytic processes is rather complex, as they depend on a number of variables such as: the nature and concentration of the pollutant, the operational parameters -temperature, humidity, flow-rate, etc.-, the photocatalyst synthesis and type- its optical and surface properties-, the radiation source used to activate the reaction -its power and spectral distribution- and, of course, the relative configuration of reactor, catalyst and radiation source. Thus, each case requires a specific study, which can hardly be extrapolated.

The **objective of this Doctoral Thesis** is to evaluate the feasibility of the application of heterogeneous photocatalysis for the elimination of hydrogen sulphide from the air and to propose a photocatalytic reactor design for the treatment of this compound in the air of wastewater treatment plants.

To reach these goals, the following partial objectives were proposed:

1. Using the sol-gel technology to prepare nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-thin films over UV-transparent substrates by dip-coating.
2. Characterization of the prepared photocatalysts.
3. Study of the photocatalytic activity and its dependence on the main operational (flow-rate, pollutant concentration, humidity and temperature) and catalyst variables (chemical composition, semiconductor amount).
4. Study of the long-term photocatalytic performance: catalyst deactivation, titanium dioxide loss or substrate degradation.
5. Study of the activity regeneration possibilities for the photocatalyst.
6. Proposal of a photocatalytic system for H<sub>2</sub>S continuous treatment in a wastewater treatment plant.

In order to obtain a global perspective of the problem, practical criteria have been applied in order to select the depth and extent in the fulfilment of each objective. The results are presented in seven chapters.

**Chapter 1** presents an introduction to heterogeneous photocatalysis oriented to air purification, and explains why this technology is selected for hydrogen sulphide degradation in wastewater treatment plants. The fundamentals of this technology are fully explained. This chapter also includes a complete bibliographical review of this technology, including the state of the art, its possibilities and the main improvements required to make it competitive in real applications.

The key issues to develop a photoreactor for the treatment of H<sub>2</sub>S-contaminated air streams are thoroughly analyzed, including available radiation sources, types and characteristics of photoreactors that have been used - both for liquid and gas phase-, alternatives related to the photocatalyst, regarding support material and structure, the means for adding the active phase, the type of semiconductor and its modifications. UV-radiation transparent materials were selected as substrates. Among them, borosilicate glass annular structures -as reference substrate- and monolithic structures of two polymeric materials: cellulose acetate (CA) and polyethylene terephthalate (PET) -as an innovative proposal-.

**Chapter 2** describes the methodology applied during the research process. First, the deposition technique of photoactive thin-films over transparent substrates -sol-gel synthesis, dip-coating and drying- and the synthesis routes used to prepare various types of photocatalysts are described. Second, all the analytical methods used to characterize the materials (UV-VIS, FT-IR, XPS, SEM-XEDS, XRF, XRD, profilometry, SE) and the gas flow ( $\mu$ -GC and GC-MS) are described, as well as the experimental device used to test the photocatalytic activity in gas-phase -photoreactors, connections, measuring and control systems-, the procedure for photocatalyst regeneration and the way the aging of polymeric materials has been studied, both under natural conditions -sun exposed chambers- and accelerated conditions -QUV chamber-.

**Chapter 3** shows the characterization of the synthesized materials using different analytical techniques, in order to select those with the most appropriate properties and to have a better understanding of the mechanisms of the processes, by correlating the results in terms of photocatalytic activity and deactivation with the composition and the morphological and optical properties of the photocatalysts.

Special attention has been devoted to the polymeric samples due to the innovative use of these materials as photocatalytic substrates. Their photodegradation during aging tests -both under real and accelerated conditions- has been analyzed, together with the efficiency of a number of alternatives tested in order to increase the quality of the coatings (crystallinity, homogeneity, adherence, resistance to photooxidation).

**Chapter 4** studies the feasibility of the photocatalytic oxidation of hydrogen sulphide in air by means of evaluation of the activity of photocatalysts prepared over borosilicate glass. The effect of the operational parameters -flow-rate, contaminant concentration, humidity and temperature- and some characteristics of the photocatalyst -chemical composition and amount of semiconductor- are studied by monitoring the changes in the contaminant and the reaction products concentration. The results are then used to analyze the importance and nature of the adsorption phenomena during the treatment. Eventually, a mechanism for H<sub>2</sub>S degradation in air by heterogeneous photocatalysis is proposed.

**Chapter 5** presents a study of the behaviour of photocatalysts that use polymeric UV-transparent monoliths as new kind of support during the photocatalytic oxidation of hydrogen sulphide in air. This study complements chapter 4 and expands its conclusions. The influence of the coating type, the substrate and the thermal treatment is studied by comparing various pathways in the preparation of the films over plastic monoliths, and also by comparing identical preparations over three different substrates (glass, CA and PET). The activation and deactivation phenomena of the photocatalyst are described together with the main causes, in order to propose a technique for the reactivation of the photocatalyst. The chapter also includes a study of activity regeneration during various cycles of operation and the effects of substrate and thermal treatment, and therefore of the film-substrate interaction and some film properties, over the reactivation.

**Chapter 6** presents a reactor design for the photocatalytic treatment of H<sub>2</sub>S in the air of a wastewater treatment plant with a good combination of appropriate irradiation and flow conditions. Design criteria -efficiency, stability, simplicity, low-cost, innocuous products, deactivation minimization and regeneration- are proposed together with the strategies to fulfil them, taking into account the acquired knowledge. TiO<sub>2</sub> photoactivation with solar radiation depends on the availability and the cyclic presence of the sun and the low proportion of UV light in its spectrum. Therefore, a hybrid innovative system is proposed, which is able to work under sun irradiation and/or artificial one. The tubular borosilicate glass reactor includes an UV fluorescent in its axis together with a CPC type solar collector. A semi-continuous operation regime is proposed, alternating an upwards air flux – during operation period- or a downwards water flux -during regeneration period-. The possibility to include a small adsorption bed to complement the system is considered as well. Two possible closing systems for the reactor are designed, a lamp is selected -among the available alternatives in the market-, a solar CPC is designed and both the resistance and optical properties of the available reflecting materials are been studied.



# 1 Introducción

|            |  |           |
|------------|--|-----------|
| <b>1.1</b> | <b>Justificación</b>   | <b>15</b> |
| <b>1.2</b> | <b>Emisiones en EDARs</b>                                    | <b>16</b> |
| 1.2.1      | Generación de H <sub>2</sub> S                               | 17        |
| 1.2.2      | Alternativas para la eliminación de olores                   | 18        |
| <b>1.3</b> | <b>Fotocatálisis heterogénea</b>                             | <b>19</b> |
| 1.3.1      | Mecanismo de las reacciones fotocatalíticas                  | 19        |
| 1.3.1.1    | <i>Semiconductor</i>   | 20        |
| 1.3.1.2    | <i>Oxidante</i>  | 22        |
| 1.3.1.3    | <i>Dador de electrones</i>                                   | 22        |
| 1.3.2      | Aplicaciones potenciales                                     | 22        |
| 1.3.2.1    | <i>Tratamiento de aguas</i>                                  | 24        |
| 1.3.2.2    | <i>Tratamiento de aire y desodorización</i>                  | 24        |
| 1.3.2.3    | <i>Otras aplicaciones</i>                                    | 25        |
| 1.3.2.4    | <i>Ventajas tecnológicas de la fotocatalisis heterogénea</i> | 26        |
| 1.3.3      | Situación actual de la tecnología y desarrollo futuro        | 27        |
| 1.3.3.1    | <i>Comercialización</i>                                      | 27        |
| 1.3.3.2    | <i>Investigación</i>   | 27        |
| <b>1.4</b> | <b>Sistemas fotocatalíticos para tratamiento de aire</b>     | <b>29</b> |
| 1.4.1      | Irradiación  | 30        |
| 1.4.1.1    | <i>Radiación solar</i>                                       | 31        |
| 1.4.1.2    | <i>Radiación artificial</i>                                  | 32        |
| 1.4.2      | Fotocatalizador  | 33        |
| 1.4.2.1    | <i>Configuración del soporte</i>                             | 35        |
| 1.4.2.2    | <i>Material del soporte</i>                                  | 36        |
| 1.4.2.3    | <i>Incorporación del semiconductor</i>                       | 38        |
| 1.4.3      | Fotorreactor   | 43        |
| 1.4.3.1    | <i>Reactores con irradiación artificial</i>                  | 44        |
| 1.4.3.2    | <i>Reactores solares</i>                                     | 46        |
| 1.4.3.3    | <i>Captadores</i>  | 46        |
| <b>1.5</b> | <b>Bibliografía</b>  | <b>49</b> |



## 1.1 Justificación

El crecimiento enorme y continuado del consumo de energía y materias primas que se ha producido desde la revolución industrial es la base de los problemas ambientales actualmente existentes. En un breve periodo de tiempo se han consumido ingentes cantidades de energía acumuladas a lo largo de millones de años y se ha modificado nuestro entorno brutalmente. Nos encontramos en un momento de gran preocupación por la no sostenibilidad de nuestro comportamiento, de modo que se trata de potenciar la reducción del consumo energético, incrementar la eficiencia y limpieza de los procesos y controlar las emisiones. Tanto desde el ámbito académico como desde el tecnológico se están realizando importantes esfuerzos para desarrollar metodologías que conduzcan a la reducción de contaminantes en agua, aire y suelo, mediante procedimientos económicos y del menor impacto ambiental posible. En este sentido, la oxidación fotocatalítica heterogénea mediada por  $\text{TiO}_2$  es una técnica atractiva y prometedora.

La fotocatalisis forma parte de las que se denominan tecnologías avanzadas de oxidación (*Advanced Oxidation Technologies, AOTs*), que se basan en la generación en condiciones suaves, por medios fotoquímicos [1] o mediante otras formas de energía [2] (Tabla 1.1), de especies transitorias de gran poder oxidante. Entre estas especies destaca el radical hidroxilo ( $\text{OH}^\cdot$ ), un oxidante muy agresivo, con un potencial de oxidación frente al electrodo de hidrógeno ( $E_0$ , 25° C) de 2,80 V, sólo por debajo del flúor (3,03 V) y por encima de oxidantes como el oxígeno atómico (2,42 V), el ozono (2,07 V) o el peróxido de hidrógeno (1,78 V) [3]. De todas las AOTs, únicamente la fotocatalisis heterogénea -asistida o no por la adición de oxidantes ( $\text{O}_3$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{=}$ , ...) - y la catálisis homogénea con foto-Fenton pueden emplear la radiación solar como fuente de energía (longitudes de onda superiores a 300 nm), de las cuales sólo la fotocatalisis puede ser empleada para la eliminación de contaminantes en fase gaseosa.

Tabla 1.1. Tecnologías avanzadas de oxidación

| Procesos no fotoquímicos   | Procesos fotoquímicos   |
|--|---|
| Oxidación electroquímica   | UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  |
| Ozonización ( $\text{O}_3/\text{OH}^\cdot$ , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ) | UV/ $\text{O}_3$ , UV/ $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$          |
| Procesos Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ )                        | Procesos Foto-Fenton (UV/ $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) |
| Radiólisis $\gamma$ y tratamiento con haces de $e^-$                             | Procesos de ultravioleta de vacío (UVV)                           |
| Plasma no térmico  | Fotólisis   |
| Oxidación en agua sub- y supercrítica  | Fotocatalisis heterogénea (UV/ $\text{TiO}_2$ , ...)              |
| Cavitación ultrasónica e hidrodinámica   |   |

Desde sus principios, la investigación en el campo de la fotocatalisis se ha centrado en la búsqueda del catalizador idóneo para el proceso, las aplicaciones potenciales de esta tecnología, el análisis de la susceptibilidad de compuestos de diversa naturaleza de ser eliminados y el diseño de reactores fotocatalíticos, produciendo numerosos resultados, en ocasiones contradictorios o no concluyentes. Gran parte de las investigaciones se han orientado al tratamiento de aguas, aunque la mayoría de las patentes corresponden al tratamiento de aire, donde se consiguen mejores resultados.

Una de las potenciales aplicaciones de la fotocatalisis es la eliminación de compuestos tóxicos y causantes de malos olores, que generalmente contienen N o S. Entre ellos destaca el  $\text{H}_2\text{S}$ , compuesto que se puede tratar mediante esta tecnología, a pesar de que

generalmente se asocia la fotocatalisis a la mineralización de compuestos orgánicos. La generación de H<sub>2</sub>S es un serio problema para las instalaciones de tratamiento de aguas residuales, por su característico olor a huevos podridos, su toxicidad y su corrosividad. En general todas las instalaciones depuradoras de aguas residuales modernas cuentan con un sistema de tratamiento y eliminación de olores, pero las tecnologías actualmente en uso no son soluciones óptimas, pues son tratamientos costosos y generadores de residuos o ineficientes en determinadas situaciones. La fotocatalisis puede representar una alternativa limpia, con un coste menor y rendimientos adecuados.

## 1.2 Emisiones en EDARs

Las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDARs) se ocupan del tratamiento de residuos líquidos, pero durante este proceso se generan residuos sólidos y gaseosos que han de ser adecuadamente gestionados. En el caso de las emisiones, el principal problema reside en la formación o liberación de compuestos causantes de malos olores, que además pueden ser tóxicos y/o corrosivos. Éstos son principalmente compuestos reducidos de S o N, ácidos orgánicos, aldehídos o cetonas [4].

Los compuestos de azufre son los más abundantes y preocupantes [5]. Todos los compuestos gaseosos de azufre son tóxicos, corrosivos y tienen un olor desagradable y, consecuentemente, no pueden ser el producto final en un método de eliminación de azufre [6]. Asimismo, su producción debe estar controlada, los límites de emisión y los valores límite de exposición son cada vez más bajos. Evidentemente, los desequilibrios locales en el ciclo natural del azufre, causados por algunas actividades antropogénicas, entre ellas el consumo y depuración de agua, tienen efectos adversos en el medio. Algunos ejemplos son la lluvia ácida la generación de malos olores, la corrosión del acero y el hormigón o la liberación de metales pesados y la acidificación de suelos en zonas mineras.

Uno de los compuestos de azufre más problemáticos y el más abundante en EDARs es el sulfuro de hidrógeno [4], [7]. Los motivos son varios:

1. Su **toxicidad** es elevada. No se han detectado efectos a la salud en personas expuestas al sulfuro de hidrógeno en las concentraciones que se encuentran típicamente en el ambiente ( $1,1 \cdot 10^{-4}$  –  $3,3 \cdot 10^{-4}$  ppm<sub>v</sub>), pero la exposición a niveles bajos de sulfuro de hidrógeno puede producir ya irritación de los ojos, nariz o garganta y exposiciones breves a concentraciones altas (mayores de 500 ppm<sub>v</sub>) pueden causar pérdida del conocimiento e incluso la muerte. El Valor Límite Ambiental de Exposición Diaria (VLA-ED) y el de Exposición de Corta Duración (VLA-EC) para el H<sub>2</sub>S son 10 y 15 ppm<sub>v</sub>, respectivamente [8]. Por otro lado, el H<sub>2</sub>S inhibe la nitrificación, al igual que todos los compuestos de azufre, lo que afecta a la actividad de los fangos activos. Su efecto depende de la concentración, la temperatura y la aclimatación de la biomasa [7].
2. El característico **mal olor** que desprende el sulfuro de hidrógeno es el principal responsable de la mala imagen de las estaciones depuradoras de aguas residuales entre la población cercana y puede ocasionar estrés psicológico y síntomas como insomnio o pérdida de apetito. El umbral de percepción de olor para el H<sub>2</sub>S es de  $5 \cdot 10^{-3}$  ppm<sub>v</sub> [9]; este umbral tan bajo es el motivo de que haya causado relativamente pocas muertes a pesar de su abundante presencia. Sin embargo, a partir de los 50-100 ppm<sub>v</sub> tiene un efecto narcotizante sobre las células receptoras del olfato y las personas afectadas ya no perciben el hedor a huevos podridos. Por otro lado, como su densidad

es mayor que la del aire se suele acumular en lugares bajos, como pozos o arquetas, donde es frecuente que los accidentes ocurran en cadena si las personas que acuden al rescate no llevan el equipo de protección necesario.

3. Es muy **corrosivo**. Daña gravemente tanto el acero como el hormigón [10] y deteriora muy rápido los equipos electrónicos expuestos a su ataque. El empleo de materiales que resisten concentraciones elevadas incrementa considerablemente los costes de los equipos electrónicos.



Figura 1.1. Corrosión por H<sub>2</sub>S

### 1.2.1 Generación de H<sub>2</sub>S

En las EDARs se genera sulfuro por dos vías, mediante desulfuración de compuestos orgánicos que contengan azufre reducido o por reducción de sulfato. Para el caso aguas residuales urbanas, el sulfato orgánico proviene de material proteínico o de detergentes, mientras que el sulfato inorgánico está presente en la propia agua, con diferente concentración según la dureza; la concentración se puede incrementar debido a la aportación de aguas infiltradas o efluentes industriales. En situaciones de anaerobiosis, baja velocidad de agua y/o temperaturas ambientales altas, los sulfatos se reducen por la acción de bacterias del tipo *Desulphovibrio Desulfuricans*, produciéndose la oxidación a ácido acético de los ácidos orgánicos de cadena más larga (que constituyen la DBO del agua residual) y generándose fundamentalmente sulfuros, aunque también otros compuestos, como por ejemplo los mercaptanos.

La presencia de sulfuros en el agua residual conlleva la liberación de sulfuro de hidrógeno a la atmósfera que está en contacto con ella, con la excepción de aguas con pH muy básico, donde sólo existe la forma desprotonada (Figura 1.2). La emisión de H<sub>2</sub>S se incrementa cuando se favorece la formación de sulfuro, cuando se favorece su protonación o cuando se favorece la desorción.

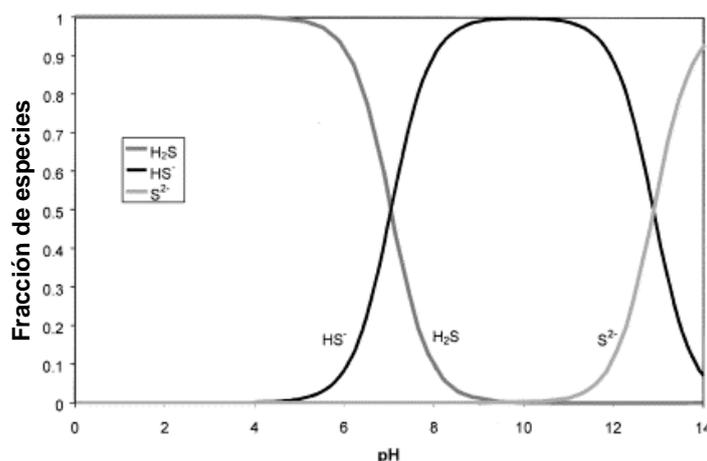


Figura 1.2. Disociación del H<sub>2</sub>S en función del pH [4].

Las condiciones para la formación de sulfuros se dan con frecuencia en los colectores. Las concentraciones de sulfuro de hidrógeno detectadas en aire en edificios de pretratamiento

de plantas de depuración oscilan significativamente, pero son corrientes valores entre 5 y 15 ppm<sub>v</sub>, con valores extremos por encima de 100 ppm<sub>v</sub>. En zonas con elevada concentración de sulfatos en aguas subterráneas o superficiales o con vertidos industriales abundantes en compuestos de azufre estos valores se incrementan significativamente. Junto a los colectores, son importantes en cuanto a su capacidad de producción de sulfuro de hidrógeno determinados puntos de la línea de fangos, como espesadores por gravedad, digestores anaerobios e instalaciones de deshidratación de fangos.

## 1.2.2 Alternativas para la eliminación de olores

En la mayoría de las instalaciones modernas de depuración de aguas se toman medidas para reducir la concentración de H<sub>2</sub>S. Hay dos tipos de estrategias:

1. **Reducir su contenido en el agua y los fangos y/o reducir su emisión al aire** [11]. Esta opción es poco efectiva y muy cara, e implica el manejo de reactivos químicos mediante los que se persigue la oxidación –principalmente hipoclorito sódico -, la precipitación – sales de hierro- o elevar el pH –normalmente hidróxido sódico-. Asimismo, en el caso de emplear sales de hierro, hay riesgo de precipitación de compuestos como la vivianita en las líneas de recirculación y/o calefacción de los digestores, riesgos para el proceso de digestión anaerobia por la disminución del pH, así como un incremento en la producción de fangos.
2. **Confinar y tratar el aire.** Es frecuente el confinamiento de las zonas de emisión de compuestos causantes de mal olor. Se aíslan del exterior mediante cerramientos con el objetivo de evitar la emisión de estos compuestos a la atmósfera, minimizar el volumen de aire a tratar e incrementar la seguridad de los trabajadores. Las cubiertas planas son más baratas y reducen el volumen de aire confinado, y por tanto que ha de ser tratado, mientras que las cubiertas abovedadas facilitan el acceso a las instalaciones y disminuyen el riesgo de corrosión y de accidentes graves al provocar menores concentraciones (ver <http://www.bowkerandassoc.com/odortain.html>).

Hay múltiples tecnologías para el tratamiento del aire confinado, unas en uso y otras en fase de investigación; en la Tabla 1.2 se resumen esquemáticamente.

Tabla 1.2. Tipos de tecnologías para la eliminación de olores y sus principales limitaciones.

| Tipo de tratamiento   | Inconvenientes/limitaciones   |
|---|---|
| 1. Físicos [12]:<br>1.1. Condensación<br>1.2. Adsorción<br>1.3. Absorción   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• No son tecnologías destructivas.</li> <li>• Generación de residuos sólidos o líquidos.</li> </ul>  |
| 2. Químicos [13], [14], [15], [16]:<br>2.1. Lavado químico<br>2.2. Oxidación térmica o catalítica<br>2.3. Ozonación | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Elevado coste energético.</li> <li>• Manejo y coste de reactivos.</li> <li>• Subproductos tóxicos (dioxinas).</li> </ul>                   |
| 3. Bioquímicos [17], [7]:<br>3.1. Biofiltros<br>3.2. Lavado biológico<br>3.3. Lodos activos                         | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Aplicabilidad limitada para compuestos poco biodegradables.</li> <li>• Escasa versatilidad, condiciones de operación limitadas.</li> </ul> |

### 1.3 Fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis heterogénea es un proceso catalítico en el que alguna de las etapas ocurre mediante la fotogeneración de pares electrón-hueco en la superficie de un semiconductor que es irradiado con la longitud de onda adecuada. En la fotocatálisis oxidativa, los huecos pueden oxidar las moléculas adsorbidas, directamente o a través de la formación de  $\text{OH}^{\bullet}$ , mientras los electrones son atrapados por un oxidante. Si la fotocatálisis se emplea para reducir compuestos inorgánicos, como cationes metálicos [18] o  $\text{CO}_2$ , éstos capturan los electrones fotogenerados, mientras que grupos hidroxilo u otras moléculas adsorbidas susceptibles de oxidación ceden electrones a los huecos.

#### 1.3.1 Mecanismo de las reacciones fotocatalíticas

Las etapas que tienen lugar durante un proceso fotocatalítico heterogéneo son:

1. Adsorción de los reactivos (aceptores y dadores)
2. Reacciones redox superficiales fotoactivadas
3. Desorción de productos

El mecanismo de la fotocatálisis heterogénea ha sido estudiado por numerosos autores [19], [20], [21]. En la Figura 1.3 se presenta un esquema del proceso y la Tabla 1.3 recoge las principales ecuaciones que lo describen.

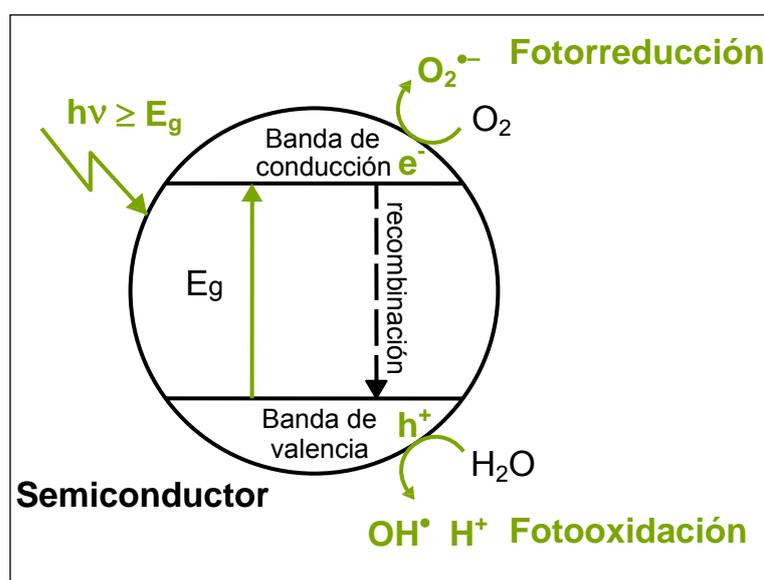


Figura 1.3. Esquema del proceso fotocatalítico con dióxido de titanio.

Cuando el fotocatalizador es irradiado con fotones cuya energía es mayor que su ancho de banda ( $h\nu \geq E_g$ ), la absorción de los fotones promueve el salto de un electrón de la banda de valencia a la de conducción, generando pares electrón-hueco (ec. 1.1). Si el semiconductor tiene especies adsorbidas en su superficie, se produce la transferencia de los electrones de la banda de conducción hacia moléculasceptoras (con potencial redox

menos negativo que el del  $e^-$ ), mientras que moléculas oxidantes o dadoras (con potencial redox menos positivo que el del  $h^+$ ) ceden electrones a los huecos de la banda de valencia. Si no han sido previamente capturados, transferidos o separados por un campo eléctrico (fotoelectrocatalisis), electrones y huecos se recombinan en tiempos del orden de los nanosegundos [21] (ec. 1.10), similares a los de los procesos redox, siendo ésta la principal causa del bajo rendimiento fotónico de las reacciones fotocatalíticas, ya que se pierde parte de la energía suministrada [22].

Tabla 1.3. Mecanismo de los procesos fotocatalíticos

|   |          |
|---|----------|
| $MO_x, MS + h\nu \rightarrow h^+ + e^-$   | ec. 1.1  |
| $h^+ + H_2O_{ads} \rightarrow H_2O_{ads}^{\bullet+} \leftrightarrow OH_{ads}^{\bullet} + H^+$ | ec. 1.2  |
| $h^+ + OH_{ads}^- \rightarrow OH_{ads}^{\bullet}$   | ec. 1.3  |
| $h^+ + RH_{ads} \rightarrow RH_{ads}^{\bullet+} \leftrightarrow R_{ads}^{\bullet} + H^+$      | ec. 1.4  |
| $OH_{ads}^{\bullet} + RH_{ads} \rightarrow R_{ads}^{\bullet} + H_2O$                          | ec. 1.5  |
| $e^- + O_{2,ads} \rightarrow O_{2,ads}^{\bullet-}$  | ec. 1.6  |
| $O_{2,ads}^{\bullet-} + H^+ \leftrightarrow HO_{2,ads}^{\bullet}$                             | ec. 1.7  |
| $2HO_{2,ads}^{\bullet} \leftrightarrow H_2O_{2,ads} + O_{2,ads}$                              | ec. 1.8  |
| $e^- + H_2O_{2,ads} \rightarrow OH_{ads}^{\bullet} + OH_{ads}^-$                              | ec. 1.9  |
| $h^+ + e^- \rightarrow \text{calor / luminiscencia}$  | ec. 1.10 |

Los procesos fotocatalíticos son procesos complejos que dependen de multitud de variables, las cuales pueden modificar los procesos de adsorción/desorción, los fenómenos de transporte (transferencia de materia y de energía radiante) o la cinética intrínseca de la reacción, lo que dificulta enormemente el conocimiento detallado y la comparación de procesos catalíticos llevados a cabo en condiciones diferentes, y por consiguiente tanto el análisis como el diseño de fotorreactores. Como consecuencia, cada caso debe estudiarse por separado y las generalizaciones son siempre arriesgadas.

### 1.3.1.1 Semiconductor

Los criterios más importantes para la selección del semiconductor son:

1. Inercia química: resistencia a la fotocorrosión, al ataque de los reactivos e insolubilidad en agua.
2. Potencial redox de la banda de conducción suficientemente positivo para oxidar los hidroxilos o el contaminante directamente y potencial redox de la banda de valencia suficientemente negativo para reducir el oxígeno o la especie que se quiera reducir. El potencial redox de las bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores comunes se representa en la Figura 1.4.
3. Ancho de banda que permita la activación con luz solar, es decir, con radiación visible o UVA. En la Figura 1.4 se indica el ancho de banda de los semiconductores más comunes.
4. Baja toxicidad.
5. Disponibilidad a bajo coste.

Se han ensayado múltiples compuestos como fotocatalizador [23], que o bien son poco eficientes o bien poco estables [19]. Los mejores suelen ser óxidos metálicos ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,...) o calcogenuros metálicos ( $\text{CdS}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{CdTe}$ ,  $\text{ZnS}$ ,...), entre los que destaca el  $\text{TiO}_2$ , que es el más adecuado según los criterios fijados. Es, con diferencia, el más ampliamente utilizado, pues todavía no se le ha encontrado una alternativa aceptable a pesar de sus limitaciones. Hasta ahora sólo el  $\text{TiO}_2$  cristalino se ha mostrado activo fotocatalíticamente, ya que el orden de su estructura permite la separación de cargas necesaria [24], aunque recientemente Benmani y col. han publicado algunos buenos resultados obtenidos con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  amorfo soportado [25].

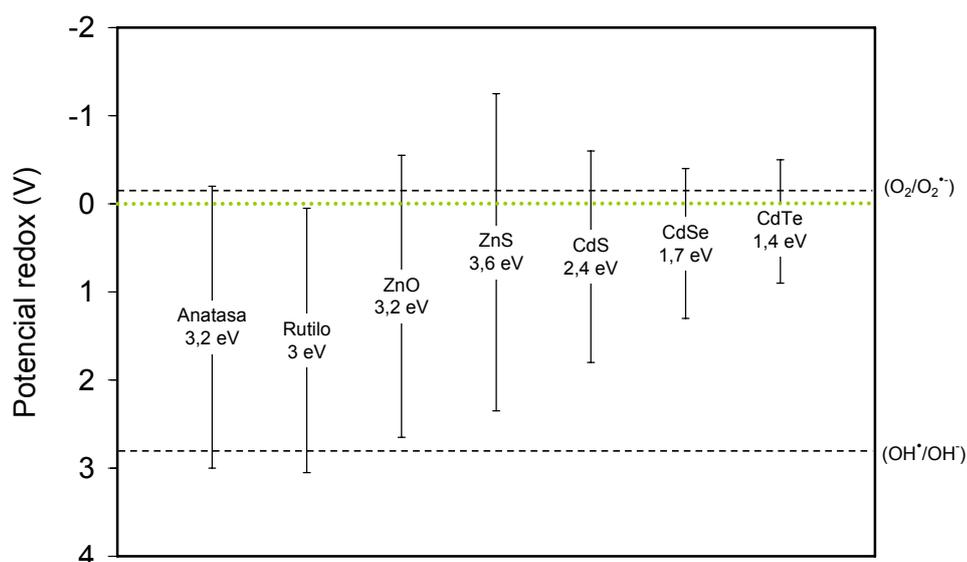


Figura 1.4. Potencial redox frente al electrodo normal de H de los pares redox ( $\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}$ ) y ( $\text{OH}^{\bullet}/\text{OH}^-$ ) y de algunos semiconductores ensayados como fotocatalizadores, para los que se indica el ancho de banda.

El  $\text{TiO}_2$  es un óxido de marcado carácter iónico, por lo que se puede considerar formado por iones  $\text{Ti}^{4+}$  y  $\text{O}^{2-}$ ; existe en varias formas alotrópicas, naturales (anatasa, rutilo, brookita,  $\text{TiO}_2\text{-B}$ ) o artificiales [26]. El rutilo es el polimorfo termodinámicamente estable a cualquier temperatura, aunque la formación de anatasa está favorecida cinéticamente a temperaturas inferiores a  $600^\circ\text{C}$ . La brookita y  $\text{TiO}_2\text{-B}$  son minoritarios y poco estudiados, sobre todo para aplicaciones fotocatalíticas. En la anatasa y en el rutilo los iones  $\text{Ti}^{4+}$  están rodeados, en su primera esfera de coordinación, por seis iones  $\text{O}^{2-}$ , en coordinación octaédrica distorsionada. En la anatasa las distancias Ti-Ti son más largas que en el rutilo, mientras que las Ti-O son menores. Ambas estructuras cristalinas difieren en la ordenación de los octaedros  $\text{TiO}_6$ . La anatasa es la que suele presentar mejor eficiencia fotocatalítica, a pesar del menor ancho de banda del rutilo. Se han postulado varias explicaciones para ello, como la mayor estabilidad de los hidroxilos adsorbidos sobre la superficie del rutilo, que dificulta la formación de radicales hidroxilo [27] y/o la mejor separación de cargas en la anatasa, debido a la reducción del oxígeno [28] y de  $\text{Ti}^{4+}$  a  $\text{Ti}^{3+}$  [29] por los electrones fotogenerados (la anatasa tiene un potencial redox de la banda de valencia más negativo). El  $\text{TiO}_2$  Degussa P25, que contiene un 70-80% de anatasa y un 20-30% de rutilo, se ha convertido en el referente en la investigación por su elevada eficiencia, por ejemplo para la comparación de nuevos fotocatalizadores. Esta eficiencia elevada suele atribuirse a la mezcla anatasa/rutilo, explicándose por la transferencia de electrones de la banda de

conducción de la anatasa a la del rutilo, que favorecería la separación de cargas [30].

### 1.3.1.2 Oxidante

El oxidante más común es el oxígeno (ec. 1.6), aunque en ocasiones también otros compuestos inorgánicos, como algunos cationes metálicos, pueden ser los aceptores de electrones. Sobre todo en fase gaseosa, el aporte de oxígeno es sencillo, por su abundante presencia en el aire. El oxígeno actúa capturando electrones [20], no compite por la adsorción con la mayoría de los compuestos [31], [32] y a menudo es necesario para conseguir la mineralización completa [33], [34].

En ocasiones, además de emplear oxígeno, se realiza la adición de otros oxidantes más fuertes como  $O_3$  [35],  $H_2O_2$  [36] o aniones inorgánicos como  $HSO_5^-$  [37] o  $S_2O_8^{2-}$  [38] (ec. 1.9), con el objetivo de favorecer la captura de electrones y, consecuentemente, la eficiencia del proceso, a costa de una mayor complejidad y coste. El aceptor de electrones seleccionado para procesos de oxidación fotocatalítica ha de contribuir a la formación de radical hidroxilo u otros oxidantes y no dar lugar a subproductos indeseados.

### 1.3.1.3 Dador de electrones

El dador de electrones suele ser el grupo OH (ec. 1.2 y ec. 1.3), que reacciona para formar el radical hidroxilo, el cual propicia reacciones de oxidación de especies adsorbidas (ec. 1.5). No obstante, parece que también otras moléculas adsorbidas [39] -especialmente en fase gaseosa [40], donde no hay saturación de agua- pueden actuar como dadores y oxidarse directamente (ec. 1.4).

## 1.3.2 Aplicaciones potenciales

La fotocatalisis se puede emplear para la oxidación de multitud de compuestos orgánicos e inorgánicos y para la reducción de compuestos inorgánicos, lo que la convierte en una tecnología muy interesante para reducir la contaminación del aire o del agua. Desde los primeros ensayos hechos a finales de los años 70 en aguas -eliminación de PCBs [41] y cianuro [42]- y ya en los años 80 también en aire -eliminación de tolueno [43]- se han investigado un gran número y tipo de compuestos. Blake ha realizado un enorme trabajo de revisión bibliográfica sobre los compuestos que han sido estudiados, que se encuentra recogido en los informes elaborados para el National Renewable Energy Lab (NREL) [44-48].

En la eficiencia de los procesos fotocatalíticos de descontaminación influyen numerosos factores, los principales se enumeran a continuación:

1. Naturaleza y concentración del contaminante.
2. Tipo y método de preparación del catalizador.
3. Fuente de radiación empleada.
4. Condiciones operativas (temperatura, humedad, caudal, etc.).
5. Configuración del reactor, el fotocatalizador y la fuente de radiación.

El modelado y diseño riguroso de reactores fotocatalíticos requiere el acoplamiento de un modelo físico-matemático del campo radiante con los modelos que describen la fluidodinámica del sistema y la cinética de la reacción. Es necesario plantear y resolver las ecuaciones fundamentales que rigen los fenómenos que determinan el comportamiento del sistema, que son:

1. Ecuación de continuidad:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \underline{v}) = 0 \quad \text{ec. 1.11}$$

1. Ecuación de conservación de materia para cada componente:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \underline{v}_i) = r_i \quad \text{ec. 1.12}$$

2. Ecuación de conservación de energía:

$$\rho \frac{\partial \underline{v}}{\partial t} \left( \underline{U} + \frac{1}{2} \underline{v}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n w_i \underline{u}_i^2 \right) = -\nabla \cdot \underline{q} + \nabla \cdot (\underline{T} \cdot \underline{v}) + \sum_{i=1}^n \rho_i \underline{f}_i \cdot \underline{v}_i + \sum_{i=1}^n \rho_i \underline{Q}_i \quad \text{ec. 1.13}$$

3. Ecuación de conservación de cantidad de movimiento:

$$\rho \frac{\partial \underline{v}}{\partial t} + \rho \underline{v} \nabla \cdot (\underline{v}) = \nabla \cdot \underline{T} + \rho \underline{g} \quad \text{ec. 1.14}$$

4. Ecuación de transferencia de energía radiante:

$$\begin{aligned} \frac{1}{c} \frac{\partial I_\lambda(x, \underline{\Omega}, t)}{\partial t} + \frac{\partial I_\lambda(x, \underline{\Omega}, t)}{\partial x} + \underbrace{k_\lambda(x) I_\lambda(x, \underline{\Omega}, t)}_{\text{Pérdida por absorción}} + \underbrace{\sigma_\lambda(x) I_\lambda(x, \underline{\Omega}, t)}_{\text{Pérdida por "out-scattering"}} = \\ = \underbrace{j_\lambda^e(x, t)}_{\text{Ganancia por emisión interna}} + \underbrace{\frac{\sigma_\lambda(x)}{4\pi} \int_{\Omega'=4\pi} p(\Omega', \underline{\Omega}) I_\lambda(x, \underline{\Omega}', t) d\Omega'}_{\text{Ganancia por "in-scattering"}} \end{aligned} \quad \text{ec. 1.15}$$

Por tanto, a la hora de diseñar un reactor para una aplicación fotocatalítica hay que conocer:

1. La cinética intrínseca de la reacción (mecanismo, velocidad de reacción).
2. La adsorción de reactivos y productos y los fenómenos de transporte en el sistema.
3. La intensidad, distribución y absorción de la radiación en el sistema.
4. La configuración catalizador-lámpara-reactor.

Las ec. 1.11 a ec. 1.14 son comunes a cualquier proceso físico-químico convencional, mientras que la ec. 1.15, de transferencia de energía radiante, sólo requiere ser resuelta para modelar reactores térmicos que operan a altas temperaturas y reactores fotoquímicos y fotocatalíticos. Dependiendo del sistema, estas ecuaciones pueden estar acopladas en mayor o menor grado, dependiendo de ello la complejidad del problema. El grupo de Cassano ha trabajado en la resolución de estas ecuaciones y en el modelado, simulación y escalado de reactores fotocatalíticos [49], [50], [51], [52].

El problema fundamental de este planteamiento teórico del problema reside en su complejidad. El diseño y escalado riguroso de reactores fotocatalíticos es difícil porque con frecuencia se desconoce el mecanismo completo, las variables de las que depende el sistema son muy numerosas, en los sistemas reales multi-componente se producen efectos

sinérgicos que no se tienen en cuenta en el análisis de sistemas de un solo componente, etc. lo que obliga a recurrir a criterios empíricos y estimaciones a la hora de construir un prototipo.

### **1.3.2.1 Tratamiento de aguas**

El empleo de la fotocatalisis heterogénea para la eliminación de sustancias contaminantes en aguas es un proceso bien establecido, que permite el tratamiento de efluentes que contengan sustancias muy tóxicas en bajas concentraciones. La aplicación comercial o industrial de la fotocatalisis en aguas, sin embargo, ha sido escasa, aunque se han llegado a construir algunas plantas experimentales [53]. Las principales limitaciones que han impedido su explotación a escala industrial -debido a las velocidades de reacción excesivamente lentas- y la han restringido prácticamente a pre- o post-tratamiento o a su acoplamiento a otros procesos son:

1. Dificultad para la difusión de reactivos y productos.
2. Baja adsorción de los contaminantes debido a la saturación de agua.
3. Baja solubilidad del O<sub>2</sub>.
4. Absorción de radiación por aguas turbias.
5. Presencia de compuestos que pueden interferir en el proceso secuestrando radicales OH, como carbonatos o bicarbonatos.

### **1.3.2.2 Tratamiento de aire y desodorización**

En el tratamiento fotocatalítico de emisiones gaseosas no existen las limitaciones comentadas para aguas y las velocidades suelen ser mucho más rápidas [36], por lo que la fotocatalisis se encuentra en un momento de expansión. Algunas limitaciones propias de la fase gaseosa son la dificultad de almacenaje, que obliga al diseño de sistemas de tratamiento continuos -más exigentes-, y la mayor probabilidad de desactivación por acumulación de productos en la superficie del catalizador. La oxidación fotocatalítica de contaminantes en fase gas se comenzó a estudiar para la posible aplicación a la descontaminación, purificación y desodorización del aire en atmósferas cerradas (aviones, naves espaciales, naves industriales, oficinas, etc.) o para la destrucción de contaminantes en las corrientes de gas procedentes del arrastre de compuestos orgánicos volátiles de aguas contaminadas. En la actualidad, una de sus potenciales aplicaciones más interesantes es la eliminación de compuestos tóxicos causantes de malos olores: compuestos orgánicos que contienen nitrógeno [54] (como la piridina [35]), otros compuestos orgánicos (como la metil-etil-cetona [55], el tolueno [56], [57], [58], o el acetaldehído [59], [60]) y compuestos que contienen azufre.

La bibliografía sobre destrucción por vía fotocatalítica de compuestos orgánicos volátiles sulfurados, escasa, ha sido recopilada por Demestere y col. en su revisión sobre la eliminación de compuestos gaseosos clorados, aromáticos monocíclicos y sulfurados [61]. Muchos menos son los estudios de fotocatalisis heterogénea para la oxidación de especies inorgánicas de azufre, como el H<sub>2</sub>S o el SO<sub>2</sub>, al igual que ocurre con la oxidación de especies inorgánicas en general, entre las que se ha estudiado apenas el amoníaco y algunos óxidos de nitrógeno [62], [63], [64], [65]. La única referencia encontrada sobre el tratamiento de S y SO<sub>2</sub> es la de Mills y col. [66]. El primer intento de tratar H<sub>2</sub>S fotocatalíticamente lo hicieron Suzuki y col. en un sistema estático basado en un filtro recubierto de TiO<sub>2</sub> que combinaba adsorción y fotocatalisis [67]. La información que aporta es escasa y el éxito en la destrucción de H<sub>2</sub>S, sin generación de subproductos ni desactivación, hay que tomarlo con cautela, pues se puede justificar por la actividad del adsorbente. Posteriormente, Canela y col. hicieron un estudio solamente fotocatalítico [68] y

señalaron la destrucción casi completa, en el rango de concentraciones entre 33 y 855 ppm<sub>v</sub>, de sulfuro de hidrógeno con TiO<sub>2</sub>. Identificaron el sulfato como principal producto de la reacción, que se deposita sobre el catalizador, aunque no identificaron ningún subproducto ni observaron desactivación en el corto tiempo ensayado, excepto a concentraciones altas (600 ppm<sub>v</sub>). Más tarde, Kataoka y col. confirmaron la acumulación de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> en la superficie del TiO<sub>2</sub> por DRIFT y no detectaron ningún intermediario gaseoso de la reacción [69]. Wang y col. y Kato y col. observaron un incremento de la eficiencia mediante la adición de plata al dióxido de titanio [70], [71]. [72]. Kako y col. observaron la formación de sulfato vía SO<sub>2</sub> o SO<sub>3</sub> cuando emplearon el dióxido de titanio para disminuir el envenenamiento de catalizadores de platino al transformar H<sub>2</sub>S en sulfato.

### 1.3.2.3 Otras aplicaciones

Además de la reducción de la contaminación del aire o las aguas se han investigado o se están investigando otras múltiples aplicaciones:

- **Materiales autolimpiantes** basados en TiO<sub>2</sub> y cemento [73], cerámica, asfalto, etc... para aplicaciones tanto en interior (paredes, mobiliario, equipos electrónicos, etc.) como en exterior (fachadas, invernaderos, colectores solares, mobiliario urbano, etc.), así como prendas de vestir. En el caso de materiales transparentes, como vidrio o plásticos, tiene importancia también la propiedad **antiniebla** (espejos, escaparates, ventanas de casas y automóviles, gafas,...) La actividad tiene lugar gracias a la hidrofiliencia fotoinducida y a las propiedades fotocatalíticas de estos materiales, por acción del agua de lluvia y de la radiación solar [74]. La superhidrofiliencia y anfifiliencia de materiales basados en TiO<sub>2</sub> ha sido ampliamente estudiada en los últimos años [75], [76].
- **Materiales autodegradables.** Los composites de TiO<sub>2</sub> y plásticos, como el PVC [77] o el polietileno [78], se degradan al ser irradiados con UV.
- **Prevención de la maduración** durante el almacenamiento de frutas y verduras mediante la descomposición del etileno [79].
- **Desinfección.** Desde que en el año 1985 Matsunaga y colaboradores publicaron que era posible matar fotocatalíticamente células microbianas [80] se ha investigado ampliamente la posibilidad de inactivar y matar fotocatalíticamente bacterias (*Escherichia coli*, *Bacillus pumilus*, *Salmonella typhimurium*, *Staphylococcus aureus*, diversos *Streptococcus etc.*), virus, hongos y algas [81], tanto en aire [82], [83], como en agua [84]. Si bien el mecanismo no está todavía claro [85], [86], se han hecho multitud de estudios evaluando el efecto de factores como la intensidad, periodicidad y tipo de radiación, temperatura, tipo de microorganismo, cantidad y tipo de fotocatalizador o soporte empleado sobre la eficiencia y la duración de la inactivación, especialmente en el grupo de Rincón y Pulgarín [87-90].
- **Superficies autoesterilizantes** [91]: paredes y suelos de baños y hospitales, material médico, uniformes de personal médico....
- La **actividad antitumoral** ha sido estudiada, tanto in-vitro como in-vivo [92]. Blake y col. revisaron la literatura existente hasta 1999 sobre el tema [81].
- Hiragashi y colaboradores estudiaron la **remediación de suelos** contaminados con pesticidas on-site [93]. Otra posibilidad más común es el empleo de procesos de arrastre con aire o vapor de agua para transferir los contaminantes de la fase sólida a fase gaseosa, que es tratada fotocatalíticamente [94].

- **Reducción de metales.** La reducción fotocatalítica no tiene tanta importancia como la oxidación, ya que el potencial de oxidación de los electrones fotogenerados es menor que el potencial de oxidación de los huecos y la mayoría de los compuestos susceptibles de reducción no pueden competir cinéticamente con el oxígeno [19]. Sin embargo, la capacidad reductora de la fotocatalisis puede emplearse no sólo para la descontaminación de aguas, sino también para la recuperación de metales nobles [95], [96]. La reactividad de los metales que han sido más estudiados sigue el orden  $Ag > Pd > Au > Pt \gg Rh \gg Ir \gg Cu = Ni = Fe = O$  [97].

### 1.3.2.4 Ventajas tecnológicas de la fotocatalisis heterogénea

Las principales ventajas de la fotocatalisis heterogénea son las siguientes:

1. Opera a temperatura ambiental y presión atmosférica, lo que simplifica la operación y abarata los costes energéticos frente a alternativas como la incineración.
2. Tiene alto poder oxidativo y baja selectividad, lo que permite degradar multitud de compuestos y mezclas de compuestos, incluidos aquéllos que no se adsorben en carbón activo, que estando en fase acuosa son poco volátiles y no se pueden arrastrar mediante *stripping* y aquéllos que no son biodegradables y, por tanto, no se pueden tratar por métodos biológicos.
3. El contaminante no se cambia de fase, sino que se elimina, frecuentemente mineralizándolo por completo sin generación de subproductos ni residuos, principal problema de la adsorción mediante carbón activo.
4. Es posible descontaminar simultáneamente a la desinfección o autolimpieza.
5. La activación es fotónica y puede realizarse mediante radiación solar o lámparas de baja potencia, lo que minimiza el consumo energético. Si se emplea radiación solar el impacto de esta tecnología se reduce en torno al 90%, según análisis de ciclo de vida [98].
6. Es una técnica de fácil adaptación a condiciones operativas variables, dentro del rango adecuado para el tratamiento fotocatalítico.
7. Los únicos compuestos químicos que requiere son  $TiO_2$  y el  $O_2$  presente en el aire, frente a alternativas como el lavado químico, donde el consumo de reactivos lleva asociados altos costes de operación y medidas de seguridad.
8. El  $TiO_2$  tiene gran estabilidad química (tanto en medio gaseoso como acuoso,  $0 \leq pH \leq 14$ ), es barato ( $\sim 1,54 \text{ €/kg}$ , [99]) y abundante.
9. Se puede combinar con otros tratamientos.

Sin embargo, también presenta algunos inconvenientes:

1. La cinética es lenta y el rendimiento fotónico bajo.
2. Posibilidad de formación de productos de oxidación parcial.
3. Posibilidad de desactivación del fotocatalizador.
4. Ciclos diurnos y anuales y variaciones temporales de la radiación solar.
5. La multitud de factores de los que depende dificultan el diseño de reactores y el análisis del proceso. Cada caso se debe estudiar particularmente.
6. Dificultad para el desarrollo de fotocatalizadores soportados que resulten eficientes y duraderos.

### 1.3.3 Situación actual de la tecnología y desarrollo futuro

#### 1.3.3.1 Comercialización

La comercialización de productos fotocatalíticos basados en  $\text{TiO}_2$  comenzó en Japón a mediados de los años 90 y en la actualidad se están incorporando los mercados norteamericano y, sobre todo, europeo. El sector de la fotocatalisis, fundamentalmente en aire, se encuentra en pleno crecimiento, con más de 2000 compañías<sup>1</sup> que comercializan productos de diferente tipo (Tabla 1.4). Sin embargo, la comercialización de plantas de tratamiento es todavía una asignatura pendiente, aunque se han llevado a cabo algunas experiencias a escala piloto.

Tabla 1.4. Aplicaciones y cuota de mercado (%) de productos fotocatalíticos [74]

| Aplicación                             | Producto  | Propiedades                  | 2002 | 2003 |
|--|---|------------------------------|------|------|
| Exteriores, materiales de construcción | Cemento, vidrio, plástico, aluminio, pintura...         | Autolimpieza, detoxificación | 61   | 44   |
| Exteriores, carreteras                 | Paredes de túneles, reflectores, señales, luminarias... | Autolimpieza, detoxificación | 6    | 4    |
| Interiores                             | Cerámica, papel, ventanas...                            | Autolimpieza, desinfección   | 20   | 13   |
| Purificación (aire, agua)              | Equipos de purificación y acondicionamiento             | Detoxificación, desinfección | 9    | 33   |
| Objetos del hogar                      | Ropa, objetos, spray...                                 | Autolimpieza, desinfección   | 4    | 5    |
| Otros                                  |   |                              | -    | 1    |

El crecimiento de la comercialización de productos fotocatalíticos ha tenido lugar sin que exista un procedimiento estandarizado de evaluación de su actividad, lo que ha dado vía libre a la proliferación de productos con  $\text{TiO}_2$  que no necesariamente mejoran sus prestaciones por ello. Con el objetivo de que fabricantes y vendedores puedan garantizar las propiedades fotocatalíticas de sus productos y los compradores puedan entender y confiar en las propiedades fotocatalíticas de materiales y equipos, se ha comenzado a trabajar en la estandarización de una serie de procedimientos relacionados con la fotocatalisis [74]. Los pioneros han sido los japoneses y su comité de estándares industriales (JISC, *Japanese Industrial Standards Committee*), que comenzaron en 2002, pero la estandarización también está en marcha en Europa, a través de la Organización Internacional de Estandarización (ISO, *International Organization for Standardization*) y países asiáticos como China y Korea. La labor es compleja, debido a la multitud de parámetros de los que dependen los procesos fotocatalíticos. Es necesario hacer un trabajo de estandarización casi para cada aplicación. Como ejemplo, la norma ISO 22197-1:2007 recién salida sobre el método de evaluación de la eliminación fotocatalítica de óxido nítrico en aire [100].

#### 1.3.3.2 Investigación

Actualmente se están investigando múltiples posibilidades para incrementar el rendimiento

<sup>1</sup> TOTO [www.toto.co.jp/docs/hyd\\_patent\\_en/index.htm](http://www.toto.co.jp/docs/hyd_patent_en/index.htm), Ahlstrom [www.ahlstrom.com](http://www.ahlstrom.com), Pinkilton Activ [www.activglass.com](http://www.activglass.com), Mitsubishi Materials Corp. [www.mmc.co.jp/english](http://www.mmc.co.jp/english).

de las reacciones fotocatalíticas, que resulta poco competitivo. La búsqueda de alternativas al dióxido de titanio es continua, pero gran parte de los esfuerzos se centran en intentar mejorar la actividad del propio óxido de titanio, mediante modificaciones durante el proceso de fabricación del fotocatalizador orientadas a mejorar la separación de cargas [101] o el aprovechamiento del espectro solar. Con el objetivo de desplazar la absorción de radiación hacia el visible se han ensayado múltiples estrategias [102], [74], como el dopado del TiO<sub>2</sub>, la mezcla de TiO<sub>2</sub> con otros semiconductores [103] o la búsqueda de fotocatalizadores alternativos al TiO<sub>2</sub> [104]. Por otro lado, algunos autores han encontrado que iluminando el fotocatalizador de modo intermitente se puede incrementar el rendimiento fotónico del proceso [105], [106], [107]. Las principales vías exploradas en busca de la mejora de los procesos fotocatalíticos se comentan a continuación.

### 1.3.3.2.1 Modificación del fotocatalizador

1. **Optimización del tamaño cristalino:** La utilización de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>-tamaños de cristal del orden de los nanómetros- es ventajosa desde el punto de vista de la catálisis. El motivo principal parece ser el incremento de la superficie específica con la disminución del tamaño de partícula y la consiguiente mayor proporción de átomos en posiciones superficiales, donde se hallan los sitios activos. Para nanocristales de 10 nm se han obtenido valores de área específica del orden de 350 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> [108]. Al mismo tiempo, a tamaños nanométricos se modifica la estructura electrónica. Aunque el aumento del ancho de banda que se produce a escala nanométrica en los semiconductores, conocido como *quantum size effect (QSE)* [20], no ha sido detectado para los tamaños de TiO<sub>2</sub> empleados en fotocatalisis [109, 110] -sólo para partículas inferiores a 6,5 nm [111]- la anatasa pasa a comportarse como un semiconductor directo, con lo que el rendimiento cuántico se ve favorecido [109]. A los efectos positivos de la disminución de tamaño hasta el orden de los nanómetros se añade el efecto negativo de la pérdida de cristalinidad y el aumento de la concentración de defectos asociados al pequeño tamaño de los cristales, por lo que existe un tamaño óptimo, que en el caso de la anatasa está en torno a los 5-6 nm [58], [22].

2. **Dopaje:** El dopaje del TiO<sub>2</sub> se ha investigado ampliamente en fotocatalisis. Uno de los objetivos perseguidos es favorecer la separación de cargas y, por tanto, la eficiencia del proceso. Por acumulación de electrones se puede incrementar además la velocidad de reducción del oxígeno, paso más lento generalmente que la oxidación de los huecos [112]. Los cationes metálicos pueden actuar como intermediarios en la transferencia de carga a los reactantes o bien como centro de recombinación [113], dependiendo de una serie de factores como su concentración, configuración electrónica y distribución en el material. Choi y col. encontraron una mejora significativa de la fotoactividad con Fe<sup>3+</sup>, Mo<sup>5+</sup>, Ru<sup>3+</sup>, Os<sup>3+</sup>, Re<sup>5+</sup>, V<sup>4+</sup>, Rh<sup>3+</sup>, mientras que con Co<sup>3+</sup> o Al<sup>3+</sup> la fotoactividad se redujo [114]; otros metales que han dado resultados positivos son Ca, Sr, Ba, Zr o Sn, así como la deposición y el dopaje de metales nobles como la plata [83], [115] o el platino [116], [117], también ampliamente estudiados.

Otro de los objetivos que se persiguen al dopar el TiO<sub>2</sub> es desplazar su absorción hacia la región visible, lo que se puede conseguir con el dopaje con algunos metales de transición o de tierras raras, como el cromo o el hierro, pero sobre todo con elementos no metálicos, como N [118], S [119], [120], C [121] y más recientemente P [122] o N y S simultáneamente [123]. Los resultados obtenidos con el N son prometedores. Este elemento sustituye parcialmente al oxígeno y debido al solapamiento de los niveles N 2p y O 2p se incrementa la anchura de la banda de valencia, lo que resulta en una reducción del intervalo prohibido.

3. **Acoplamiento de semiconductores:** Además de la mezcla anatasa-rutilo, se ha estudiado ampliamente la unión de  $\text{TiO}_2$  con otros semiconductores [101], como el  $\text{CdS}$  [124], el  $\text{SnO}_2$  [125] o el  $\text{ZrO}_2$  [126]. Si las posiciones relativas de las bandas de valencia y conducción de ambos semiconductores son adecuadas y el contacto suficientemente efectivo se puede disminuir la recombinación electrón-hueco por transferencia de cargas entre semiconductores. Además, mediante la modificación de la superficie del  $\text{TiO}_2$  con óxidos metálicos se pueden cambiar las propiedades ácido base de la superficie, mejorando la adsorción. Por otro lado, mediante el acoplamiento con algunos semiconductores, como el  $\text{WO}_3$ , pueden obtenerse fotocatalizadores activos en el visible [103].

4. **Fotosensibilización:** La adsorción de sensibilizadores basados en complejos de coordinación o colorantes orgánicos, que absorben luz visible, ha demostrado ser efectiva para incrementar la fotoactividad, aunque su utilización está limitada por la degradación progresiva del componente orgánico [127, 128]. Si el potencial de oxidación del estado excitado del colorante es más negativo que la banda de conducción del semiconductor, el primero puede transferir un electrón al último, lo que permite la oxidación de compuestos que se encuentren adsorbidos sobre su superficie.

5. **Modificación de la adsorción:** La preparación de catalizadores con elevada área superficial y adecuada porosidad [129] o con grupos funcionales que favorezcan la afinidad por los compuestos de interés, por ejemplo modificando las propiedades ácido-base, puede incrementar la eficiencia del proceso fotocatalítico.

### 1.3.3.2 Acoplamiento con otros procesos físico-químicos

La combinación de la fotocatalisis con otras tecnologías, bien de modo simultáneo o bien a modo de pre- o post-tratamiento, de tal forma que sinérgicamente se reduzcan los costes o la duración del proceso conjunto respecto a los individuales, es una alternativa muy interesante propuesta por múltiples autores y que para el caso del tratamiento de aguas ha sido revisada por Augugliaro y colaboradores [130]. Se puede incrementar la eficiencia del tratamiento fotocatalítico electroquímicamente [131], aplicando ultrasonidos [132, 133], mediante ozonización o peroxidación (ver 1.3.1.2), en combinación con la reacción foto-Fenton [134], con filtración mediante membranas [135, 136], con adsorción o con tratamientos biológicos.

## 1.4 Sistemas fotocatalíticos para tratamiento de aire

En el diseño de un reactor fotocatalítico, además de los requerimientos habituales de reactores catalíticos heterogéneos convencionales –baja pérdida de carga, ausencia de limitaciones de transferencia de materia, requerimiento de espacio reducido junto con elevada superficie catalítica disponible- es necesaria la absorción de radiación para iniciar la reacción, de tal modo que cómo se irradie el reactor condicionará su rendimiento. La gran interacción existente entre los fenómenos de transporte, la cinética de la reacción y la absorción de radiación implica un gran acoplamiento de varios fenómenos físico-químicos. Por ello, la optimización de la distribución y la cantidad de catalizador en el reactor, buscando además de un buen contacto catalizador-contaminante la iluminación de la máxima superficie activa con el mínimo consumo energético, tiene gran importancia y ha de tenerse en cuenta, tanto a la hora de seleccionar el tipo de soporte, recubrimiento y fuente de radiación, como de diseñar el reactor. Los factores que condicionan el diseño de reactores fotocatalíticos para tratamiento de aire contaminado se analizan a continuación.

### 1.4.1 Irradiación

El rendimiento cuántico global en un tratamiento fotocatalítico (ec. 1.16) es producto de la eficiencia de múltiples procesos que tienen lugar desde la emisión de la radiación hasta la reacción fotocatalítica [51]:

$$\phi_{\text{global}} = \frac{\text{moles}_{\text{convertidos}}}{\underbrace{\text{fotones}_{\text{absorbidos}}}_{\phi_{\text{reacción}}}} \cdot \frac{\text{fotones}_{\text{absorbidos}}}{\underbrace{\text{fotones}_{\text{incidentes}}}_{\eta_{\text{absorción}}}} \cdot \frac{\text{fotones}_{\text{incidentes}}}{\underbrace{\text{fotones}_{\text{emitidos}}}_{\eta_{\text{incidencia}}}} \quad \text{ec. 1.16}$$

$\phi_{\text{aparente}}$

donde:

- $\phi_{\text{global}}$  es el rendimiento cuántico global, el número de moléculas que reaccionan por fotón emitido.
- $\phi_{\text{aparente}}$  es el rendimiento cuántico aparente, el número de moléculas que reaccionan por fotón incidente en el medio de reacción.
- $\phi_{\text{reacción}}$  es el rendimiento cuántico de la reacción. Depende del tipo de reacción considerada, del catalizador empleado y de las condiciones de operación, pero no del tipo de reactor o de lámpara (en ausencia de limitaciones de transferencia de materia), por lo que es un parámetro útil para comparar fotocatalizadores o la viabilidad de la degradación de diferentes compuestos. Para el caso de reacciones en cadena, puede ser mayor que la unidad [137].
- $\eta_{\text{absorción}}$  es la eficiencia de absorción de fotones incidentes del catalizador. Depende de las propiedades ópticas del fotocatalizador, de su distribución en el reactor y de la distribución espectral de la radiación incidente. Normalmente no es del 100%; suele haber pérdida de fotones que no son absorbidos o que son absorbidos por componentes diferentes al fotocatalizador (soportes inertes, paredes, etc.) [138].
- $\eta_{\text{incidencia}}$  es la eficiencia de incidencia en el sistema de reacción de fotones emitidos. Depende de la configuración relativa reactor-fuente de radiación, de las propiedades ópticas de las paredes y del empleo o no de reflectores. El valor de la eficiencia de incidencia de radiación sin reflectores varía entre 75 y 100% para reactores anulares, entre 25 y 40% para reactores de tipo placa y toma valores inferiores al 0,1% para reactores de fibra óptica [52], [51].

Las eficiencias de incidencia y absorción son inherentes al tipo de reactor y de fuente de radiación y no dependen del tipo de reacción ni de las condiciones de operación, mientras que la eficiencia cuántica de la reacción depende directamente de la velocidad de reacción, y ésta de múltiples factores, entre ellos la intensidad de la radiación absorbida ( ec. 1.17).

$$r \propto I^n \quad \text{ec. 1.17}$$

donde r es la velocidad de reacción, I la intensidad de la radiación y n toma los siguientes valores:

- $n=1 \rightarrow$  Cuando la intensidad de radiación es escasa. El reactor opera bajo control cinético y la absorción de fotones limita la velocidad de reacción [137].
- $0 < n < 1 \rightarrow$  Cuando la intensidad de radiación tiene un valor intermedio. La velocidad de

absorción de fotones es alta y comienzan a tener importancia los procesos de recombinación [56].

- $n=0 \rightarrow$  Si la intensidad de radiación es muy elevada, la velocidad de reacción es independiente de la intensidad de la radiación y la transferencia de materia o la cinética intrínseca son los factores limitantes [139].

El valor de intensidad de radiación al que la dependencia deja de ser lineal es función de la reacción y de las condiciones de operación. El orden tenderá a ser más bajo cuanto más lenta sea la reacción química [140], es decir, durante la degradación de compuestos con constantes cinéticas pequeñas y a bajas concentraciones. En la Figura 1.5 se representa una estimación de los nichos para fotocatalisis, entre las zonas limitadas por la irradiación o la transferencia de materia, en función de la concentración de fotones y contaminante.

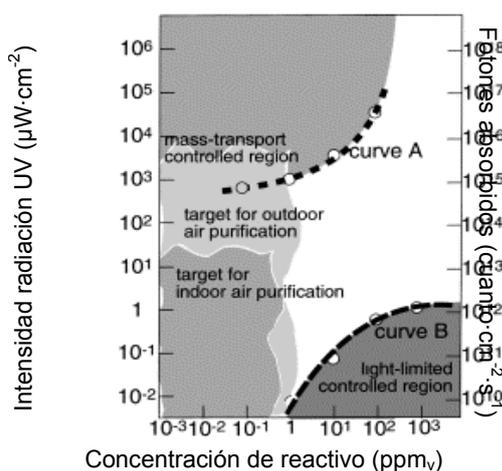


Figura 1.5. Zonas limitadas por la transferencia de materia (A) y la intensidad

#### 1.4.1.1 Radiación solar

La fuente de radiación más económica y sostenible que se conoce es el sol. Las componentes de la radiación solar global ( $G$ ) son tres:

$$G = G_b + G_d + G_r \quad \text{ec. 1.18}$$

donde:

- $G_b$ , la radiación solar directa, llega a la superficie terrestre con una trayectoria definida y directa desde el sol, por lo que puede ser concentrada por lentes o reflectores.
- $G_d$ , la radiación solar difusa, llega a la superficie terrestre después de haber interactuado con la atmósfera, y por tanto sin una trayectoria definida. El porcentaje de  $G$  que llega como radiación difusa varía entre el 100% para días nublados y el 10% durante el mediodía en los días claros.
- $G_r$ , la radiación solar reflejada o albedo, llega a la tierra tras ser reflejada por el suelo u otros obstáculos. Suele representar una fracción muy pequeña de  $G$ .

La dispersión de la radiación ultravioleta es más importante que la de longitudes de onda mayores, por lo que aunque este tipo de radiación constituye solamente del 2-3% de la radiación solar directa, el porcentaje de la radiación difusa es más elevado y la radiación ultravioleta alcanza el 4-6% de la radiación solar global. Las nubes delgadas, el polvo y los aerosoles atmosféricos reducen el componente de luz directa mucho más que la componente difusa. La energía solar que llega a la tierra con longitudes de onda comprendidas entre 300 y 400 nm lo hace en un 50% en forma de radiación difusa y en un 50% en radiación directa, para una masa de aire de 1,5 [141].

Existen varias limitaciones para el empleo de la radiación solar en fotocatalisis que han de ser tenidas en cuenta:

1.- Baja proporción de radiación UV: Como se ha comentado en el apartado 1.3.1.1, la mayoría de las investigaciones y aplicaciones de la fotocatalisis heterogénea emplean  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador, en forma de anatasa o mezclas anatasa-rutilo. Este semiconductor absorbe radiación de forma poco eficiente y sólo a longitudes de onda inferiores a 387 nm, lo que restringe la parte del espectro solar que puede ser aprovechada al rango UV-A e implica que la absorción de fotones puede ser el factor que limite el transcurso de la reacción. Como consecuencia, en los últimos años se ha dedicado un gran esfuerzo a la búsqueda de fotocatalizadores activos en el visible, en un intento de ampliar el rango del espectro solar utilizable y la eficiencia de la fotocatalisis solar (ver apartado 1.3.3.2), pero no se han conseguido soluciones suficientemente eficientes.

2.- Disponibilidad: En aplicaciones interiores o exteriores situados en latitudes con muy pocas horas de sol la irradiación solar es muy limitada.

3.- Intermitencia: La ausencia de radiación durante la noche y su escasez en los periodos nublados obligan a operar en modo discontinuo o a acoplar la fotocatalisis con otra tecnología que opere en los periodos ineficientes.

#### 1.4.1.2 Radiación artificial

La irradiación mediante lámparas es la alternativa a la irradiación solar. Teniendo en cuenta las condiciones de uso en fotocatalisis, señalaría como características principales que ha de tener una fuente de radiación las siguientes:

1. Emisión en el rango de longitud de onda necesario para la activación del fotocatalizador con elevada eficiencia de conversión de energía eléctrica.
2. Poca emisión no deseada, como por ejemplo infrarroja –si se quiere evitar el calentamiento o la necesidad de enfriamiento-, UVC – dañina para la salud- o radiación que active reacciones paralelas indeseadas.
3. Si se trata de simular el sol en el laboratorio, similitud espectral y de intensidad.
4. Estabilidad de la intensidad y de la distribución espectral a corto y a largo plazo (elevada vida útil).
5. Bajo coste relativo.
6. Tamaño reducido y forma adecuada.

En el caso del empleo de lámparas, la eficiencia total de un tratamiento fotocatalítico, que es la que determina los costes de operación del proceso, depende del rendimiento cuántico global del sistema y también del rendimiento eléctrico (ec. 1.19). En la Tabla 1.5 se ha realizado una clasificación cualitativa de los tipos de lámparas que emiten de radiación UVA disponibles en el mercado en función de varios parámetros importantes.

$$\eta_T = f(\phi_{\text{global}}, \eta_{\text{eléctrico}}) \quad \text{ec. 1.19}$$

donde:

- $\eta_T$  es la eficiencia total, los moles convertidos por unidad de energía consumida.
- $\eta_{\text{eléctrico}}$  es el rendimiento eléctrico, la eficiencia de la lámpara con su mecanismo de encendido en convertir la potencia eléctrica consumida en radiación.

Tabla 1.5. Fuentes de radiación disponibles en el mercado para aplicaciones fotocatalíticas.

| Fuente de radiación   | Estab. | Vida media | %UVA | Símil solar | coste |
|---|--------|------------|------|-------------|-------|
| Lámpara incandescente<br>  | +      | -          | -    | +           | ++    |
| Lámpara de Hg [142], [56]<br>  | -      | ++         | -    | +           | +     |
| Lámpara de haluro metálico<br>   | -      | ++         | ++   | +           | -     |
| Lámpara arco Xe [143]<br>  | +++    | +          | -    | +++         | +     |
| Lámpara fluorescente [144], [22], [71]<br>· Black light (BL)<br>· Black light blue (BLB)<br> | ++     | +          | ++   | ++          | ++    |
| UV-LED (light-emitting diode) [145]<br>  | +++    | +++        | +++  | +           | +     |

## 1.4.2 Fotocatalizador

Figura 1.6. Dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>)

El TiO<sub>2</sub> cristalino, el compuesto con mejores propiedades para su empleo en fotocatalisis, es un sólido blanco, insoluble y con tamaño de partícula entre 30-300 nm en las preparaciones sintetizadas por la industria (Figura 1.6). Su uso en suspensión, común en el tratamiento fotocatalítico de aguas, proporciona un buen contacto catalizador-contaminante, y por tanto buenas eficiencias. Sin embargo, desde el punto de vista ingenieril hay algunos importantes inconvenientes

para su empleo en polvo que justifican recurrir a catalizadores soportados en el tratamiento fotocatalítico de aire:

1. La necesidad de una etapa de separación del fotocatalizador de la corriente de salida, con el doble objetivo de su recuperación y de evitar su emisión a la atmósfera. Debido al pequeño tamaño de partícula del TiO<sub>2</sub>, en un proceso de sedimentación convencional se requerirían tiempos de residencia muy elevados, de modo que es preciso recurrir a sistemas todavía más complejos y costosos, como la sedimentación acelerada mediante coagulación [146], la separación magnética [147], o la filtración de diversos tipos [148], [149], [135].
2. La necesidad de fluidización del polvo en fase gaseosa [144], con el coste energético y la dificultad de escalado que conlleva.
3. La pérdida de fotocatalizador si la separación no es buena.

Por estas razones, en el tratamiento de aire generalmente se evita la utilización del polvo y se recurre a sustratos para depositar el semiconductor, lo que conlleva mayor complejidad en la preparación y una disminución inherente de la superficie expuesta por unidad de masa y, consecuentemente, de la eficiencia [150]. Estas desventajas hacen que, a diferencia de

lo que ocurre en fase gaseosa, en fase acuosa -donde la eficiencia es mucho más baja y la fluidización más sencilla- no se suelen emplear soportes, aunque sí se han investigado ampliamente [151].

El fotocatalizador puede estar soportado en diferentes materiales y mediante diferentes métodos y la selección del soporte no es una tarea trivial, ya que no existe uno óptimo que cumpla todas las características deseables en cuanto a tipo de material, estructura y dimensiones. En la Tabla 1.6 se puede ver una recopilación de los sustratos que se han investigado como soportes de material fotocatalítico.

Tabla 1.6. Configuraciones y materiales empleados como soporte para TiO<sub>2</sub> en fotocatalisis.

| Material         |  | Configuración                           | Referencia              |
|------------------|--|---|-------------------------|
| TiO <sub>2</sub> |  | Aerogel/criogel                         | [152]                   |
|                  |  | Gránulo                                 | [153]                   |
| Titanio          |  | Electrodo                               | [154]                   |
| Vidrio           |  | Anillos Raschig                         | [155], [126], [113]     |
|                  |  | Lámpara                                 | [156]                   |
|                  |  | Pared del reactor                       | [157], [158] [52]       |
|                  |  | Placa plana                             | [159], [160]            |
|                  |  | Cuentas                                 | [95], [161]             |
| Cuarzo           |  | Fibra, tejido                           | [162], [55]             |
|                  |  | Placa plana                             | [163], [164]            |
|                  |  | Arena                                   | [165], [166]            |
| Sílice           |  | Fibra óptica                            | [167], [168]            |
|                  |  | Monolito                                | [169]                   |
|                  |  | Gel                                     | [170], [171]            |
| Silicio          |  | Placa plana                             | [172]                   |
| Metal            | acero inoxidable                           | Placa                                   | [163], [173], [174]     |
|                  | hierro anodizado                           | Pared plana                             | [175]                   |
| Polímero         | PMMA                                       | Fibra óptica                            | [176]                   |
|                  | PC, resina acrílica, PET                   | Placa                                   | [177]                   |
|                  | poliéster                                  | Gránulo                                 | [178]                   |
|                  | ABS, poliestireno                          | Placa plana                             | [179]                   |
| Papel            |  | hoja                                    | [180], [181]            |
| Algodón          |  | tejido                                  | [182]                   |
| Cerámica         | sepiolita, cordierita                      | monolito                                | [183],[184],[67],[185]  |
|                  | alúmina                                    | Matriz porosa, polvo, polvo sobre placa | [71], [186], [187]      |
|                  | MCM-41, Al-MCM-41, MCM-48, SBA-15          | Polvo                                   | [188],[189],[190],[191] |
|                  | Zeolita: mordenita, femerita, tipo X /Y /A | Polvo, polvo sobre placa de vidrio      | [186], [187]            |
| Carbón activo    |  | fibras                                  | [192]                   |
|                  |  | polvo                                   | [187], [193]            |
|                  |  | gránulo                                 | [193]                   |
|                  |  | monolito                                | [67]                    |

Se puede considerar que las propiedades ideales de un fotocatalizador soportado son las siguientes:

1. Adherencia del material fotoactivo al soporte.
2. Elevada resistencia a la fotooxidación en el rango de radiación empleado.
3. Elevada resistencia química: El soporte no debe dañarse ni durante el proceso de preparación, ni fotocatalíticamente, ni por acción de los compuestos contenidos en la corriente tratada.
4. Resistencia mecánica del recubrimiento y del soporte ante la abrasión provocada por el flujo de la corriente tratada, así como del lavado, cuando sea necesaria su regeneración.
5. Buena distribución del flujo, que favorezca el régimen turbulento y evite la formación de volúmenes muertos y las limitaciones de transferencia de materia externa, así como máxima área expuesta por unidad de volumen.
6. Buenas propiedades superficiales. Soportes con porosidad adecuada que favorecen la adsorción o con gran disponibilidad de hidroxilos favorecen la fotocatalisis.
7. Minimización de la pérdida de carga.
8. Facilidad de irradiación. Son preferibles materiales transparentes en el rango de activación del fotocatalizador o, en su defecto, forma y dimensiones adecuadas.
9. Bajo coste de materias primas y proceso de síntesis.
10. Ligereza y facilidad de manejo.

En base a estas características, a continuación se analiza qué materiales y configuraciones son las más adecuadas como soportes de  $\text{TiO}_2$ .

#### 1.4.2.1 Configuración del soporte

En la literatura se ha investigado el empleo de multitud de configuraciones (Tabla 1.6, columna 2) para distintos materiales. Los gránulos o los materiales finamente divididos requieren ser fluidizados y separados de la corriente, al igual que el  $\text{TiO}_2$  en polvo; aunque el proceso se simplifica, al ser mayor el diámetro de partícula, el coste energético es elevado, por lo cual han sido descartadas. El recubrimiento de placas planas da lugar a fotocatalizadores con capacidad de tratamiento limitada por la transferencia de materia, debido a la dificultad de conseguir un buen contacto entre catalizador y contaminante. Lo mismo ocurre con el recubrimiento de la superficie del reactor o de la lámpara, que además dificulta las labores de mantenimiento. Las fibras ópticas resultan un soporte muy interesante, pero de bajo rendimiento (ver apartado 1.4.3.1.3). En consecuencia, se han seleccionado las siguientes configuraciones, por ser las más ventajosas:



Figura 1.7. Anillo Raschig.

**Anillos Raschig** (Figura 1.7): Estas estructuras cilíndricas huecas tienen una relación área/volumen elevada, y su disposición aleatoria en el reactor favorece el flujo turbulento, con lo que se consigue muy buen contacto entre el catalizador y el contaminante. Las principales desventajas que presentan son la elevada pérdida de carga y la posibilidad de dar lugar a volúmenes muertos.



Figura 1.8. Monolito.

**Estructuras monolíticas tipo panel o monolitos** (Figura 1.8): Presentan una superficie específica elevada, pero la baja dispersión axial debido al flujo laminar en los canales [194] puede limitar el contacto. La distribución del flujo en canales paralelos evita la generación de elevadas pérdidas de carga y la existencia de volúmenes muertos. Estas configuraciones se suelen obtener con materiales opacos, por ejemplo materiales cerámicos o metálicos.

### 1.4.2.2 Material del soporte

Se ha investigado el empleo de multitud de materiales (Tabla 1.6, columna 1), desde materiales transparentes en el rango ultravioleta, como el cuarzo o el vidrio, a materiales opacos, como el acero o el papel, entre los que se incluyen materiales adsorbentes, como las cerámicas porosas. Los metales comunes, como aluminio, acero y latón, son soportes atractivos para el  $\text{TiO}_2$  debido a su bajo coste, su resistencia y ligereza y a la facilidad de conformarlos; por otro lado, se pueden conectar a un potencial externo para realizar fotoelectrocatalisis. Sin embargo, son opacos y sólo algunos resisten a la oxidación. Materiales con elevada capacidad adsorbente, como el carbón activo o algunas cerámicas, son muy interesantes, por la capacidad de concentrar el contaminante en los centros activos y el efecto tampón con concentraciones variables, así como por la retención de subproductos indeseados, pero también son opacos, ocupan volúmenes elevados y, en general, son materiales caros (salvo algunos naturales, por ejemplo la sepiolita).

Se seleccionaron como sustratos materiales transparentes a la radiación ultravioleta, y entre ellos vidrio y materiales poliméricos. La opacidad del soporte constituye una gran desventaja por las restricciones de diseño, que impone la necesidad de irradiación eficiente del semiconductor y un mayor consumo energético derivado de la ineficiencia en la irradiación.

#### 1.4.2.2.1 Vidrio

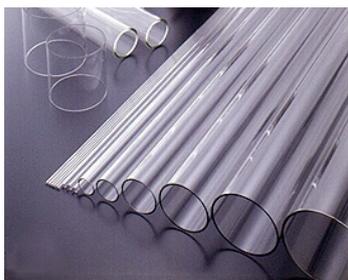


Figura 1.9. Vidrio borosilicato.

El tipo de vidrio más apropiado para aplicaciones fotocatalíticas es el borosilicato, determinado internacionalmente según la norma DIN/ISO 3585 (Figura 1.9). Se caracteriza por su elevada resistencia química y su bajo coeficiente de dilatación y, en consecuencia, su elevada resistencia al choque térmico. Aunque su precio es superior al del vidrio convencional, su transmitancia a la radiación ultravioleta es muy superior (Figura 1.10), ya que no contiene hierro, y es mucho más barato que el cuarzo.

En la fabricación de los vidrios de borosilicato una gran proporción del álcali presente en vidrio convencional se sustituye por  $\text{B}_2\text{O}_3$ , cuyo uso reduce el coeficiente de dilatación y aumenta la no reactividad del vidrio. Esto es importante, ya que a menudo se ha relacionado la difusión de cationes hacia la superficie como fuente de envenenamiento de fotocatalizadores preparados con este soporte [163]. Por todo esto, y debido a la facilidad de depositar  $\text{TiO}_2$  sobre él, es uno de los materiales más empleados como soporte de fotocatalizadores en la literatura. Las principales desventajas de este material son su fragilidad y su elevado peso.

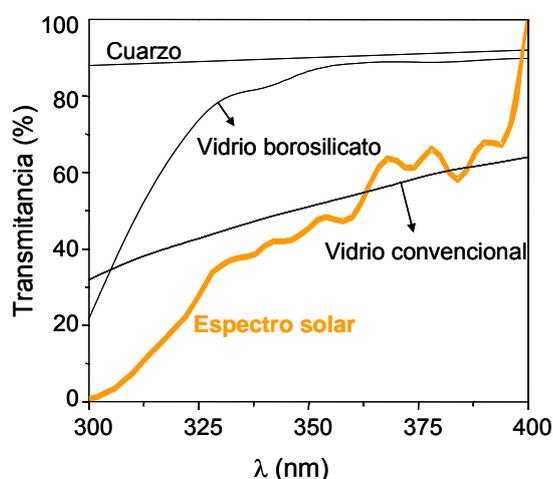


Figura 1.10. Transmittancia en el rango UVA. Vidrio y cuarzo.

#### 1.4.2.2.2 Polímeros orgánicos transparentes

Los plásticos son, en general, materiales baratos, ligeros y fáciles de conformar, de modo que el recubrimiento de plásticos con  $\text{TiO}_2$  para diversos usos está atrayendo recientemente mucha atención: fotocatalisis, protección frente al UV, hidrofobicidad... La mayoría de los polímeros recubiertos, si bien son transparentes al visible, o son opacos a la radiación ultravioleta o se les han añadido estabilizadores para serlo [195], [179]. Con todo, algunos polímeros transmiten la radiación UV-A, como el poliéster (PE) [196], el poli(metilmetacrilato) (PMMA) [197], el acetato de celulosa (CA) y el poli(etilén tereftalato) (PET). El CA y el PET son más baratos que el policarbonato (PC) o el PMMA [198], se hallan disponibles comercialmente en estructuras en forma de panel -para su empleo como aislantes térmicos en sistemas solares pasivos [199] (Figura 1.11)- y tienen una transparencia apropiada (Figura 1.12). Estos materiales resultan muy atractivos y se ha planteado su empleo como una alternativa interesante al vidrio borosilicato hasta ahora no había sido estudiada. Los inconvenientes de este tipo de materiales son su elevada sensibilidad térmica, escasa afinidad por el semiconductor y fácil fotooxidación, que se puede ver favorecida por el efecto catalítico del  $\text{TiO}_2$ .



Figura 1.11. TIMax CA50-9/S.

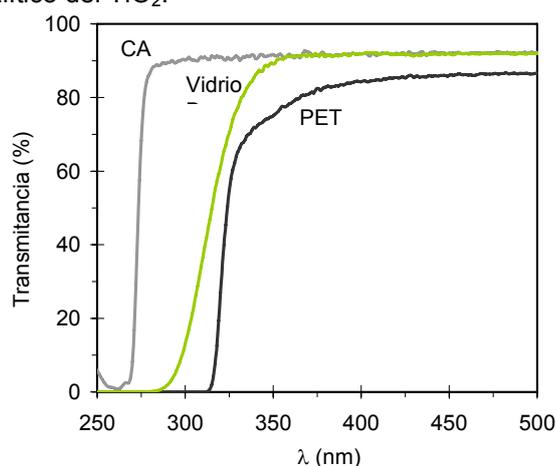


Figura 1.12. Transmittancia en el rango UV-VIS de acetato de celulosa (—), vidrio borosilicato (—) y poli(etilén tereftalato) (—).

### 1.4.2.3 Incorporación del semiconductor

Hay dos tipos de fotocatalizadores soportados:

1. **Másicos:** El  $\text{TiO}_2$  está disperso en una matriz que le sirve de soporte, se incorpora durante el proceso de fabricación del mismo [116]. Se desperdicia parte del  $\text{TiO}_2$ , que es inactivo si no es accesible, pero la distribución del fotocatalizador es homogénea y debido a la fuerte interacción con el soporte se descartan posibles pérdidas.
2. **Recubiertos:** El  $\text{TiO}_2$  se deposita sobre el soporte. Básicamente hay dos métodos para hacerlo [151], preparar suspensiones de  $\text{TiO}_2$  particulado previamente fabricado -por ejemplo Degussa P25 o Millenium G5- en un agente dispersante adecuado [156], [176] u obtener el  $\text{TiO}_2$  cristalino durante el proceso de deposición, mediante:

- Deposición química de vapor (CVD, *chemical vapor deposition*) [200]. Los precursores están en fase vapor y reaccionan formando una película sólida sobre el sustrato, que se encuentra a temperatura elevada. La vaporización del precursor se puede favorecer mediante plasma [201] o nebulización [172] y según el método se puede operar a presión atmosférica, a baja presión o a alto vacío.

- Bombardeo (*sputtering*) [202]. En una cámara a presión menor de  $10^{-5}$  Torr se encuentra un blanco -cátodo, Ti en este caso- que se bombardea con un gas inerte (Ar) o reactivo ( $\text{O}_2$ , permite oxidar el Ti). Los iones del gas acelerados eléctricamente llegan al blanco con energías entre 10 y 30 eV y arrancan átomos y electrones. Los átomos forman una película sobre el sustrato -cátodo- mientras que los electrones ionizan el gas hasta obtener un plasma autosostenido.

- Descomposición térmica del alcóxido de Ti [95]. El alcóxido del metal se deposita sobre el sustrato y por acción de la humedad ambiental y la temperatura se genera el óxido.

- Sol-gel. Se deposita sobre el sustrato una suspensión de partículas del óxido metálico, que se obtiene a partir de reacciones de hidrólisis/condensación de precursores como sales, alcóxidos u organometálicos. Para la deposición de fases líquidas se pueden emplear varios métodos:

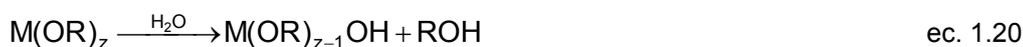
1. Inmersión del sustrato en la fase líquida y retirada a velocidad constante. Se denomina *dip-coating* si el sustrato no es poroso y *slip-casting* si lo es.
2. *Spin-coating*. Recubrimiento con la fase líquida en exceso del sustrato adherido a una plataforma giratoria, provocando su expansión y la eliminación del exceso por acción de la fuerza centrífuga y la evaporación.
3. Spray. Pulverización de la fase líquida sobre el sustrato. Mediante esta técnica resulta complejo obtener películas finas de espesor uniforme.
4. Si el sustrato es conductor, es posible emplear otras técnicas como el electroespray o la electroforesis [163].

Mediante el recubrimiento empleando suspensiones de  $\text{TiO}_2$  previamente fabricado se suelen obtener películas de espesor poco uniforme. Entre el resto de técnicas, la solución más simple, económica y versátil es el recubrimiento mediante inmersión en un sol, que permite obtener películas delgadas y uniformes, de estructura y composición controladas y con poco equipamiento, el único inconveniente es que el procedimiento puede resultar algo laborioso.

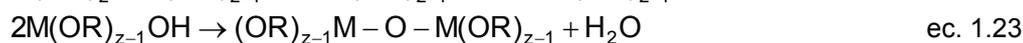
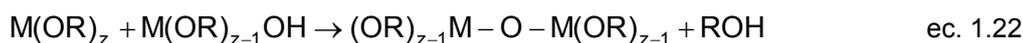
### 1.4.2.3.1 Fundamentos de la tecnología sol-gel

La tecnología sol-gel permite obtener una suspensión de partículas de un óxido metálico a partir de reacciones de hidrólisis/condensación de precursores como sales inorgánicas, alcóxidos  $-M(OR)_z$  u organometálicos. Por medio de diferentes procedimientos se pueden obtener polvos, fibras, recubrimientos, monolitos, o materiales con poros ordenados, dependiendo del interés en función de la aplicación final. Para la obtención de  $TiO_2$  se utilizan como precursores principalmente alcóxidos ( $Ti(OR)_4$ ) [203], [22] o  $TiCl_4$  [204], [205]. El proceso consta de varios pasos:

1. Hidrólisis parcial (ec. 1.20) o completa (ec. 1.21) del precursor, que da lugar a la formación de grupos OH terminales. La hidrólisis  $TiCl_4$  es más difícil de controlar que la de los alcóxidos [161].



2. Condensación por formación de uniones M-O-M. Algunas de las posibles reacciones de condensación son las siguientes:



3. Condensación cruzada, con formación de polímeros o partículas submicrométricas.
4. Gelificación o formación de una estructura tridimensional interconectada. La estructura permanece completamente impregnada por el líquido dispersante del sol y la viscosidad tiende a infinito. El gel puede ser particulado o polimérico. Con el tiempo el gel particulado puede coalescer y el polimérico contraerse por condensación, mediante lo que se denomina sinéresis.
5. Deshidratación y densificación por calentamiento.

El tamaño de partícula y las características de las películas dependen de las condiciones de síntesis del sol, principalmente de la estructura y reactividad del precursor [206], el pH [207] y la velocidad relativa de las reacciones de hidrólisis y condensación. Con alcóxidos de titanio, circonio o aluminio las reacciones de hidrólisis son muy rápidas; los alcóxidos de silicio, más electronegativos, son los únicos que no forman precipitados en contacto con el agua [208]. La síntesis se puede llevar a cabo de dos modos principales:

1. En medio alcohólico [209]: en presencia de cantidades estequiométricas o sub-estequiométricas de agua (presente en los reactivos y generada durante la condensación) tiene lugar una hidrólisis controlada. Al no sustituirse todos grupos alcóxido se produce la formación de polímeros inorgánicos, que producen películas más compactas, con microporos.
2. En medio acuoso [210], [211]: en presencia de agua en exceso la hidrólisis es descontrolada, se producen soles particulados que dan lugar a películas mesoporosas, que proporcionan mayor superficie específica y mayor rugosidad, de interés en fotocatalisis. La porosidad depende del grado de agregación de las partículas del sol.

Las partículas coloidales que se forman en el proceso sol-gel tienen una alta relación superficie/volumen y una elevada energía superficial, por lo que tienden a aglomerarse y sinterizar; el proceso por el que el precipitado se transforma en un sistema coloidal estable o sol se denomina peptización. Si el sol se prepara en medio acuoso, la peptización es necesaria; se puede realizar mediante agitación en medio básico [212] o, más comúnmente, ácido [211]. A pH menor que el punto de carga cero (valor de pH para el cual las partículas de un óxido no se encuentran cargadas, para el TiO<sub>2</sub> pH=6,8 [208]) las partículas se protonan y se cargan positivamente (ec. 1.24), mientras que a pH mayor se desprotonan y se cargan con signo negativo (ec. 1.25), rodeándose en ambos casos de una capa de contraiones. De este modo se reducen las fuerzas de atracción, se favorece la ruptura de enlaces oxo y se disminuye la policondensación.



Cuanto mayor es la carga, mayor es la repulsión entre las partículas y menor la agregación (más transparente es el sol), alcanzándose un equilibrio cinético siempre que no se incremente en exceso la cantidad de electrolito, con lo que se disminuiría la barrera de potencial y se obtendría el efecto contrario, facilitar la agregación. Durante el secado, si la repulsión es elevada se produce un empaquetamiento compacto, que da lugar a películas microporosas. Cuando hay poca repulsión entre las partículas, el empaquetamiento es menos compacto y las películas son más porosas.

La peptización también se puede llevar a cabo en condiciones hidrotermales (que corresponden a temperaturas superiores a 100° C y presiones mayores de 0,1 MPa), posiblemente como consecuencia del fuerte efecto que la temperatura y la presión tienen sobre propiedades del solvente como la constante dieléctrica o la viscosidad. El resultado son nanopartículas cristalinas desagregadas con bajo contenido de impurezas [213].

#### 1.4.2.3.2 Impregnación por inmersión

Mediante inmersión en un sol de TiO<sub>2</sub> se pueden depositar películas delgadas sobre un soporte. El sustrato se sumerge en un sol estable y se retira a velocidad controlada, formándose una capa de líquido asociada a la superficie que se separa en dos corrientes: una que sigue al sustrato y otra que vuelve al baño (Figura 1.13); las etapas de gelificación y densificación se llevan a cabo a partir de ahora. El espesor de la película depende de la altura a la cual se dividen las dos corrientes, que es función de varias fuerzas, principalmente el arrastre viscoso, la gravedad, los gradientes de tensión superficial y la inercia de la capa límite [206]. La uniformidad de la película se incrementa si se emplean soles diluidos poco densos. En el caso de sustratos no porosos (*dip-coating*), la ecuación Landau-Levich [214] permite analizar la influencia de los distintos parámetros sobre el espesor:

$$h_{np} = 0,94 \cdot (\eta \cdot v)^{2/3} \cdot \gamma_{LV}^{-1/6} (\rho \cdot g)^{1/2} \quad \text{ec. 1.26}$$

donde  $h_{np}$  es el espesor del recubrimiento,  $\eta$  la viscosidad,  $v$  la velocidad con que se retira el sustrato,  $\gamma_{LV}$  la tensión superficial (a 20°C  $\gamma_{LV\text{agua}}=72,8 \text{ dyn}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $\gamma_{LV\text{etanol}}=22,75 \text{ dyn}\cdot\text{cm}^{-1}$ ),  $\rho$  la densidad y  $g$  la gravedad.

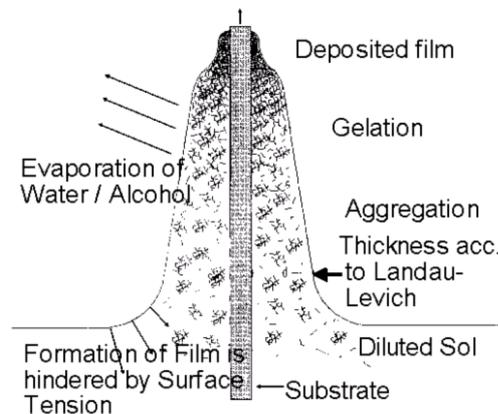


Figura 1.13. Formación de la película por drenaje y evaporación simultáneas durante *dip-coating* [206].

Strawbridge y col. comprobaron que cuanto mayor sea la velocidad de extracción y la viscosidad y densidad del sol, mayor es el espesor de la película [215], de acuerdo con la ec. 1.26. Normalmente se obtienen películas muy finas, de entre 50 y 200 nanómetros [216]; este espesor se puede incrementar mediante un procedimiento multicapa, donde se repite el ciclo inmersión-secado varias veces.

En el caso de sustratos porosos (*slip-casting*), el líquido penetra en el sólido por capilaridad y las partículas suspendidas van generando una capa de gel sobre la superficie, por lo que el control del tiempo que el sustrato permanece sumergido en la suspensión tiene gran importancia. En ese caso el espesor viene dado por la ec. 1.27:

$$h_p = h_{np} + 2K \cdot \gamma_{LV} \cos \beta \cdot \Delta P_g \eta^{-1} t^{1/2} \quad \text{ec. 1.27}$$

donde  $h_p$ : espesor de la capa sobre el soporte poroso,  $h_{np}$  el espesor de la capa si fuera no poroso,  $K$  una constante (tortuosidad, tamaño de partícula y de poro),  $\beta$  el ángulo de contacto entre el sólido y el líquido,  $\Delta P_g$  la fuerza impulsora y  $t$  el tiempo de inmersión.

Además de las condiciones de síntesis del sol, de las condiciones de formación de la película -donde juega un papel muy importante la evaporación del solvente, que ocurre paralelamente al drenaje- y del tipo de tratamiento térmico posterior (del que se habla en el apartado siguiente) también el sustrato puede influir en propiedades de la película como el área superficial o tipo de fase cristalina presente. De modo que los parámetros principales que hay que controlar para obtener un recubrimiento con las propiedades deseadas son:

1. Velocidad de extracción
2. Condiciones ambientales (temperatura, humedad)
3. Propiedades del líquido
4. Propiedades del sustrato
5. Tratamiento térmico

#### 1.4.2.3.3 Secado y tratamiento térmico

Durante y después de retirar el sustrato del baño tiene lugar el secado de la película

formada. Para obtener una película con propiedades fotocatalíticas y buena adherencia normalmente es necesario un tratamiento térmico posterior, durante el que tiene lugar la sinterización de las partículas entre ellas y con el sustrato (sólo en ocasiones sustituido por el curado con radiación UV [179]).

A medida que se incrementa la temperatura va teniendo lugar la pérdida de agua absorbida (25-120° C), la pérdida de agua ligada proveniente de grupos OH y H<sub>2</sub>O de la red del gel (200-300° C), la eliminación y/o combustión de productos orgánicos residuales (por ejemplo el alcohol proveniente de la hidrólisis del alcóxido) y la eliminación de iones residuales (provenientes, por ejemplo, del ácido).

Cuando la película sinteriza se reduce también su volumen, lo que se traduce en una reducción del espesor, dado que la película se encuentra anclada al sustrato. Una vez que se ha solidificado ya no puede fluir y surgen tensiones en el plano del soporte que pueden dar lugar a la formación de grietas y al desprendimiento de la película; el espesor crítico, por encima del cual comienza el agrietamiento de la película, suele hallarse en torno a 500-1000 nm [217]. Para disminuir el efecto del colapso de los poros del gel, existen técnicas tales como liofilización, secado supercrítico, secado lento y en atmósfera húmeda, uso de surfactantes, etc. [218]. Cuanto mayor es la temperatura y la duración del tratamiento térmico menores son la porosidad y el área específica de la película, mientras que se incrementan la cristalinidad, el tamaño de partícula, la proporción de rutilo, la adherencia y la difusión de metales procedentes del soporte.

Recientemente existe un gran interés en la preparación de películas fotoactivas a baja temperatura, con el objetivo, de evitar la modificación de estructuras mesoporosas durante la calcinación o de recubrir materiales termosensibles con TiO<sub>2</sub>. Matsuda y col. consiguieron depositar espesores reducidos de TiO<sub>2</sub> sobre varios soportes plásticos recubiertos con sílice porosa. La cristalización de anatasa tuvo lugar tras el secado y el tratamiento posterior de la película con agua caliente a 90° C, bien sólo en la superficie o bien en toda la capa de sílice, cuando se añadió poli(etilenglicol) (PEG). En ausencia de PEG se obtuvo mayor tamaño y menor dispersión de los cristales, y por tanto peor actividad, pero la sílice sirvió de protección de frente al envejecimiento [177]. Haseloh y col. obtuvieron TiO<sub>2</sub> fotoactivo con estructura mesoporosa mediante tratamiento hidrotermal a 120° C [219]. Una vía muy interesante consiste en la preparación de suspensiones estables de TiO<sub>2</sub> cristalino por sol-gel mediante peptización ácida a bajas temperaturas, aunque se pueden obtener soles con partículas más compactas y mayor proporción de anatasa a temperaturas más elevadas. Mediante técnicas de deposición líquida con secado a temperatura ambiente se obtienen películas de TiO<sub>2</sub> cristalino. La peptización básica también permite obtener suspensiones estables de TiO<sub>2</sub> cristalino [212], pero según Langlet y col. la formación de micropartículas, que disminuye la calidad óptica del recubrimiento, sólo se evita disminuyendo la concentración del precursor, lo que obliga a la deposición de un número muy elevado de capas [220].

El proceso de formación de los cristales depende fuertemente del tipo y las proporciones de reactivos y del método empleado [221], [222]. Langlet y col. prepararon un sol en medio alcohólico ácido con propiedades cristalinas [195]. Estos mismos autores compararon el tratamiento a 100° C mediante autoclave o a reflujo, comprobando que era más efectivo el primer método [220]. Bischoff y col. obtuvieron un sol con rutilo mediante peptización ácida en medio acuoso, tanto con ácido nítrico como con ácido clorhídrico, que se transformó en anatasa mediante reflujo a temperaturas elevadas [211], mientras que Hu y col., obtuvieron anatasa mediante reflujo a 75° C [223]. Bosc y col. prepararon películas mesoestructuradas mediante el empleo de plantillas [224].

### 1.4.3 Fotorreactor

A la hora de diseñar un reactor fotocatalítico se debe considerar tanto la finalidad que se persigue como la escala a la que se va a trabajar, de tal forma que se pueda seleccionar el modo de operación y la configuración más adecuadas. Es decir, hay que valorar las siguientes disyuntivas:

1. Tratamiento de agua o aire.
2. Escala laboratorio o piloto.
3. Discontinuo (*batch*) o continuo.
4. Con o sin recirculación.
5. Lecho fluidizado, empaquetado o lecho fijo, con disposición cruzada de los flujos de aire y de radiación o en paralelo (contracorriente o no).
6. Irradiación solar y/o empleo de una fuente de radiación artificial, en ambos casos con o sin reflectores (concentradores o no).
7. Posibilidad de acoplamiento con otras tecnologías (reactor biológico, membranas de filtración, lechos de adsorción...).

En los reactores de laboratorio se buscan resultados reproducibles en condiciones muy controladas para comprender los fundamentos del proceso, haciendo estudios cinéticos o comparando fotocatalizadores, por ejemplo, de modo que la utilización de reactores discontinuos [225], [226], en donde se realiza un seguimiento de la reacción en función del tiempo, o reactores continuos diferenciales con elevada recirculación y baja conversión por paso [160] son de gran utilidad (concentración uniforme de reactivos y productos y control cinético). En reactores a escala piloto o industrial se busca alcanzar la capacidad de tratamiento necesaria minimizando los costes de inversión y de operación, la simplicidad y la seguridad de operación y el respeto medioambiental. Los reactores continuos sin recirculación suelen ser más apropiados.

Hasta las primeras construcciones de plantas solares piloto para tratamiento de aguas contaminadas realizadas a finales de la década de los 80 en el *National Renewable Energy Laboratory* (NREL) y los *Sandia National Laboratories* (EE.UU), no aparecen diseños de reactores optimizados para procesos fotocatalíticos con  $\text{TiO}_2$ . Desde entonces, se han propuestos diferentes conceptos con variedad de diseños, en un esfuerzo por aumentar la eficiencia y reducir los costes, que ha llevado al desarrollo del diseño de reactores solares para procesos fotocatalíticos de tratamiento de aguas [53], si bien los diseños de reactores irradiados artificialmente apenas se han desarrollado, por su elevado coste. Un ejemplo relevante lo constituye la instalación en 1999 en Arganda del Rey (Madrid, España) de la primera planta industrial en el mundo de fotocátalisis solar (Figura 1.14).



Figura 1.14. Planta experimental industrial de fotocátalisis solar (Arganda del Rey, Madrid).

Este desarrollo no ha tenido lugar de forma paralela para el tratamiento de gases a nivel industrial. A pesar de la gran cantidad de estudios a escala laboratorio con diferentes configuraciones de reactores que se encuentran en la literatura, hay relativamente pocos estudios a escala piloto, y casi ninguno con radiación solar [227], [228], [229], [157]. La mayoría del esfuerzo se realiza en el desarrollo de reactores para tratamiento de aire interior, como el prototipo de purificador de aire individual ensayado por Pichat y col. [35]. Estos purificadores de aire están compuestos generalmente por filtros con estructura porosa tridimensional o tipo panel, que contienen o están impregnados con  $\text{TiO}_2$  y que son iluminados por lámparas fluorescentes UV; un ventilador hace circular el aire. La actividad fotocatalítica permite complementar la labor del adsorbente, regenerándolo y añadiendo el efecto bactericida [74].

#### 1.4.3.1 Reactores con irradiación artificial

Como ya se ha comentado, los reactores de lecho fluidizado maximizan el contacto entre el catalizador irradiado y los reactivos y, de acuerdo con los resultados obtenidos por Lim y Kim [230], permiten obtener velocidades de degradación de 50 a 100% superiores, pero, sobre todo para el tratamiento de aire, presentan como desventajas una flexibilidad operativa reducida, dificultad de escalado y problemas de desprendimiento del  $\text{TiO}_2$  por abrasión. Aún así, se han hecho varios intentos de emplear reactores fluidizados para tratamiento de aire, tanto iluminados externamente [144], [231], como con la lámpara en su interior [232]. Sin embargo, la gran mayoría de los fotorreactores empleados en fase gaseosa serán de lecho fijo o empaquetado. Algunos autores han hecho diseños originales como reactores en espiral [233], en forma de U [156] o con flujo en remolino [234], pero las configuraciones más estudiadas son las que se describen a continuación:

##### 1.4.3.1.1 Reactor de placa plana

Es el reactor más simple y el más empleado a escala laboratorio, sobre todo para hacer estudios cinéticos [235], [160]. Suele consistir en una caja con una ventana a través de la cual se ilumina externamente el fotocatalizador, que puede recubrir la otra pared o una placa plana situada en el interior del reactor. El gran inconveniente de este tipo de reactores es la elevada relación superficie/caudal necesaria para evitar estar limitado por la transferencia de materia debido al mal contacto entre fotocatalizador y contaminante. Una posibilidad interesante es emplear un reactor con múltiples placas paralelas transparentes [159].

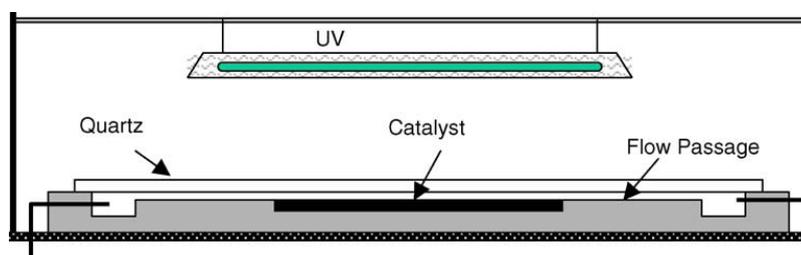


Figura 1.15. Reactor de placa plana [236].

##### 1.4.3.1.2 Reactor monolítico

Los reactores monolíticos presentan una elevada superficie por unidad de volumen y, a su vez, bajas pérdidas de carga, lo que los ha hecho muy populares en aplicaciones de catálisis térmica. Sin embargo, la penetración de la luz en el interior de los canales de los

monolitos opacos, como son los monolitos cerámicos o metálicos, es muy corta [138], lo que obliga en las aplicaciones fotocatalíticas a configuraciones modulares constituidas por monolitos de escasa profundidad e irradiados por grupos de lámparas situadas entre ellos, si se quiere evitar que gran parte de la superficie catalítica sea inútil (Figura 1.16).

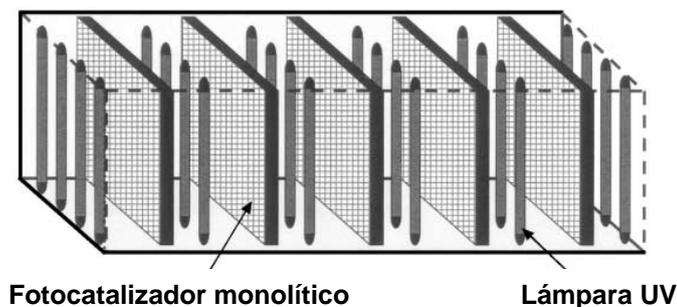


Figura 1.16. Reactor monolítico modular [237].

Esta configuración, aunque incrementa el coste, debido a la gran cantidad de lámparas requeridas, se ha empleado en multitud de equipos de aire acondicionado.

#### 1.4.3.1.3 Reactor de fibra óptica

El concepto de reactor de fibra óptica fue introducido por Marinangeli y Ollis [238] y ha continuado siendo explorado posteriormente [239], [240]. El recubrimiento de la fibra óptica con  $\text{TiO}_2$  permite diseñar reactores con una gran superficie irradiada y sistemas de tratamiento que operen en sitios de difícil iluminación. La refracción radial de la luz en la interfaz fibra/ $\text{TiO}_2$  genera la activación del catalizador a medida que se propaga por la fibra y, por tanto, el rendimiento cuántico es aparentemente elevado. Sin embargo, el aprovechamiento energético de estos reactores es bajo, debido a las elevadas pérdidas de radiación que se producen desde su emisión hasta su ingreso en la fibra óptica,  $\Phi_{\text{incidencia}}$  toma valores inferiores al 0,1%.

#### 1.4.3.1.4 Reactor anular

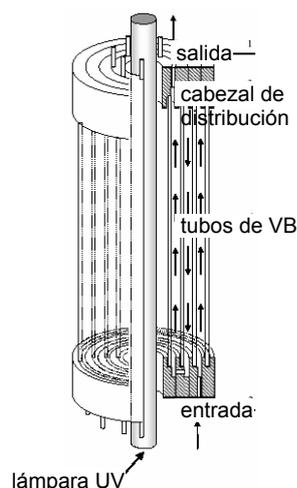


Figura 1.17. Reactor multianular [51].

Los diseños que sitúan la fuente de energía en el centro de un reactor cilíndrico son los que obtienen mejor rendimiento cuántico, ya que prácticamente toda la radiación emitida incide en el medio de reacción. Si las paredes son transparentes, se puede irradiar externamente -en caso de que los fotones no alcancen la pared externa- o, si una cantidad relevante de fotones alcanza la pared exterior del reactor, puede colocarse un reflector exterior, de modo captador, para incrementar la eficiencia fotónica [230]. La lámpara puede estar protegida por un cilindro interno [241] o constituir ella misma la pared interior del anillo [242] y el catalizador puede situarse en la zona anular [243] o recubrir las paredes del reactor y/o lámpara [242]. Cuando el flujo es continuo, mediante un reactor multianular consistente en varios tubos concéntricos se puede obligar a los

reactantes a cruzar la longitud del reactor más de una vez, asegurando que todo el fluido pasa por la región cercana a la pared interna del reactor, altamente irradiada (Figura 1.17).

Uno de los parámetros más importantes es el diámetro del reactor, que ha de garantizar una adecuada relación entre la distribución de la iluminación, la pérdida de carga, la concentración de catalizador y la eficiencia.

### 1.4.3.2 Reactores solares

La tecnología solar para tratamiento de aire está aún en proceso de desarrollo y la referencia principal se encuentra en los reactores solares desarrollados para aplicaciones fotocatalíticas en aguas. Las 3 configuraciones básicas son:

1. Reactores de placa plana o cascada [244], [245]: Están formados por una placa inclinada hacia el sol por la que fluye el agua a tratar, cubierta por otra placa o al descubierto, escalonada [181] o no [175]. El catalizador se fija a la superficie de la placa o se soporta.
2. Balsas superficiales [246], [247]: Consisten en un depósito con poca profundidad para permitir que penetre la luz a lo largo del espesor de agua existente. Son de fácil construcción in situ.
3. Reactores tubulares: Son tubos transparentes a la radiación ultravioleta situados sobre un soporte con inclinación [248]. Son, en general, los más adecuados para la construcción de un fotorreactor solar. Con reactores de placa, de construcción más simple, se pueden alcanzar resultados similares a los obtenidos con reactores tubulares, sin embargo no es sencillo evitar las limitaciones de transferencia de materia [249].

Gran parte de los conceptos aplicados a reactores tubulares solares pueden ser también usados en reactores tubulares basados en lámparas. Sus principales ventajas son que los tubos están disponibles en una gran variedad de materiales y tamaños, su construcción puede ser económica y sencilla, son la elección natural para un sistema de flujo cerrado, con diámetro adecuado las pérdidas de carga son reducidas y el flujo turbulento y, sobre todo, que pueden recibir la radiación captada por reflectores de forma eficiente (situación del reactor en el foco [250]). Este último punto tiene gran importancia, ya que el empleo de captadores solares basados en reflectores permite mejorar el aprovechamiento de la radiación solar. Para tratamiento de aire, donde únicamente los sistemas cerrados pueden ser utilizados, el empleo de reactores tubulares es el más apropiado.

### 1.4.3.3 Captadores

Los captadores solares se clasifican, según la temperatura que se alcanza en el receptor, en sistemas sin o de baja concentración (hasta 150° C), de concentración media (150-400° C) o de alta concentración (más de 400° C). Esta temperatura depende directamente de la razón de concentración,  $C$ , que es la relación entre el área de apertura del captador y el área de la superficie receptora. Los sistemas de concentración se basan en la formación de imágenes de los rayos solares en el foco. Son muy eficientes en la captación de la radiación, pero requieren realizar seguimiento solar y sólo aprovechan la radiación directa, que sigue una trayectoria definida. Por ejemplo, los reflectores parabólicos sólo aprovechan los rayos con trayectoria paralela al eje de la parábola. Los colectores solares sin concentración, sin embargo, no se basan en la formación de imágenes, tienen un foco difuso, de modo que pueden utilizar ambas radiaciones, directa y difusa, sin necesidad de seguimiento solar; su rendimiento para las aplicaciones fotocatalíticas puede ser mejor que

el de colectores con concentración [251], [252].

Los reactores fotocatalíticos solares han seguido inicialmente diseños de captación de fotones con concentración ya utilizados en sistemas térmicos de producción de energía, con las modificaciones necesarias para tener en cuenta que en aplicaciones fotocatalíticas:

1. La radiación ha de estar distribuida en todo el reactor y no en un punto. Esto implica que entre los captadores solares de aplicaciones térmicas sólo los bidimensionales, de concentración media o sin concentración, sirven para aplicaciones fotocatalíticas, es decir, colectores cilindro-parabólicos (PTC, *Parabolic Through Collector*).
2. El fluido debe estar expuesto a la radiación UV y, por lo tanto, el material del receptor debe ser transparente a esa radiación.

Los primeros reactores fotocatalíticos solares utilizaban colectores cilindro parabólicos con seguimiento en un eje -*National Renewable Energy Laboratory (NREL)* y *Sandia National Laboratories*, Estados Unidos [253], [254]- o dos ejes -Plataforma Solar de Almería (PSA), España, Figura 1.18-, donde se reemplazó el tubo receptor empleado en las aplicaciones térmicas por un tubo de vidrio borosilicato por el que fluía agua contaminada y el fotocatalizador [255]. El seguimiento en un eje era más simple y económico, mientras que el seguimiento en dos ejes era más preciso, lo que permitía calcular la radiación incidente y realizar comparaciones.



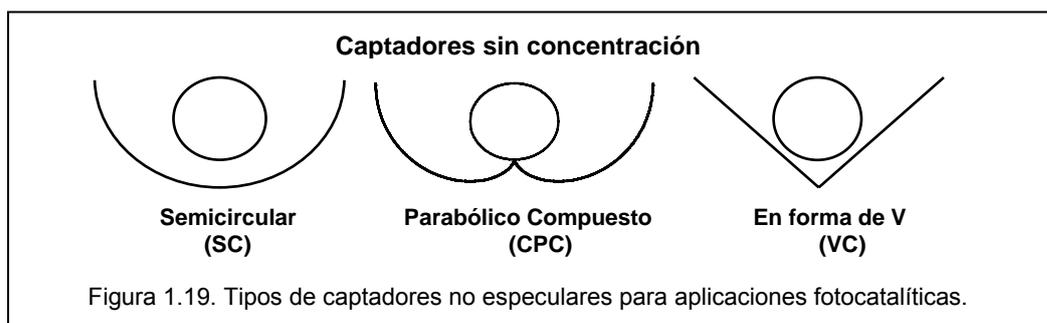
Figura 1.18. Colector cilindro-parabólico con seguimiento en dos ejes instalado en la PSA.

Recientemente se ha continuado haciendo ensayos en PTCs a escala laboratorio [256], [257], pero los captadores solares con  $C=1$ , sin seguimiento solar, han cobrado mayor fuerza, porque tanto la construcción como el mantenimiento son más simples y baratos que en los sistemas con concentración, al ser estáticos requieren menor superficie y además pueden ser más eficientes para aplicaciones fotocatalíticas [258], teniendo en cuenta que:

3. La temperatura no juega un papel significativo, de modo que el aislamiento térmico y la concentración no son necesarios.
4. Sí juega un papel importante la cantidad de fotones que inciden en el reactor, de modo que es importante la captación de suficiente radiación (aunque a partir de un valor dado, el incremento de la velocidad de reacción con la intensidad de radiación es pequeño).

5. La mayoría de fotocatalizadores requieren radiación ultravioleta, que se encuentra mayoritariamente en la radiación difusa, la cual no puede ser captada por los sistemas de concentración.

En la Figura 1.19 se esquematiza varias geometrías posibles sin concentración:



Los captadores parabólicos compuestos sin seguimiento solar presentan ciertas ventajas. Gracias a la forma de la superficie reflectante casi toda la radiación que llega al área de apertura del colector es dirigida hacia el reactor, iluminando prácticamente toda la circunferencia del tubo [252], [259], que se puede acoplar con facilidad al ser posible posarlo sobre el captador. Mientras que el CPC es el mejor reflector desde un punto de vista óptico, el VC y el SC son más sencillos de fabricar, y por tanto su coste es más reducido a pequeña escala de fabricación; la influencia de la geometría del reflector tiene un efecto mínimo en el coste del reactor si la fabricación es a gran escala, caso en el que el CPC sería la geometría más ventajosa [260]. Los resultados fotocatalíticos obtenidos con CPCs son mucho mejores que los obtenidos con PTCs [251], [261] y ligeramente mejores que los obtenidos con VCs [250].

En la Tabla 1.7 se resumen las ventajas por las que se prefieren los sistemas sin concentración, que ha llevado al desarrollo de un amplio número de reactores solares sin concentración.

Tabla 1.7 Comparación cualitativa entre reactores con y sin concentración de la radiación.

|  | <b>Ventajas</b>  | <b>Inconvenientes</b>   |
|--|--|---|
| <b>Reactores con colectores cilindro-parabólicos</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Tendencia a flujo turbulento, al operar con caudales altos</li> <li>-Menor tamaño de reactor</li> <li>-No vaporización de volátiles</li> </ul>             | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Sólo radiación directa</li> <li>-Sobrecalentamiento</li> <li>-Alto coste</li> <li>-Baja eficiencia óptica y cuántica</li> <li>-Complejidad y sombreado (seguimiento)</li> </ul> |
| <b>Reactores sin concentración</b>                   | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Radiación directa y difusa</li> <li>-No sobrecalentamiento</li> <li>-Bajo coste</li> <li>-Alta eficiencia óptica y cuántica</li> <li>-Estáticos</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Tendencia a flujo laminar (excepto reactor tubular)</li> <li>-Mayor tamaño de reactor</li> <li>-Vaporización de volátiles (en sistemas abiertos)</li> </ul>                     |

## 1.5 Bibliografía

1. Prousek, J., *Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. Photochemical Processes*. Chem. Listy, 1996. **90**(5): p. 307-315.
2. Prousek, J., *Advanced oxidation processes for water treatment. Chemical processes*. Chem. Listy, 1996. **90**(4): p. 229-237.
3. Legrini, O., Oliveros, E. and Braun, A.M., *Photochemical processes for water treatment*. Chem. Rev., 1993. **93**(2): p. 671-698.
4. Gostelow, P., Parsons, S.A. and Stuetz, R.M., *Odour measurements for sewage treatment works*. Water Res., 2001. **35**(3): p. 579-597.
5. Smet, E., Lens, P. and Van Langenhove, H., *Treatment of Waste Gases Contaminated with Odorous Sulfur Compounds*. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol., 1998. **28**(1): p. 89 - 117.
6. Lens, P.N.L. and Kuenen, J.G., *The biological sulfur cycle: Novel opportunities for environmental biotechnology*. Water Sci. Technol., 2001. **44**(8): p. 57-66.
7. Burgess, J.E., Parsons, S.A. and Stuetz, R.M., *Developments in odour control and waste gas treatment biotechnology: a review*. Biotechnol. Adv., 2001. **19**(1): p. 35-63.
8. INSHT, *Documento sobre límites de exposición profesional para agentes químicos en España 2007*. 2007: p. 234.
9. Mills, B., *Review of methods of odour control*. Filtration & Separation, 1995. **32**(2): p. 146-152.
10. ASCE, *Odor Control in Wastewater Treatment Plants*. 1995: American Society of Civil Engineers. 285.
11. Tomar, M. and Abdullah, T.H.A., *Evaluation of chemicals to control the generation of malodorous hydrogen sulfide in waste water*. 1994. **28**(12): p. 2545-2552.
12. Mansfield, L.A., Melnyk, P.B. and Richardson, G.C., *Selection and full-scale use of a chelated iron absorbent for odor control*. Water Environ. Res., 1992. **64**(2): p. 120-127.
13. Hermia, J. and Vigneron, S., *Catalytic incineration for odour abatement and VOC destruction*. Catal. Today, 1993. **17**: p. 349-358.
14. Won Park, D., Woo Chun, S., Yeol Jang, J., Sun Kim, H., Chul Woo, H. and Shik Chung, J., *Selective removal of H<sub>2</sub>S from coke oven gas*. Catal. Today, 1998. **44**(1-4): p. 73-79.
15. Shin, M.Y., Park, D.W. and Chung, J.S., *Vanadium-containing catalysts for the selective oxidation of H<sub>2</sub>S to elemental sulfur in the presence of excess water*. Catal. Today, 2000. **63**(2-4): p. 405-411.
16. Hardy, P., Burgess, J.E., Morton, S. and Stuetz, R.M., *Simultaneous activated sludge wastewater treatment and odour control*. Water Sci. Technol., 2001. **44**(9): p. 189-196.
17. Park, S.J., Nam, S.I. and Choi, E.S., *Removal of odor emitted from composting facilities using a porous ceramic biofilter*. Water Sci. Technol., 2001. **44**(9): p. 301-308.
18. Herrmann, J.-M., Disdier, J. and Pichat, P., *Photocatalytic deposition of silver on powder titania: Consequences for the recovery of silver*. J. Catal., 1988. **113**(1): p. 72-81.
19. Fox, M.A. and Dulay, M.T., *Heterogeneous photocatalysis*. Chem. Rev., 1993. **93**(1): p. 341-357.
20. Linsebigler, A.L., Guangquan, L. and Yates, J.T.J., *Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results*. Chem. Rev., 1995. **95**: p. 735-758.
21. Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W. and Bahnemann, D.W., *Environmental*

- applications of semiconductor photocatalysis*. Chem. Rev., 1995. **95**(1): p. 69-96.
22. Cao, L., Huang, A., Spiess, F.J. and Suib, S.L., *Gas-phase oxidation of 1-butene using nanoscale TiO<sub>2</sub> photocatalysts*. J. Catal., 1999. **188**:1: p. 48-57.
  23. Pichat, P., Herrmann, J.-M., Disdier, J. and Mozzanega, M.-N., *Photocatalytic oxidation of propene over various oxides at 320 K. Selectivity*. J. Phys. Chem., 1979. **83**(24): p. 3122-3126.
  24. Ohtani, B., Ogawa, Y. and Nishimoto, S.i., *Photocatalytic Activity of Amorphous-Anatase Mixture of Titanium(IV) Oxide Particles Suspended in Aqueous Solutions*. J. Phys. Chem. B, 1997. **101**(19): p. 3746-3752.
  25. Benmami, M., Chhor, K. and Kanaev, A.V., *Supported nanometric titanium oxide sols as a new efficient photocatalyst*. J. Phys. Chem. B, 2005. **109**(42): p. 19766-19771.
  26. Swamy, V., Gale, J.D. and Dubrovinsky, L.S., *Atomistic simulation of the crystal structures and bulk moduli of TiO<sub>2</sub> polymorphs*. J. Phys. Chem. Solids, 2001. **62**(5): p. 887-895.
  27. Watanabe, T., Nakajima, A., Wang, R., Minabe, M., Koizumi, S., Fujishima, A. and Hashimoto, K., *Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass*. Thin Solid Films, 1999. **351**(1-2): p. 260-263.
  28. Zhao, J. and Yang, X., *Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review*. Building and Environment, 2003. **38**(5): p. 645-654.
  29. Kato, K., Torii, Y., Taoda, H., Kato, T., Butsugan, Y. and Niihara, K., *TiO<sub>2</sub> coating photocatalysts with nanostructure and preferred orientation showing excellent activity for decomposition of aqueous acetic acid*. J. Mater. Sci. Lett., 1996. **15**: p. 913-915.
  30. Bickley, R.I., González-Carreño, T., Less, J.S., Palmisano, L. and Tilley, R.J.D., *A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts*. J. Solid State Chem., 1991. **92**: p. 178-190.
  31. Gerischer, H. and Heller, A., *Photocatalytic oxidation of organic molecules at TiO<sub>2</sub> particles by sunlight in aerated water*. J. Electrochem. Soc., 1992. **139**(1): p. 113-118.
  32. Turchi, C.S. and Ollis, D.F., *Mixed reactant photocatalysis: Intermediates and mutual rate inhibition*. J. Catal., 1989. **119**: p. 483-496.
  33. Ollis, D.F., Pelizzetti, E. and Serpone, N., *Photocatalyzed destruction of water contaminants*. Environ. Sci. Technol., 1991. **25**(9): p. 1522-1529.
  34. Park, D.R., Zhang, J., Ikeue, K., Yamashita, H. and Anpo, M., *Photocatalytic oxidation of ethylene to CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O on ultrafine powdered TiO<sub>2</sub> photocatalysts in the presence of O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O*. J. Catal., 1999. **185**:1: p. 114-119.
  35. Pichat, P., Disdier, J., Hoang-Van, C., Mas, D., Goutailler, G. and Gaysse, C., *Purification / deodorization of indoor air and gaseous effluents by TiO<sub>2</sub> photocatalysis*. Catal. Today, 2000. **63**: p. 363-369.
  36. Vorontsov, A.V., Savinov, E.V., Davydov, L. and Smirniotis, P.G., *Photocatalytic destruction of gaseous diethyl sulfide over TiO<sub>2</sub>*. Appl. Catal. B, 2001. **32**(1-2): p. 11-24.
  37. Malato, S., Blanco, J., Richter, C., Braun, B. and Maldonado, M.I., *Enhancement of the rate of solar photocatalytic mineralization of organic pollutants by inorganic oxidizing species*. Applied Catalysis B.Environmental, 1998. **17**:4: p. 349-359.
  38. Minero, C., Pelizzetti, E., Malato, S. and Blanco, J., *Large solar plant photocatalytic water decontamination: Degradation of atrazine*. Solar Energy, 1996. **56**(5): p. 411-419.
  39. Cermenati, L., Pichat, P., Guillard, C. and Albin, A., *Probing the TiO<sub>2</sub> photocatalytic mechanisms in water purification by use of quinoline, photo-fenton generated OH radicals and superoxide dismutase*. J. Phys. Chem. B, 1997. **101**(14): p. 2650-2658.

40. Benoit-Marquie, F., Wilkenhoner, U., Simon, V., Braun, A.M., Oliveros, E. and Maurette, M.-T., *VOC photodegradation at the gas-solid interface of a TiO<sub>2</sub> photocatalyst: Part I: 1-butanol and 1-butylamine*. J. Photochem. Photobiol. A, 2000. **132**(3): p. 225-232.
41. Carey, J.H., Lawrence, J. and Tosine, H.M., *Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions*. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 1976. **16**(6): p. 697-701.
42. Frank, S.N. and Bard, A.J., *Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at TiO<sub>2</sub> powder*. J. Am. Chem. Soc., 1977. **99**(1): p. 303-304.
43. Ibusuki, T. and Takeuchi, K., *Toluene oxidation on UV - irradiated titanium dioxide with and without O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>O at ambient temperature*. Atmos. Environ., 1986. **20** (9): p. 1711-1715.
44. Blake, D.M., *Bibliography of work on the photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air*. 1994, NREL: United States. p. Size: 76 p.
45. Blake, D.M., *Bibliography of work on the heterogeneous photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air: Update Number 1 to June, 1995*. 1995, National Renewable Energy Lab., Golden, CO (United States).
46. Blake, D.M., *Bibliography of work on the heterogeneous photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air, Update Number 2 to October 1996*. 1997, National Renewable Energy Lab., Golden, CO (United States).
47. Blake, D.M., *Bibliography of work on the heterogeneous photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air. Update number 3*, N.R.E. Laboratory, Editor. 1999.
48. Blake, D.M., *Bibliography of work on the heterogeneous photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air: Update Number 4*. 2003, National Renewable Energy Lab., Golden, CO (United States).
49. Alfano, O.M., Romero, R.L. and Cassano, A.E., *Radiation field modelling in photoreactors - II. Heterogeneous media*. Chem. Eng. Sci., 1986. **41**:5: p. 1137-1153.
50. Cassano, A.E., Martín, C.A., Brandi, R.J. and Alfano, O.M., *Photoreactor analysis and design: Fundamentals and applications*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1995. **34**(7): p. 2155-2201.
51. Imoberdorf, G.E., Cassano, A.E., Irazoqui, H.A. and Alfano, O.M., *Optimal design and modeling of annular photocatalytic wall reactors*. Catal. Today, 2007. **129**(1-2): p. 118-126.
52. Imoberdorf, G.E., Irazoqui, H.A., Alfano, O.M. and Cassano, A.E., *Scaling-up from first principles of a photocatalytic reactor for air pollution remediation*. Chem. Eng. Sci., 2007. **62**(3): p. 793-804.
53. Bahnemann, D., *Photocatalytic water treatment: solar energy applications*. Solar Energy, 2004. **77**(5): p. 445-459.
54. Alberici, R.M., Canela, M.C., Eberlin, M.N. and Jardim, W.F., *Catalyst deactivation in the gas phase destruction of nitrogen-containing organic compounds using TiO<sub>2</sub>/UV-VIS*. Applied Catalysis B.Environmental, 2001. **30**(3-4): p. 389-397.
55. Vincent, G., Queffeuilou, A., Marquaire, P.M. and Zahraa, O., *Remediation of olfactory pollution by photocatalytic degradation process: Study of methyl ethyl ketone (MEK)*. J. Photochem. Photobiol. A, 2007. **191**(1): p. 42-50.
56. Obee, T.N. and Brown, R.T., *TiO<sub>2</sub> Photocatalysis for indoor air applications: effects of humidity and trace contaminant levels on the oxidations rates of formaldehyde, toluene, and 1,3-butadiene*. Environ.Sci.Technol., 1995. **29**: p. 1223-1231.
57. Cao, L., Gao, Z., Suib, S.L., Obee, T.N., Hay, S.O. and Freihaut, J.D., *Photocatalytic Oxidation of Toluene on Nanoscale TiO<sub>2</sub> Catalysts: Studies of Deactivation and Regeneration*. J. Catal., 2000. **196**(2): p. 253-261.

58. Maira, A.J., Yeung, K.L., Soria, J., Coronado, J.M., Belver, C., Lee, C.Y. and Augugliaro, V., *Gas-phase photo-oxidation of toluene using nanometer-size TiO<sub>2</sub> catalysts*. Applied Catalysis B.Environmental, 2001. **29**: p. 327-336.
59. Hu, X., Hu, C. and Qu, J., *Photocatalytic decomposition of acetaldehyde and Escherichia coli using NiO/SrBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> under visible light irradiation*. Appl. Catal. B, 2006. **69**(1-2): p. 17-23.
60. Sauer, M.L. and Ollis, D.F., *Photocatalyzed oxidation of ethanol and acetaldehyde in humidified air*. J. Catal., 1996. **158**: p. 570-582.
61. Demeestere, K., Dewulf, J. and Van Langenhove, H., *Heterogeneous photocatalysis as an advanced oxidation process for the abatement of chlorinated, monocyclic aromatic and sulfurous volatile organic compounds in air: State of the art*. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol., 2007. **37**(6): p. 489-538.
62. Anpo, M., Ichihashi, Y., Tamada, Y., Yamashita, H. and Yoshinari, T., *Photocatalytic decomposition of NO<sub>x</sub> under visible light irradiation on the metal ion-implanted TiO<sub>2</sub> photocatalyst*, in *Photo-and electrocatalysis*. 1997. p. 481.
63. Takeuchi, H., *Cleaning of the air environment using light energy*. NIRE Nyusu (National Institute for Resorce and Environment), 1995. **5:8**: p. 1-6.
64. Murata, Y., *Technology for air purification on photocatalytic titanium oxide*. J. Soc. Inorg. Mater., Jpn., 2000. **7:284**: p. 50-56.
65. Yumoto, H., Inoue, T., Li, S.J., Sako, T. and Nishiyama, K., *Application of ITO films to photocatalysis*. Thin Solid Films, 1999. **345:1**: p. 38-41.
66. Mills, A., Crow, M., Wang, J., Parkin, I.P. and Boscher, N., *Photocatalytic Oxidation of Deposited Sulfur and Gaseous Sulfur Dioxide by TiO<sub>2</sub> Films*. J. Phys. Chem. C, 2007.
67. Suzuki, K., *Photocatalytic air purification on TiO<sub>2</sub> coated honeycomb support*, in *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, D.F.Ollis and H.Al-Ekabi, Editors. 1993, Elsevier Science Publishers B.V. p. 421-434.
68. Canela, M.C., Alberici, R.M. and Jardim, W.F., *Gas-phase destruction of H<sub>2</sub>S using TiO<sub>2</sub>/UV-VIS*. J. Photochem. Photobiol. A, 1998. **112**: p. 73-80.
69. Kataoka, S., Lee, E., Tejedor-Tejedor, M.I. and Anderson, M.A., *Photocatalytic degradation of hydrogen sulfide and in situ FT-IR analysis of reaction products on surface of TiO<sub>2</sub>*. Appl. Catal. B, 2005. **61**(1-2): p. 159-163.
70. Wang, D., Noguchi, H., Kako, T. and Ye, J., *Photocatalytic activity of silver-loaded or unloaded titanium dioxide coating in the removal of hydrogen sulfide*. Res. Chem. Intermed., 2005. **31**(4-6 SPEC. ISS.): p. 441-448.
71. Kato, S., Hirano, Y., Iwata, M., Sano, T., Takeuchi, K. and Matsuzawa, S., *Photocatalytic degradation of gaseous sulfur compounds by silver-deposited titanium dioxide*. Appl. Catal. B, 2005. **57**(2): p. 109-115.
72. Kako, T., Irie, H. and Hashimoto, K., *Prevention against catalytic poisoning by H<sub>2</sub>S utilizing TiO<sub>2</sub> photocatalyst*. J. Photochem. Photobiol. A, 2005. **171**(2): p. 131-135.
73. Cassar, L., *Photocatalysis of cementitious materials: Clean buildings and clean air*. MRS Bulletin, 2004. **29**(5): p. 328-331.
74. Fujishima, A. and Zhang, X., *Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches*. C. R. Chim., 2006. **9**(5-6): p. 750-760.
75. Sakai, N., Fujishima, A., Watanabe, T. and Hashimoto, K., *Quantitative evaluation of the photoinduced hydrophilic conversion properties of TiO<sub>2</sub> thin film surfaces by the reciprocal of contact angle*. J. Phys. Chem. B, 2003. **107**(4): p. 1028-1035.
76. Wang, R., Hashimoto, K., Fujishima, A., Chikuni, M., Kojima, E., Kitamura, A., Shimohigoshi, M. and Watanabe, T., *Light-induced amphiphilic surfaces [4]*. Nature, 1997. **388**(6641): p. 431-432.
77. Cho, S. and Choi, W., *Solid-phase photocatalytic degradation of PVC-TiO<sub>2</sub> polymer composites*. J. Photochem. Photobiol. A, 2001. **143**(2-3): p. 221-228.

78. Zhao, X.u., Li, Z., Chen, Y., Shi, L. and Zhu, Y., *Solid-phase photocatalytic degradation of polyethylene plastic under UV and solar light irradiation*. J. Mol. Catal. A: Chem., 2007. **268**(1-2): p. 101-106.
79. Maneerat, C., Hayata, Y., Egashira, N., Sakamoto, K., Hamai, Z. and Kuroyanagi, M., *Photocatalytic reaction of TiO<sub>2</sub> to decompose ethylene in fruit and vegetable storage*. Transactions of the American Society of Agricultural Engineers, 2003. **46**(3): p. 725-730.
80. Matsunaga, T., Tomoda, R., Nakajima, T. and Wake, H., *Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders*. FEMS Microbiol. Lett., 1985. **29**(1-2): p. 211-214.
81. Blake, D.M., Maness, P.-C., Huang, Z., Wolfrum, E.J., Huang, J. and Jacoby, W.A., *Application of the photocatalytic chemistry of titanium dioxide to disinfection and the killing of cancer cells*. Sep. Purif. Methods, 1999. **28**(1): p. 1-50.
82. Jacoby, W.A., Maness, P.C., Wolfrum, E.J. and Blake, D.M., *Mineralization of bacterial cell mass on a photocatalytic surface in air*. Environmental Science & Technology, 1998. **32**:17: p. 2650-2654.
83. Vohra, A., Goswami, D.Y., Deshpande, D.A. and Block, S.S., *Enhanced photocatalytic disinfection of indoor air*. Appl. Catal. B, 2006. **64**(1-2): p. 57-65.
84. Sichel, C., de Cara, M., Tello, J., Blanco, J. and Fernandez-Ibanez, P., *Solar photocatalytic disinfection of agricultural pathogenic fungi: Fusarium species*. Appl. Catal. B, 2007. **74**(1-2): p. 152-160.
85. Maness, P.C., Smolinski, S., Blake, D.M., Huang, Z., Wolfrum, E.J. and Jacoby, W.A., *Bactericidal activity of photocatalytic TiO<sub>2</sub> reaction: Toward an understanding of its killing mechanism*. Appl. Environ. Microbiol., 1999. **65**(9): p. 4094-4098.
86. Benabbou, A.K., Derriche, Z., Felix, C., Lejeune, P. and Guillard, C., *Photocatalytic inactivation of Escherichia coli: Effect of concentration of TiO<sub>2</sub> and microorganism, nature, and intensity of UV irradiation*. Appl. Catal. B, 2007. **76**(3-4): p. 257-263.
87. Rincon, A.G. and Pulgarin, C., *Photocatalytic inactivation of E. coli: effect of (continuous-intermittent) light intensity and of (suspended-fixed) TiO<sub>2</sub> concentration*. Appl. Catal. B, 2003. **44**(3): p. 263-284.
88. Rincon, A.G. and Pulgarin, C., *Field solar E. coli inactivation in the absence and presence of TiO<sub>2</sub>: is UV solar dose an appropriate parameter for standardization of water solar disinfection?* Solar Energy, 2004. **77**(5): p. 635-648.
89. Rincon, A.G. and Pulgarin, C., *Use of coaxial photocatalytic reactor (CAPHORE) in the TiO<sub>2</sub> photo-assisted treatment of mixed E. coli and Bacillus sp. and bacterial community present in wastewater*. Catal. Today, 2005. **101**(3-4): p. 331-344.
90. Rincon, A.G. and Pulgarin, C., *Comparative evaluation of Fe<sup>3+</sup> and TiO<sub>2</sub> photoassisted processes in solar photocatalytic disinfection of water*. Appl. Catal. B, 2006. **63**(3-4): p. 222-231.
91. Kikuchi, Y., Sunada, K., Iyoda, T., Hashimoto, K. and Fujishima, A., *Photocatalytic bactericidal effect of TiO<sub>2</sub> thin films: Dynamic view of the active oxygen species responsible for the effect*. J. Photochem. Photobiol. A, 1997. **106**(1-3): p. 51-56.
92. Cai, R., Kubota, Y., Shuin, T., Sakai, H., Hashimoto, K. and Fujishima, A., *Induction of cytotoxicity by photoexcited TiO<sub>2</sub> particles*. Cancer Res., 1992. **52**(8): p. 2346-2348.
93. Higarashi, M.M. and Jardim, W.F., *Remediation of pesticide contaminated soil using TiO<sub>2</sub> mediated by solar light*. Catal. Today, 2002. **76**(2-4): p. 201-207.
94. Yamazaki-Nishida, S., Read, H.W., Nagano, J.K., Jarosch, T.R., Ederer, H.J., Cervera-March, S. and Anderson, M.A., *Gas Phase Photocatalytic degradation on TiO<sub>2</sub> pellets of volatile chlorinated organic compounds from a soil vapor extraction well*. Journal of Soil Contamination, 1994. **3**(4).
95. Serpone, N., Borgarello, E., Harris, R., Cahill, P., Borgarello, M. and Pelizzetti, E.,

- Photocatalysis over TiO<sub>2</sub> supported on a glass substrate*. Solar Energy Materials, 1986. **14**(2): p. 121-127.
96. Prairie, M.R., Evans, L.R., Stange, B.M. and Martinez, S.L., *An investigation of TiO<sub>2</sub> photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and organic chemicals*. Environ. Sci. Technol., 1993. **27**(9): p. 1776-1782.
  97. Herrmann, J.-M., Guillard, C. and Pichat, P., *Heterogeneous photocatalysis : an emerging technology for water treatment*. Catal. Today, 1993. **17**(1-2): p. 7-20.
  98. Munoz, I., Rieradevall, J., Torrades, F., Peral, J. and Domenech, X., *Environmental assessment of different solar driven advanced oxidation processes*. Solar Energy, 2005. **79**(4): p. 369-375.
  99. Herrmann, J.-M., *Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*. Catal. Today, 1999. **53**(1): p. 115-129.
  100. ISO22197-1:2007, *Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) -- Test method for air-purification performance of semiconducting photocatalytic materials -- Part 1: Removal of nitric oxide*.
  101. Robert, D., *Photosensitization of TiO<sub>2</sub> by MxOy and MxSy nanoparticles for heterogeneous photocatalysis applications*. Catal. Today, 2007. **122**(1-2): p. 20-26.
  102. Anpo, M. and Takeuchi, M., *The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation*. J. Catal., 2003. **216**(1-2): p. 505-516.
  103. Keller, N., Barraud, E., Bosc, F., Edwards, D. and Keller, V., *On the modification of photocatalysts for improving visible light and UV degradation of gas-phase toluene over TiO<sub>2</sub>*. Appl. Catal. B, 2007. **70**(1-4): p. 423-430.
  104. Hara, M., Hitoki, G., Takata, T., Kondo, J.N., Kobayashi, H. and Domen, K., *TaON and Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> as new visible light driven photocatalysts*. Catal. Today, 2003. **78**(1-4): p. 555-560.
  105. Sczechowski, J.G., Koval, C.A. and Noble, R.D., *Evidence of critical illumination and dark recovery times for increasing the photoefficiency of aqueous heterogeneous photocatalysis*. J. Photochem. Photobiol. A, 1993. **74**(2-3): p. 273-278.
  106. Buechler, K.J., Nam, C.H., Zawistowski, T.M., Noble, R.D. and Koval, C.A., *Design and evaluation of a novel-controlled periodic illumination reactor to study photocatalysis*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1999. **38**:4: p. 1258-1263.
  107. Upadhyaya, S. and Ollis, D.F., *Simple photocatalysis model for photoefficiency enhancement via controlled, periodic illumination*. J. Phys. Chem. B, 1997. **101**(14): p. 2625-2631.
  108. Yu, J., Yu, J.C., Leung, M.K.P., Ho, W., Cheng, B., Zhao, X. and Zhao, J., *Effects of acidic and basic hydrolysis catalysts on the photocatalytic activity and microstructures of bimodal mesoporous titania*. J. Catal., 2003. **217**(1): p. 69-78.
  109. Monticone, S., Tufeu, R., Kanaev, A.V., Scolan, E. and Sanchez, C., *Quantum size effect in TiO<sub>2</sub> nanoparticles: does it exist?* Appl. Surf. Sci., 2000. **162-163**: p. 565-570.
  110. Serpone, N., Lawless, D. and Khairutdinov, R., *Size effects on the photophysical properties of colloidal anatase TiO<sub>2</sub> particles: Size quantization or direct transitions in this indirect semiconductor?* J. Phys. Chem., 1995. **99**(45): p. 16646-16654.
  111. Anpo, M., Shima, T., Kodama, S. and Kubokawa, Y., *Photocatalytic hydrogenation of propyne with water on small-particle titania: size quantization effects and reaction intermediates* J. Phys. Chem., 1987. **91**(16): p. 4305 - 4310.
  112. Gerischer, H. and Heller, A., *The role of oxygen in photooxidation of organic molecules on semiconductor particles*. J.Phys.Chem., 1991. **95**: p. 5261-5267.
  113. Piera, E., Tejedor-Tejedor, M.I., Zorn, M.E. and Anderson, M.A., *Relationship*

- concerning the nature and concentration of Fe(III) species on the surface of TiO<sub>2</sub> particles and photocatalytic activity of the catalyst. *Appl. Catal. B*, 2003. **46**(4): p. 671-685.
114. Choi, W., Termin, A. and Hoffmann, M.R., *The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO<sub>2</sub>: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics*. *J. Phys. Chem.*, 1994. **98**(51): p. 13669-13679.
  115. Liu, S.X., Qu, Z.P., Han, X.W. and Sun, C.L., *A mechanism for enhanced photocatalytic activity of silver-loaded titanium dioxide*. *Catal. Today*, 2004. **93-95**: p. 877-884.
  116. Avila, P., Bahamonde, A., Blanco, J., Sánchez, B., Cardona, A.I. and Romero, M., *Gas-phase photo-assisted mineralization of volatile organic compounds by monolithic titania catalysts*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998. **17**: p. 75-88.
  117. Lee, S.K. and Mills, A., *Platinum and Palladium in Semiconductor Photocatalytic Systems*. *Platinum Metals Review*, 2003. **47**: p. 61-72(12).
  118. Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K. and Taga, Y., *Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides*. *Science*, 2001. **293**(5528): p. 269-271.
  119. Umebayashi, T., Yamaki, T., Itoh, H. and Asai, K., *Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping*. *Appl. Phys. Lett.*, 2002. **81**(3): p. 454-456.
  120. Ohno, T., Mitsui, T. and Matsumura, M., *Photocatalytic activity of S-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst under visible light*. *Chem. Lett.*, 2003. **32**(4): p. 364-365.
  121. Irie, H., Watanabe, Y. and Hashimoto, K., *Carbon-doped Anatase TiO<sub>2</sub> Powders as a Visible-light Sensitive Photocatalyst*. *Chem. Lett.*, 2003. **32**(8): p. 772-773.
  122. Lin, L., Lin, W., Xie, J.L., Zhu, Y.X., Zhao, B.Y. and Xie, Y.C., *Photocatalytic properties of phosphor-doped titania nanoparticles*. *Appl. Catal. B*, 2007. **75**(1-2): p. 52-58.
  123. Xu, J.-H., Li, J., Dai, W.-L., Cao, Y., Li, H. and Fan, K., *Simple fabrication of twist-like helix N,S-codoped titania photocatalyst with visible-light response*. *Appl. Catal. B*, 2008. **79**(1): p. 72-80.
  124. So, W.-W., Kim, K.-J. and Moon, S.-J., *Photo-production of hydrogen over the CdS-TiO<sub>2</sub> nano-composite particulate films treated with TiCl<sub>4</sub>*. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2004. **29**(3): p. 229-234.
  125. Fresno, F., Guillard, C., Coronado, J.M., Chovelon, J.M., Tudela, D., Soria, J. and Herrmann, J.M., *Photocatalytic degradation of a sulfonylurea herbicide over pure and tin-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts*. *J. Photochem. Photobiol. A*, 2005. **173**(1): p. 13-20.
  126. Hernández-Alonso, M.D., Tejedor-Tejedor, I., Coronado, J.M., Soria, J. and Anderson, M.A., *Sol-gel preparation of TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> thin films supported on glass rings: Influence of phase composition on photocatalytic activity*. *Thin Solid Films*, 2006. **502**(1-2): p. 125-131.
  127. Mele, G., Garcia-Lopez, E., Palmisano, L., Dyrda, G. and Słota, R., *Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol in aqueous suspension by using polycrystalline TiO<sub>2</sub> impregnated with lanthanide double-decker phthalocyanine complexes*. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007. **111**(17): p. 6581-6588.
  128. Mele, G., Sole, R.D., Vasapollo, G., Marci, G., García-López, E., Palmisano, L., Coronado, J.M., Hernández-Alonso, M.D., Malitesta, C. and Guascito, M.R., *TRMC, XPS, and EPR characterizations of polycrystalline TiO<sub>2</sub> porphyrin impregnated powders and their catalytic activity for 4-nitrophenol photodegradation in aqueous suspension*. *J. Phys. Chem. B*, 2005. **109**(25): p. 12347-12352.
  129. Alberius, P.C.A., Frindell, K.L., Hayward, R.C., Kramer, E.J., Stucky, G.D. and Chmelka, B.F., *General predictive syntheses of cubic, hexagonal, and lamellar silica and titania mesostructured thin films*. *Chem. Mater.*, 2002. **14**(8): p. 3284-3294.

130. Augugliaro, V., Litter, M., Palmisano, L. and Soria, J., *The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance*. J. Photochem. Photobiol. C, 2006. **7**(4): p. 127-144.
131. Tryk, D.A., Fujishima, A. and Honda, K., *Recent topics in photoelectrochemistry: achievements and future prospects*. Electrochim. Acta, 2000. **45**(15-16): p. 2363-2376.
132. Reddy, E.P., Davydov, L. and Smirniotis, P., *TiO<sub>2</sub>-loaded zeolites and mesoporous materials in the sonophotocatalytic decomposition of aqueous organic pollutants: the role of the support*. Appl. Catal. B, 2003. **42**(1): p. 1-11.
133. Berberidou, C., Poullos, I., Xekoukoulotakis, N.P. and Mantzavinos, D., *Sonolytic, photocatalytic and sonophotocatalytic degradation of malachite green in aqueous solutions*. Appl. Catal. B, 2007. **74**(1-2): p. 63-72.
134. Malato, S., Blanco, J., Maldonado, M.I., Oller, I., Gernjak, W. and Perez-Estrada, L., *Coupling solar photo-Fenton and biotreatment at industrial scale: Main results of a demonstration plant*. J. Hazard. Mater., 2007. **146**(3): p. 440-446.
135. Azrague, K., Aimar, P., Benoit-Marquie, F. and Maurette, M.T., *A new combination of a membrane and a photocatalytic reactor for the depollution of turbid water*. Appl. Catal. B, 2007. **72**(3-4): p. 197-204.
136. Molinari, R., Palmisano, L., Drioli, E. and Schiavello, M., *Studies on various reactor configurations for coupling photocatalysis and membrane processes in water purification*. J. Membr. Sci., 2002. **206**(1-2): p. 399-415.
137. Raupp, G.B. and Junio, C.T., *Photocatalytic oxidation of oxygenated air toxics*. Appl. Surf. Sci., 1993. **72**(4): p. 321-327.
138. Hossain, M. and Raupp, G.B., *Polychromatic radiation field model for a honeycomb monolith photocatalytic reactor*. Chem. Eng. Sci., 1999. **54**(15-16): p. 3027-3034.
139. Ohko, Y., Fujishima, A. and Hashimoto, K., *Kinetic Analysis of the Photocatalytic Degradation of Gas-Phase 2-Propanol under Mass Transport-Limited Conditions with a TiO<sub>2</sub> Film Photocatalyst*. J. Phys. Chem. B, 1998. **102**(10): p. 1724-1729.
140. Mehos, M., Pacheco, J. and Link, H., *Measurement and analysis of near ultraviolet solar radiation*. 1992, NREL.
141. Bird, R.E., Hulstrom, R.L. and Lewis, L.J., *Terrestrial solar spectral data sets*. Solar Energy, 1983. **30**(6): p. 563-573.
142. Sauer, M.L. and Ollis, D.F., *Acetone oxidation in a photocatalytic monolith reactor*. J. Catal., 1994. **149**: p. 81-91.
143. Nimlos, M.R., Wolfrum, E.J., Brewer, M.L., Fennell, J.A. and Bintner, G., *Gas-phase heterogeneous photocatalytic oxidation of ethanol: pathways and kinetic modeling*. Environ.Sci.Technol., 1996. **30**: p. 3102-3110.
144. Dibble, L.A. and Raupp, G.B., *Fluidized-bed photocatalytic oxidation of trichloroethylene in contaminated airstreams*. Environ. Sci. Technol., 1992. **26**(3): p. 492-495.
145. Chen, H.-W., Ku, Y. and Irawan, A., *Photodecomposition of o-cresol by UV-LED/TiO<sub>2</sub> process with controlled periodic illumination*. Chemosphere, 2007. **69**(2): p. 184-190.
146. Fernández-Ibáñez, P., Blanco, J., Malato, S. and Nieves, F.J., *Application of the colloidal stability of TiO<sub>2</sub> particles for recovery and reuse in solar photocatalysis*. Water Res., 2003. **37**(13): p. 3180-3188.
147. Chen, F. and Zhao, J., *Preparation and photocatalytic properties of a novel kind of loaded photocatalyst of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Catal. Lett., 1999. **58**(4): p. 245-247.
148. Ollis, D.F., *Integrating photocatalysis and membrane technologies for water treatment*. Ann. N. Y. Acad. Sci., 2003. **984**: p. 65-84.
149. Molinari, R., Mungari, M., Drioli, E., Di Paola, A., Loddo, V., Palmisano, L. and

- Schiavello, M., *Study on a photocatalytic membrane reactor for water purification*. Catal. Today, 2000. **55**(1-2): p. 71-78.
150. Sabate, J., Anderson, M.A., Aguado, M.A., Gimenez, J., Cervera-March, S. and Hill, C.G., *Comparison of TiO<sub>2</sub> powder suspensions and TiO<sub>2</sub> ceramic membranes supported on glass as photocatalytic systems in the reduction of chromium(VI)*. J. Mol. Catal., 1992. **71**(1): p. 57-68.
151. Pozzo, R.L., Baltanás, M.A. and Cassano, A.E., *Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: state of the art*. Catal. Today, 1997. **39**: p. 219-231.
152. Dagan, G. and Tomkiewicz, M., *Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> aerogels for use as photocatalysts*. J. Non-Cryst. Solids, 1994. **175**(2-3): p. 294-302.
153. Yamazaki-Nishida, S., Nagano, J.K., Phillips, L.A., Cervera-March, S. and Anderson, M.A., *Photocatalytic degradation of trichloroethylene in the gas phase using titanium dioxide pellets*. J.Photochem.Photobiol.A: Chem., 1993. **70**: p. 95-99.
154. Candal, R.J., Zeltner, W.A. and Anderson, M.A., *Titanium-supported titania photoelectrodes made by sol-gel processes*. Journal of Environmental Engineering, 1999. **October 1999**: p. 906-912.
155. Twesme, T.M., Tompkins, D.T., Anderson, M.A. and Root, T.W., *Photocatalytic oxidation of low molecular weight alkanes: Observations with ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> supported thin films*. Appl. Catal. B, 2006. **64**(3-4): p. 153-160.
156. Ray, A.K., *A new photocatalytic reactor for destruction of toxic water pollutants by advanced oxidation process*. Catal. Today, 1998. **44**(1-4): p. 357-368.
157. Ching, W.H., Leung, M. and Leung, D.Y.C., *Solar photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde by sol-gel TiO<sub>2</sub> thin film for enhancement of indoor air quality*. Solar Energy, 2004. **77**(2): p. 129-135.
158. Chang, C.P., Chen, J.N., Lu, M.C. and Yang, H.Y., *Photocatalytic oxidation of gaseous DMF using thin film TiO<sub>2</sub> photocatalyst*. Chemosphere, 2005. **58**(8): p. 1071-1078.
159. Leung, M.K.H., Tang, S.M., Lam, R.C.W., Leung, D.Y.C., Yam, W.C., Ng, S.P. and Vrijmoed, L.L.P., *Parallel-plate solar photocatalytic reactor for air purification: Semi-empirical correlation, modeling, and optimization*. Solar Energy, 2006. **80**(8): p. 949-955.
160. Imoberdorf, G.E., Irazoqui, H.A., Cassano, A.E. and Alfano, O.M., *Photocatalytic degradation of tetrachloroethylene in gas phase on TiO<sub>2</sub> films: a kinetic study*. Ind. Eng. Chem. Res., 2005. **44**(16): p. 6075-6085.
161. Bideau, M., Claudel, B., Dubien, C., Faure, L. and Kazouan, H., *On the immobilization of titanium dioxide in the photocatalytic oxidation of spent waters*. J. Photochem. Photobiol. A, 1995. **91**: p. 137-144.
162. Matthews, R.W., *Solar-electric water purification using photocatalytic oxidation with TiO<sub>2</sub> as a stationary phase*. Solar Energy Materials, 1987. **38** (6): p. 405-413.
163. Fernandez, A., Lassaletta, G., Jimenez, V.M., Justo, A., Gonzalez-Elipe, A.R., Herrmann, J.-M., Tahiri, H. and Ait-Ichou, Y., *Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification*. Appl. Catal. B, 1995. **7**(1-2): p. 49-63.
164. Wang, W.-Y. and Ku, Y., *Photocatalytic degradation of Reactive Red 22 in aqueous solution by UV-LED radiation*. Water Res., 2006. **40**(12): p. 2249-2258.
165. Haarstrick, A., Kut, O.M. and Heinzle, E., *TiO<sub>2</sub>-assisted degradation of environmentally relevant organic compounds in wastewater using a novel fluidized bed photoreactor*. Environ.Sci.Technol., 1996. **30**: p. 817-824.
166. Pozzo, R.L., Giombi, J.L., Baltan s, M.A. and Cassano, A.E., *The performance in a fluidized bed reactor of photocatalysts immobilized onto inert supports*. Catal. Today,

2000. **62**: p. 175-187.
167. Peill, N.J. and Hoffmann, M.R., *Development and optimization of a TiO<sub>2</sub> - coated fiber-optic cable reactor: photocatalytic degradation of 4-chlorophenol*. Environ.Sci.Technol., 1995. **29**: p. 2974-2981.
  168. Tada, H. and Honda, H., *Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Film Coated on Internal Lightguide*. J. Electrochem. Soc., 1995. **142**(10): p. 3438-3443.
  169. Mariscal, R., Palacios, J.M., Galan-Fereres, M. and Fierro, J.L.G., *Incorporation of titania into preshaped silica monolith structures*. Applied Catalysis A: General, 1994. **116**: p. 205-219.
  170. Zhang, Y., Crittenden, J.C., Hand, D.W. and Perram, D.L., *Destruction of organic compounds in water using supported photocatalysts*. Journal of Solar Energy Engineering, 1996. **118**: p. 123-129.
  171. Crittenden, J.C., Zhang, Y., Hand, D.W., Perram, D.L. and Marchand, E.G., *Solar detoxification of fuel-contaminated groundwater using fixed-bed photocatalysts*. Water Environ. Res., 1996. **68**(3): p. 270-278.
  172. Gao, Y.M., Shen, H.S., Dwight, K. and Wold, A., *Preparation and photocatalytic properties of titanium(IV) oxide films*. Mater. Res. Bull., 1992. **27**(9): p. 1023-1030.
  173. Chen, Y. and Dionysiou, D.D., *TiO<sub>2</sub> photocatalytic films on stainless steel: The role of Degussa P-25 in modified sol-gel methods*. Appl. Catal. B, 2006. **62**(3-4): p. 255-264.
  174. Balasubramanian, G., Dionysiou, D.D., Suidan, M.T., Baudin, I. and Laine, J.-M., *Evaluating the activities of immobilized TiO<sub>2</sub> powder films for the photocatalytic degradation of organic contaminants in water*. Appl. Catal. B, 2004. **47**(2): p. 73-84.
  175. Muradov, N.Z., *Solar detoxification of nitroglycerine-contaminated water using immobilized titania*. Solar Energy, 1994. **52**(3): p. 283-288.
  176. Joo, H., Jeong, H., Jeon, M. and Moon, I., *The use of plastic optical fibers in photocatalysis of trichloroethylene*. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2003. **79**(1): p. 93-101.
  177. Matsuda, A., Matoda, T., Kogure, T., Tadanaga, K., Minami, T. and Tatsumisago, M., *Formation of anatase nanocrystals-precipitated silica coatings on plastic substrates by the sol-gel process with hot water treatment*. J. Sol-Gel Sci. Technol., 2003. **27**(1): p. 61-69.
  178. Marín, J.M., Pichat, P., Navio, J.A., Rios, L.A. and Restrepo, G., *Preparation of TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Films on Polyester Granules for Photocatalytic Applications*. JAOTs, 2007. **10**(2): p. 421-429.
  179. Yang, J.-H., Han, Y.-S. and Choy, J.-H., *TiO<sub>2</sub> thin-films on polymer substrates and their photocatalytic activity*. Thin Solid Films, 2006. **495**(1-2): p. 266-271.
  180. Pichat, P., Vannier, S., Dussaud, J. and Rubis, J.P., *Field solar photocatalytic purification of pesticides-containing rinse waters from tractor cisterns used for grapevine treatment*. Solar Energy, 2004. **77**(5): p. 533-542.
  181. Guillard, C., Disdier, J., Monnet, C., Dussaud, J., Malato, S., Blanco, J., Maldonado, M.I. and Herrmann, J.-M., *Solar efficiency of a new deposited titania photocatalyst: chlorophenol, pesticide and dye removal applications*. Appl. Catal. B, 2003. **46**(2): p. 319-332.
  182. Daoud, W.A. and Xin, J.H., *Nucleation and growth of anatase crystallites on cotton fabrics at low temperatures*. J. Am. Ceram. Soc., 2004. **87**(5): p. 953-955.
  183. Blanco, J., Avila, P., Bahamonde, A., Alvarez, E., Sánchez, B. and Romero, M., *Photocatalytic destruction of toluene and xylene at gas phase on a titania based monolithic catalyst*. Catal. Today, 1996. **29**: p. 437-442.
  184. Sánchez, B., Cardona, A.I., Romero, M., Avila, P. and Bahamonde, A., *Influence of temperature on gas-phase photo-assisted mineralization of TCE using tubular and monolithic catalysts*. Catal. Today, 1999. **54**: p. 369-377.

185. Hossain, M.M., Raupp, G.B., Tempe, A., Hay, S.O. and Obee, T.N., *Three-dimensional developing flow model for photocatalytic monolith reactors*. *AIChE J.*, 1999. **45**:6: p. 1309-1321.
186. Takeda, N., Torimoto, T., Sampath, S., Kuwabata, S. and Yoneyama, H., *Effect of inert supports for titanium dioxide loading on enhancement of photodecomposition rate of gaseous propionaldehyde*. *J. Phys. Chem.*, 1995. **99**(24): p. 9986-9991.
187. Yoneyama, H. and Torimoto, T., *Titanium dioxide/adsorbent hybrid photocatalysis for photodestruction of organic substances of dilute concentrations*. *Catal. Today*, 2000. **58**: p. 133-140.
188. Xu, Y. and Langford, C.H., *Photoactivity of Titanium Dioxide Supported on MCM41, Zeolite X, and Zeolite Y*. *J. Phys. Chem. B*, 1997. **101**(16): p. 3115-3121.
189. Shen, S. and Guo, L., *Hydrothermal synthesis, characterization, and photocatalytic performances of Cr incorporated, and Cr and Ti co-incorporated MCM-41 as visible light photocatalysts for water splitting*. *Catal. Today*, 2007. **129**(3-4): p. 414-420.
190. Sun, B., Reddy, E.P. and Smirniotis, P.G., *TiO<sub>2</sub>-loaded Cr-modified molecular sieves for 4-chlorophenol photodegradation under visible light*. *J. Catal.*, 2006. **237**(2): p. 314-321.
191. Davydov, L., Reddy, E.P., France, P. and Smirniotis, P.G., *Transition-Metal-Substituted Titania-Loaded MCM-41 as Photocatalysts for the Degradation of Aqueous Organics in Visible Light*. *J. Catal.*, 2001. **203**(1): p. 157-167.
192. Herbig, B. and Lobmann, P., *TiO<sub>2</sub> photocatalysts deposited on fiber substrates by liquid phase deposition*. *J. Photochem. Photobiol. A*, 2004. **163**(3): p. 359-365.
193. Carpio, E., Zuniga, P., Ponce, S., Solis, J., Rodriguez, J. and Estrada, W., *Photocatalytic degradation of phenol using TiO<sub>2</sub> nanocrystals supported on activated carbon*. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2005. **228**(1-2): p. 293-298.
194. Irandoust, S. and Andersson, B., *Monolithic catalysts for nonautomobile applications*. *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, 1988. **30**(3): p. 341-392.
195. Langlet, M., Kim, A., Audier, M., Guillard, C. and Herrmann, J.M., *Liquid phase processing and thin film deposition of titania nanocrystallites for photocatalytic applications on thermally sensitive substrates*. *J. Mater. Sci.*, 2003. **38**(19): p. 3945-3953.
196. Ding, X.-z., Zhang, F.-m., Wang, H.-m., Chen, L.-z. and Liu, X.-h., *Reactive ion beam assisted deposition of a titanium dioxide film on a transparent polyester sheet*. *Thin Solid Films*, 2000. **368**(2): p. 257-260.
197. Iketani, K., Sun, R.-D., Toki, M., Hirota, K. and Yamaguchi, O., *Sol-gel-derived TiO<sub>2</sub>/poly(dimethylsiloxane) hybrid films and their photocatalytic activities*. *J. Phys. Chem. Solids*, 2003. **64**(3): p. 507-513.
198. Wallner, G.M. and Lang, R.W., *Aging of polymeric films for transparent insulation wall applications*. *Solar Energy Polymeric Materials for Solar Energy Applications*, 2005. **79**(6): p. 603-611.
199. Hollands, K.G.T., Lynkaran, K., Ford, C. and Platzer, W.J., *Manufacture, solar transmission, and heat transfer characteristics of large-celled honeycomb transparent insulation*. *Solar Energy*, 1992. **49**(5): p. 381-385.
200. Ding, Z., Hu, X., Yue, P.L., Lu, G.Q. and Greenfield, P.F., *Synthesis of anatase TiO<sub>2</sub> supported on porous solids by chemical vapor deposition*. *Catal. Today*, 2001. **68**: p. 173-182.
201. Karches, M., Morstein, M., Rudolf von Rohr, P., Pozzo, R.L., Giombi, J.L. and Baltanas, M.A., *Plasma-CVD-coated glass beads as photocatalyst for water decontamination*. *Catal. Today*, 2002. **72**(3-4): p. 267-279.
202. Ting, C.-C., Chen, S.-Y. and Liu, D.-M., *Structural evolution and optical properties of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by thermal oxidation of sputtered Ti films*. *J. Appl. Phys.*, 2000. **88**(8): p. 4628-4633.

203. Coronado, J.M., Zorn, M.E., Tejedor-Tejedor, I. and Anderson, M.A., *Photocatalytic oxidation of ketones in the gas phase over TiO<sub>2</sub> thin films: a kinetic study on the influence of water vapor*. Appl. Catal. B, 2003. **43**(4): p. 329-344.
204. Zhang, Y., Xiong, G., Yao, N., Yang, W. and Fu, X., *Preparation of titania-based catalysts for formaldehyde photocatalytic oxidation from TiCl<sub>4</sub> by the sol-gel method*. Catal. Today, 2001. **68**: p. 89-95.
205. Reichmann, M.G. and Bell, A.T., *Raman Study of the preparation of SiO<sub>2</sub>-supported TiO<sub>2</sub> from TiCl<sub>4</sub> and HCl*. Langmuir, 1987. **3**: p. 111-116.
206. Brinker, C.J., Frye, G.C., Hurd, A.J. and Ashley, C.S., *Fundamentals of sol-gel dip coating*. Thin Solid Films, 1991. **201**(1): p. 97-108.
207. Sugimoto, T., Zhou, X. and Muramatsu, A., *Synthesis of uniform anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles by gel-sol method: 1. Solution chemistry of Ti(OH)<sub>n</sub>(4-n)<sup>+</sup> complexes*. J. Colloid Interface Sci., 2002. **252**(2): p. 339-346.
208. Anderson, M.A., Gieselmann, M.J. and Xu, Q., *Titania and alumina ceramic membranes*. J. Membr. Sci., 1988. **39**: p. 243-258.
209. Xu, Q. and Anderson, M.A., *Sol-gel route to synthesis of microporous ceramic membranes: preparation and characterization of microporous TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> xerogels*. J. Am. Ceram. Soc., 1994. **77**(7): p. 1939-1945.
210. Xu, Q. and Anderson, M.A., *Synthesis of porosity controlled ceramic membranes*. J. Mater. Res., 1991. **6** (5): p. 1073-1081.
211. Bischoff, B.L. and Anderson, M.A., *Peptization process in the sol-gel preparation of porous anatase (TiO<sub>2</sub>)*. Chem. Mater., 1995. **7**: p. 1772-1778.
212. Chemseddine, A. and Moritz, T., *Nanostructuring titania: Control over nanocrystal structure, size, shape, and organization*. Eur. J. Inorg. Chem., 1999(2): p. 235-245.
213. Burnside, S.D., Shklover, V., Barbe, C., Comte, P., Arendse, F., Brooks, K. and Grätzel, M., *Self-Organization of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles in Thin Films*. Chem. Mater., 1998. **10**(9): p. 2419-2425.
214. Landau, L.D. and Levich, B.G., Acta Physiochim (U.R.S.S.), 1942. **17**: p. 42-54.
215. Strawbridge, I. and James, P.F., *Factors affecting the thickness of sol-gel derived silica coatings prepared by dipping*. J. Non-Cryst. Solids, 1986. **86**(3): p. 381-393.
216. Sakka, S., Kamiya, K., Makita, K. and Yamamoto, Y., *Formation of sheets and coating films from alkoxide solutions*. J. Non-Cryst. Solids, 1984. **63**(1-2): p. 223-235.
217. Brinker, C.J., Hurd, A.J., Schunk, P.R., Frye, G.C. and Ashley, C.S., *Review of sol-gel thin film formation*. J. Non-Cryst. Solids, 1992. **147-148**: p. 424-436.
218. Scherer, G.W., *Theory of Drying*. J. Am. Ceram. Soc., 1990. **73**(1): p. 3-14.
219. Haseloh, S., Sung, Y.C., Mamak, M., Coombs, N., Petrov, S., Chopra, N. and Ozin, G.A., *Towards flexible inorganic "mesomaterials": One-pot low temperature synthesis of mesostructured nanocrystalline titania*. Chemical Communications, 2004. **10**(13): p. 1460-1461.
220. Langlet, M., Kim, A., Audier, M., Guillard, C. and Herrmann, J.M., *Transparent photocatalytic films deposited on polymer substrates from sol-gel processed titania sols*. Thin Solid Films, 2003. **429**(1-2): p. 13-21.
221. Kumar, K.N.P., Keizer, K., Burggraaf, A.J., Okubo, T., Nagamoto, H. and Morooka, S., *Densification of nanostructured titania assisted by a phase transformation*. Nature, 1992. **358**(6381): p. 48-51.
222. Kumar, K.-N.P., Kumar, J. and Keizer, K., *Effect of peptization on densification and phase-transformation behavior of sol-gel-derived nanostructured titania*. J. Am. Ceram. Soc., 1994. **77**(5): p. 1396-1400.
223. Hu, Y. and Yuan, C., *Low-temperature preparation of photocatalytic TiO<sub>2</sub> thin films on polymer substrates by direct deposition from anatase sol*. Journal of Materials Science and Technology, 2006. **22**(2): p. 239-244.

224. Bosc, F., Ayrál, A., Albouy, P.-A. and Guizard, C., *A Simple Route for Low-Temperature Synthesis of Mesoporous and Nanocrystalline Anatase Thin Films*. Chem. Mater., 2003. **15**(12): p. 2463-2468.
225. Kozlov, D.V., Vorontsov, A.V., Smirniotis, P.G. and Savinov, E.N., *Gas-phase photocatalytic oxidation of diethyl sulfide over TiO<sub>2</sub>: kinetic investigations and catalyst deactivation*. Appl. Catal. B, 2003. **42**(1): p. 77-87.
226. Demeestere, K., Dewulf, J., Ohno, T., Salgado, P.H. and Van Langenhove, H., *Visible light mediated photocatalytic degradation of gaseous trichloroethylene and dimethyl sulfide on modified titanium dioxide*. Appl. Catal. B, 2005. **61**(1-2): p. 140-149.
227. Watt, A., Magrini, K., Carlson, L.E., Wolfrum, E.J., Larson, S.A., Roth, C. and Glatzmaier, G.C., *Pilot-Scale Demonstration of an innovative treatment for vapor emissions*. J. Air Waste Manage. Assoc., 1999. **49**: p. 1368-1373.
228. Reichert, M. and Funken, K.H. *Solar photocatalytic destruction as an air pollution control technology*. 1996. Freiburg im Breisgau (Germany): Muenchen (Germany) DGS-Sonnenenergie Verlagsges.
229. Li, Z.F. and Sumathy, K., *Experimental studies on a solar powered air conditioning system with partitioned hot water storage tank*. Solar Energy, 2001. **71**(5): p. 285-297.
230. Lim, T.H. and Kim, S.D., *Trichloroethylene degradation by photocatalysis in annular flow and annulus fluidized bed photoreactors*. Chemosphere, 2004. **54**(3): p. 305-312.
231. Vorontsov, A.V., Savinov, E.E. and Smirniotis, P.G., *Vibrofluidized- and fixed-bed photocatalytic reactors: Case of gaseous acetone photooxidation*. Chem. Eng. Sci., 2000. **55**(21): p. 5089-5098.
232. Nam, W., Kim, J. and Han, G., *Photocatalytic oxidation of methyl orange in a three-phase fluidized bed reactor*. Chemosphere, 2002. **47**(9): p. 1019-1024.
233. Vorontsov, A.V., Savinov, E.N., Lion, C. and Smirniotis, P.G., *TiO<sub>2</sub> reactivation in photocatalytic destruction of gaseous diethyl sulfide in a coil reactor*. Appl. Catal. B, 2003. **44**(1): p. 25-40.
234. Ray, A.K. and Beenackers, A.A.C.M., *Novel swirl-flow reactor for kinetic studies of semiconductor photocatalysis*. AIChE J., 1997. **43**:10: p. 2571-2578.
235. Brandi, R.J., Alfano, O.M. and Cassano, A.E., *Rigorous model and experimental verification of the radiation field in a flat-plate solar collector simulator employed for photocatalytic reactions*. Chem. Eng. Sci., 1999. **54**:13-14: p. 2817-2827.
236. Keshmiri, M., Mohseni, M. and Troczynski, T., *Development of novel TiO<sub>2</sub> sol-gel-derived composite and its photocatalytic activities for trichloroethylene oxidation*. Appl. Catal. B, 2004. **53**(4): p. 209-219.
237. Raupp, G.B., Alexiadis, A., Hossain, M.M. and Changrani, R., *First-principles modeling, scaling laws and design of structured photocatalytic oxidation reactors for air purification*. Catal. Today, 2001. **69**(1-4): p. 41-49.
238. Marinangeli, R.E. and Ollis, D.F., *photoassisted heterogeneous catalysis with optical fibers*. AIChE Journal, 1977. **23** n4: p. 415-426.
239. Choi, W., Ko, J.Y., Park, H. and Chung, J.S., *Investigation on TiO<sub>2</sub>-coated optical fibers for gas-phase photocatalytic oxidation of acetone*. Appl. Catal. B, 2001. **31**(3): p. 209-220.
240. Peill, N.J. and Hoffmann, M.R., *Mathematical model of a photocatalytic fiber-optic cable reactor for heterogeneous photocatalysis*. Environ.Sci.Technol., 1998. **32** n3: p. 398-404.
241. Vorontsov, A.V., Savinov, E.N., Barannik, G.B., Parmon, V.N. and Troitsky, V.N., *Quantitative studies on the heterogeneous gas-phase photooxidation of CO and simple VOCs by air over TiO<sub>2</sub>*. Catal. Today, 1997. **39**:3: p. 207-218.

242. Jacoby, W.A., Blake, D.M., Noble, R.D. and Koval, C.A., *Kinetics of the oxidation of trichloroethylene in air via heterogeneous photocatalysis*. J. Catal., 1995. **157**: p. 87-96.
243. Raupp, G.B., Nico, J.A., Annangi, S. and Changrani, R., *Two-flux radiation-field model for an annular packed-bed photocatalytic oxidation reactor*. AIChE J., 1997. **43**:3: p. 792-801.
244. Wyness, P., Klausner, J.F., Goswami, D.Y. and Schanze, K.S., *Performance of nonconcentrating solar photocatalytic oxidation reactors Part 1: flat-plate configuration*. Journal of Solar Energy Engineering, Transactions of the ASME, 1994. **116**(1): p. 2-7.
245. Well, M.v., Dillert, R.H.G., Bahnemann, D., Benz, V. and Mueller, M.A. *A novel non-concentrating reactor for solar water detoxification*. 1996. San Antonio, TX (United States): New York, NY (United States) American Society of Mechanical Engineers.
246. Wyness, P., Klausner, J.F., Goswami, D.Y. and Schanze, K.S., *Performance of nonconcentrating solar photocatalytic oxidation reactors Part II: shallow pond configuration*. Journal of Solar Energy Engineering, Transactions of the ASME, 1994. **116**(1): p. 8-13.
247. Gimenez, J., Curco, D. and Queral, M.A., *Photocatalytic treatment of phenol and 2,4-dichlorophenol in a solar plant in the way to scaling-up*. Catal. Today, 1999. **54**(2-3): p. 229-243.
248. Bandala, E.R., Gelover, S., Leal, M.T., Arancibia-Bulnes, C., Jimenez, A. and Estrada, C.A., *Solar photocatalytic degradation of Aldrin*. Catal. Today, 2002. **76**(2-4): p. 189-199.
249. Romero, M., Blanco, J., Sanchez, B., Vidal, A., Malato, S., Cardona, A.I. and Garcia, E., *Solar photocatalytic degradation of water and air pollutants: challenges and perspectives*. Solar Energy, 1999. **66**(2): p. 169-182.
250. Bandala, E.R., Arancibia-Bulnes, C.A., Orozco, S.L. and Estrada, C.A., *Solar photoreactors comparison based on oxalic acid photocatalytic degradation*. Solar Energy, 2004. **77**(5): p. 503-512.
251. Curco, D., Malato, S., Blanco, J., Gimenez, J. and Marco, P., *Photocatalytic degradation of phenol: Comparison between pilot-plant-scale and laboratory results*. Solar Energy, 1996. **56**(5): p. 387-400.
252. Blanco, J., Malato, S., Fernandez, P., Vidal, A., Morales, A., Trincado, P., Oliveira, J.C., Minero, C., Musci, M., Casalle, C., Brunotte, M., Tratzky, S., Dischinger, N., Funken, K.-H., Sattler, C., Vincent, M., Collares-Pereira, M., Mendes, J.F. and Rangel, C.M., *Compound parabolic concentrator technology development to commercial solar detoxification applications*. Solar Energy, 1999. **67**(4-6): p. 317-330.
253. Alpert, D.J., Sprung, J.L., Pacheco, J.E., Prairie, M.R., Reilly, H.E., Milne, T.A. and Nimlos, M.R., *Sandia National Laboratories' work in solar detoxification of hazardous wastes*. Solar Energy Materials, 1991. **24**(1-4): p. 594-607.
254. Pacheco, J., Prairie, M. and Yellowhorse, L., *Photocatalytic destruction of chlorinated solvents with solar energy*, A.-J.-J.I.S.E. Conference, Editor. 1991, Sandia National Laboratories: Albuquerque.
255. Anderson, J.V., Link, H., Bohn, M. and Gupta, B., *Development of solar detoxification technology in the USA - an introduction*. Solar Energy Materials, 1991. **24**: p. 538-549.
256. Jiménez, A.E., Estrada, C.A., Cota, A.D. and Román, A., *Photocatalytic degradation of DBSNa using solar energy*. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2000. **60**: p. 85-95.
257. Arancibia-Bulnes, C.A. and Cuevas, S.A., *Modeling of the radiation field in a parabolic trough solar photocatalytic reactor*. Solar Energy, 2004. **76**(5): p. 615-622.

258. Bockelmann, D., Goslich, R., Bahnemann, D. and Weichgrebe, D., *Concentrating versus non-concentrating reactors for solar water detoxification*. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 1995. **38**(1-4): p. 441-451.
259. Malato Rodriguez, S., Blanco Galvez, J., Maldonado Rubio, M.I., Fernandez Ibanez, P., Alarcon Padilla, D., Collares Pereira, M., Farinha Mendes, J. and Correia de Oliveira, J., *Engineering of solar photocatalytic collectors*. Solar Energy. 2004. **77**(5): p. 513-524.
260. Ajona, J.I. and Vidal, A., *The use of CPC collectors for detoxification of contaminated water: Design, construction and preliminary results*. Solar Energy, 2000. **68**(1): p. 109-120.
261. Pacheco, J., Watt, A.S. and Turchi, C.S., *Solar detoxification of water: outdoor testing of prototype photoreactors*. Jint Solar Engineering Conference ASME, 1993: p. 43-49.



## 2 Metodología experimental

|            |   |           |
|------------|---|-----------|
| <b>2.1</b> | <b>Preparación de películas delgadas</b>  | <b>67</b> |
| 2.1.1      | Síntesis de suspensiones coloidales por el método sol-gel   | 67        |
| 2.1.1.1    | <i>Soles de TiO<sub>2</sub></i>   | 67        |
| 2.1.1.2    | <i>Sol de ZrO<sub>2</sub></i>   | 68        |
| 2.1.1.3    | <i>Sol de SiO<sub>2</sub></i>   | 68        |
| 2.1.2      | Soportes empleados  | 68        |
| 2.1.3      | Impregnación  | 69        |
| 2.1.4      | Tensioactivos   | 70        |
| <b>2.2</b> | <b>Técnicas analíticas de caracterización</b>   | <b>70</b> |
| 2.2.1      | Espectroscopía atómica de emisión por acoplamiento inductivo de plasma (ICP-AES)                  | 70        |
| 2.2.2      | Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis)  | 71        |
| 2.2.3      | Espectroscopía infrarroja (IR)  | 72        |
| 2.2.4      | Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X (XPS)  | 72        |
| 2.2.5      | Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (XEDS) | 73        |
| 2.2.6      | Fluorescencia de Rayos X (XRF)  | 73        |
| 2.2.7      | Difracción de Rayos X (XRD)   | 74        |
| 2.2.8      | Perfilometría   | 75        |
| 2.2.9      | Elipsometría espectroscópica (SE)   | 75        |
| 2.2.10     | Cromatografía   | 76        |
| <b>2.3</b> | <b>Estudios de actividad fotocatalítica</b>   | <b>76</b> |
| <b>2.4</b> | <b>Estudios de regeneración de actividad</b>  | <b>80</b> |
| <b>2.5</b> | <b>Estudios de envejecimiento</b>   | <b>80</b> |
| <b>2.6</b> | <b>Bibliografía</b>   | <b>82</b> |



## 2.1 Preparación de películas delgadas

Se buscó la ruta de síntesis adecuada para preparar películas que presentan fotoactividad a baja temperatura, con el objetivo de poder recubrir materiales sensibles térmicamente con  $\text{TiO}_2$ .

### 2.1.1 Síntesis de suspensiones coloidales por el método sol-gel

Todos los soles se prepararon en medio acuoso, añadiendo gota a gota el precursor en continua agitación. Durante este proceso tienen lugar reacciones rápidas de hidrólisis y condensación, formándose floculos blancos que se van deshaciendo poco a poco con la agitación. Al cabo de varios días la peptización se completa, obteniéndose un sol estable y translúcido.

Durante la calcinación tiene lugar la combustión de los restos de la preparación de los soles, pero como sólo se llevó a cabo en las películas depositadas sobre vidrio fue necesario realizar la purificación de los soles. El tratamiento a temperaturas entre 80 y 100° C permite la evaporación de parte de los restos orgánicos sin llegar a ebullición, sin embargo algunas moléculas pesadas y ácidos carboxílicos se retienen fuertemente, y se eliminan los restos inorgánicos, como el exceso de ácido nítrico, de modo que empleó un método alternativo, la diálisis [1].

#### 2.1.1.1 Soles de $\text{TiO}_2$

Se empleó como precursor isopropóxido de titanio ( $\text{Ti}(\text{iOPr})_4$ , Aldrich) y la peptización se llevó a cabo en medio ácido, proporcionado por el ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) añadido al agua desionizada. La proporción en volumen de  $\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3:\text{Ti}(\text{iOPr})_4$  fue 900:6,5:74 [2].

##### 2.1.1.1.1 $\text{TiO}_2$ -SD, $\text{TiO}_2$ -D y $\text{TiO}_2$ -DTr



Figura 2.1. Diálisis del sol

Para la preparación de estos soles de  $\text{TiO}_2$  la peptización se llevó a cabo durante 2-3 días a temperatura ambiente con agitación. El sol obtenido inicialmente, con un pH inferior a 1, se denominó  $\text{TiO}_2$ -SD. Se realizó la diálisis de este sol, para lo que se introdujo el sol en una membrana de celulosa (3500 MWCO) que se situó en un vaso de precipitados con agua destilada, agitado suavemente de forma constante (4 L de agua por cada 250 ml de sol, ver Figura 2.1). Durante el proceso de diálisis el sol intercambia protones con el agua a través de la membrana y va perdiendo acidez; a medida que se incrementa el pH mayor es la transparencia. La medida del pH, del agua y del sol, sirvió como indicador para realizar los cambios de agua. No es conveniente sobrepasar valores de pH de 4. Por un lado, al aumentar la concentración de electrolito disminuye la barrera de potencial y se facilita la agregación, pudiendo producirse la gelificación del sol, y por

otro lado, se puede llegar a perder  $\text{TiO}_2$ . La diálisis se dio por finalizada al alcanzar el sol un pH de 3,5, próximo al punto isoeléctrico del óxido metálico. Parte de este sol, denominado  $\text{TiO}_2$ -D, fue modificado mediante la adición de un surfactante, Triton-X 100, en una proporción del 0,01%. Este sol modificado se denominó  $\text{TiO}_2$ -DTr.

### 2.1.1.1.2 TiO<sub>2</sub>-HT

Este sol se sintetizó a partir de la misma proporción H<sub>2</sub>O:HNO<sub>3</sub>:Ti(iOPr)<sub>4</sub> que los soles anteriores (900:6,5:74), pero en lugar de agitar a temperatura ambiente se realizó un tratamiento hidrotérmal en una bomba calorimétrica de acero inoxidable con paredes de teflón (Parr acid Digestion Bombs n° 4744), que se mantuvo durante 12-14 horas en un autoclave a 150° C. Durante el tratamiento hidrotérmal se formó un sobrenadante, que fue retirado y sustituido por agua, tras la cual la mezcla se sometió a ultrasonidos para su resuspensión. Con el objetivo de mejorar el mojado se llevó a cabo el intercambio del agua por etanol puro en 4 etapas en un evaporador rotativo, en un intento de aprovechar la baja tensión superficial del etanol [3]. La suspensión resultante fue sometida a ultra sonidos de nuevo hasta que se alcanzó una suspensión homogénea, a la que se denominó TiO<sub>2</sub>-HT.

### 2.1.1.2 Sol de ZrO<sub>2</sub>

Se empleó Zr(PrO<sub>4</sub><sup>n</sup>)<sub>4</sub> como precursor y de igual modo que para el TiO<sub>2</sub> se llevó a cabo la peptización en medio ácido mediante la adición de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) al agua desionizada. La proporción volumétrica H<sub>2</sub>O:HNO<sub>3</sub>:Zr(PrO<sub>4</sub><sup>n</sup>)<sub>4</sub> fue 50:1:3,67. Se investigó el empleo de cantidades menores de ácido, pero resultó insuficiente para la obtención de un sol transparente. Con el sol de ZrO<sub>2</sub> obtenido y el sol TiO<sub>2</sub>-D se realizó la mezcla TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> al 12% en peso, proporción que optimiza la actividad fotocatalítica, según la bibliografía [4].

### 2.1.1.3 Sol de SiO<sub>2</sub>

La preparación del sol de SiO<sub>2</sub> es similar a la descrita para el resto de soles, sin embargo en este caso se trata de un sol básico, en el que el precursor, Si(OEt)<sub>4</sub> (TEOS, 98%, Aldrich), se añade a una disolución acuosa de hidróxido amónico (NH<sub>4</sub>OH). La proporción H<sub>2</sub>O:NH<sub>3</sub>:Si(OEt)<sub>4</sub> fue 340:11,2:50. El sol fue dializado hasta un pH final de 8,0.

A una parte del sol preparado de este modo se le añadió un surfactante basado en sulfonato de perfluorobutano (FC-4430, 3M Corporation). Se preparó una disolución del surfactante en 2-propanol con una concentración de 0,1 g·ml<sup>-1</sup> que fue añadida al sol hasta alcanzar una concentración de 25 mg·l<sup>-1</sup> de surfactante en el sol. A este sol se le llamó SiO<sub>2</sub>-FC.

## 2.1.2 Soportes empleados

Se seleccionaron tres materiales diferentes como sustrato para la deposición de películas fotoactivas, en varias configuraciones:

- 1 Vidrio borosilicato, en forma de estructuras anulares tipo anillo Raschig (L=13,7 mm, d<sub>ext</sub>=4 mm, d<sub>int</sub>=2 mm) y de placa plana (26 mm x 76 mm x 1 mm).
- 2 Estructuras tipo panel de dos polímeros orgánicos diferentes, acetato de celulosa (Figura 2.2) y poli(etilén tereftalato) (Figura 2.3), de 10 mm x 10 mm de sección (Wacotech GmbH & Co. KG). Para cada ensayo fotocatalítico se recortaron 3 piezas de dimensiones similares al diámetro del reactor anular y 20 mm de profundidad, con 180 cm<sup>2</sup> de superficie disponible para depositar el fotocatalizador. Para realizar ensayos en condiciones comparables a los realizados con placas de vidrio borosilicato se recortaron 3 tiras de 76 mm de longitud que sumaba un ancho de 26 mm, las cuales se sujetaron a la superficie de una placa plana de vidrio borosilicato.

2.1. Estructuras de CA de 0,05 mm de espesor de pared y densidad de  $16 \text{ Kg}\cdot\text{m}^{-3}$  (TIMax CA50-9/S).

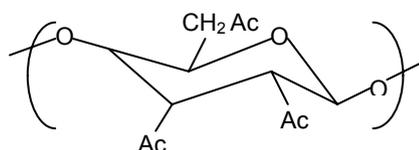


Figura 2.2. Acetato de celulosa (CA).

2.2 Estructuras de PET de 0,15 mm de espesor de pared y densidad de  $45 \text{ Kg}\cdot\text{m}^{-3}$  (WaveCore PET150-9/S).

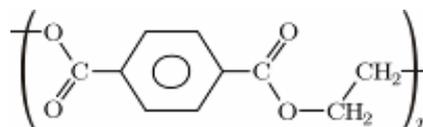


Figura 2.3. Poli(etilén tereftalato) (PET).

Los soportes se manejaron con guantes libres de polvo y se limpiaron antes de la impregnación para eliminar la suciedad y los restos de polvo o grasa. La limpieza de los anillos de vidrio se realizó manteniéndolos durante 2 horas en ebullición, una vez con agua destilada y detergente y una segunda vez únicamente con agua destilada, y se secaron en la estufa. La limpieza de los soportes plásticos se realizó de modo similar, pero a temperatura ambiente.

### 2.1.3 Impregnación



Figura 2.4. Dip-coater.

Los soportes se recubrieron mediante *dip-coating*, en un procedimiento multicapa con secado intermedio. Se construyó un dispositivo como el de la Figura 2.4 para poder sumergir y retirar los soportes del sol a velocidad constante. Se probaron varios tiempos de permanencia del soporte en el sol, para comprobar que esta variable es irrelevante cuando se trata de soportes no porosos, y dos velocidades de inmersión. Para realizar la inmersión de los anillos, éstos se engarzaron con un hilo fino no absorbente (Figura 2.5), sujetado mediante la pinza para introducirlo en el sol; se descartó el último anillo de cada hilo. Los monolitos se sujetaron mediante la pinza por la zona central, que después era recortada para obtener monolitos con forma anular. El secado se realizó durante 1 hora, a  $90^\circ \text{C}$  en el caso del vidrio y a  $50^\circ \text{C}$  en el de los polímeros. Tras el secado de la última capa de  $\text{TiO}_2$ , los fotocatalizadores preparados sobre vidrio borosilicato fueron calcinados

durante 180 minutos a  $350^\circ \text{C}$ , con una rampa de temperatura de  $3^\circ \text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Según la literatura, la temperatura y duración del tratamiento térmico que optimizan las propiedades fotocatalíticas de la película, debido al aumento de la cristalinidad y la adherencia sin una disminución excesiva del área superficial y la proporción de anatasa, están en torno a los  $350\text{-}400^\circ \text{C}$  durante 3 horas [4], [5], [6].



Figura 2.5. Impregnación de anillos.

## 2.1.4 Tensioactivos

Los surfactantes o tensioactivos permiten reducir la tensión superficial y modificar las características de las superficies. Se han empleado surfactantes tanto en disolución, para recubrir una superficie y modificar sus propiedades, como añadidos a los soles en pequeña proporción. Los surfactantes iónicos tienen en la parte hidrófila o bien un grupo carboxilato, sulfonato, sulfato o fosfato -aniónicos- o bien uno o varios grupos amonio terciarios o cuaternarios -catiónicos- o una mezcla de grupos positivos y negativos -anfóteros-. En el caso de los surfactantes no iónicos la hidrofiliidad se origina por la hidratación de grupos amido, amino, éter o hidroxilo. El resto hidrófobo suele ser una cadena hidrocarbonada apolar de mayor o menor longitud.

La poli-dietil-dialil-amina (PDDA [7]) ha sido empleada como primera capa del recubrimiento en algunas muestras preparadas sobre los polímeros orgánicos, que son apolares, con el propósito de conseguir la adherencia del  $\text{SiO}_2$ . Se trata de un polímero que tiene una cadena carbonada apolar, que se puede adherir al sustrato plástico, y  $\text{NR}^{3+}$ , que se orientan hacia la superficie, proporcionando carga positiva al sustrato. Se prepararon 3 disoluciones diferentes de PDDA de bajo peso molecular (100.000-200.000 Da) al 1% en volumen a partir de PDDA al 20% en agua (Sigma-Aldrich)

1. Disolución en agua.
2. Disolución en una mezcla etanol-agua con el 25% de etanol.
3. Disolución en una mezcla etanol-agua con el 75% de etanol.

Para evitar la formación de aglomerados perceptibles a simple vista se sumergió el sustrato en agua tras haberlo sumergido en la disolución de PDDA, con lo que se consiguió lavar el exceso de surfactante y mejorar la homogeneidad del recubrimiento [8].

El Triton-X 100 ha sido empleado en la preparación del sol  $\text{TiO}_2$ -DTr. Se trata de un surfactante aniónico cuya fórmula molecular es  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$  (n comprendido entre 9 y 10) que tiene múltiples usos como agente humectante, emulsionante o como detergente suave.

El FC-4430 ha sido empleado en la preparación del sol  $\text{SiO}_2$ -FC con el objetivo de reducir la tensión superficial del sol para mejorar su adherencia sobre los polímeros. Se trata de un tensioactivo basado en sulfonato de perfluorobutano.

## 2.2 Técnicas analíticas de caracterización

### 2.2.1 Espectroscopía atómica de emisión por acoplamiento inductivo de plasma (ICP-AES)

La técnica de emisión atómica se basa en la emisión de radiación de los átomos presentes en una muestra, sometida previamente a los procesos de disolución, nebulización y ruptura de enlaces hasta obtener átomos en estado fundamental, que posteriormente se excitan. Permite la identificación de los elementos, que emiten a una longitud de onda característica, y la cuantificación a partir de la intensidad emitida. Se ha empleado esta técnica para detectar trazas de Ti o Zr.

## 2.2.2 Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

Esta técnica permite observar transiciones entre estados electrónicos al irradiar la muestra con radiación UV-VIS (200-800 nm); las energías son del orden de 1-25 eV, rango en el que se producen efectos sobre los electrones de enlace. Las medidas de absorbancia y de transmitancia se relacionan entre sí y son función del tipo de muestra y el espesor:

$$A = -\log T \quad \text{ec. 2.1}$$

donde A es la absorbancia, T la transmitancia (en tanto por uno).

En el caso de materiales no transparentes, modificando un poco el equipo se puede medir la capacidad de los materiales para reflejar la radiación en este rango de longitudes de onda, empleando una esfera integradora y BaSO<sub>4</sub> como patrón para muestras poco reflectantes o un espejo para las reflectantes.

En los materiales semiconductores, como el TiO<sub>2</sub>, con la absorción de radiación se produce la transición de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción. El ancho de banda (E<sub>g</sub>, band gap) está relacionado en el borde de absorción con la transmitancia y el espesor de capa mediante la ec. 2.1 [9], de modo que E<sub>g</sub> y el espesor se pueden estimar a partir de los valores de transmitancia, extrapolando la zona que cumple la recta de la ec. 2.2.

$$-\ln T / d = (h\nu - E_g)^\gamma \quad \text{ec. 2.1}$$

$$(-\ln T)^{1/\gamma} = d^{1/\gamma} h\nu - d^{1/\gamma} E_g \quad \text{ec. 2.2}$$

donde d el espesor de la película, h la constante de Plank,  $\nu$  la frecuencia de la radiación y  $\gamma$  vale 0,5 para transiciones directas y 2 para transiciones indirectas.

Si el recubrimiento sobre un sustrato transparente de espesor varios órdenes de magnitud superior es homogéneo es posible hacer una estimación del espesor y del índice de refracción a partir de las interferencias ópticas que se generan con una precisión superior al 1% [10], [11]. Según el método de Swanepoel el índice de refracción a una longitud de onda dada se puede calcular mediante la expresión:

$$n = \left[ N + (N^2 - s^2)^{1/2} \right]^{1/2} \quad \text{ec. 2.3}$$

donde s es el índice de refracción del sustrato y N se calcula mediante la ecuación:

$$N = 2s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{s^2 + 1}{2} \quad \text{ec. 2.4}$$

donde T<sub>m</sub> y T<sub>M</sub> son las funciones que envuelven los mínimos y los máximos, respectivamente.

El espesor se obtiene a partir de los índices de refracción a longitudes de onda de dos máximos o mínimos consecutivos (M=1) o un máximo y un mínimo consecutivos (M=1/2)

según la ecuación siguiente:

$$d = M \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad \text{ec. 2.5}$$

Para realizar las medidas de transmitancia/absorbancia de materiales transparentes empleados como soporte (recubiertos y no recubiertos), como medida de la deposición del  $\text{TiO}_2$ , de la capacidad de transmisión de radiación útil del soporte y de su deterioro con el tiempo, se empleó un espectrofotómetro HP8452A de array de diodos y aire como referencia. Asimismo, se midió la reflectancia difusa de los materiales que pueden ser empleados en los captadores solares.

### 2.2.3 Espectroscopía infrarroja (IR)

Esta técnica permite observar las transiciones que se producen entre estados energéticos vibracionales en el nivel electrónico fundamental al irradiar la muestra con radiación infrarroja (generalmente con números de onda comprendidos entre  $200\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ). Es sensible a la presencia de grupos funcionales en una molécula, por lo que permite identificar especies químicas, al determinar el número de onda a la que los grupos funcionales presentan bandas de absorción. La intensidad de las bandas da información respecto a la concentración.

Se puede analizar la transmisión de muestras sólidas, líquidas y gaseosas. Si la muestra dispersa la radiación o está depositada sobre un soporte que absorbe la radiación infrarroja, se puede analizar la reflectancia, tanto externa como interna. La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), basada en la interferencia entre dos haces de radiación, es la más empleada, ya que reduce el tiempo de adquisición y mejora la relación señal/ruido respecto a la espectroscopía convencional dispersiva. En este trabajo se ha empleado un espectrómetro FT-IR Thermo-Nicolet 5700, equipado con una celda de gas de reflexión múltiple (2 m de recorrido) para la identificación de compuestos azufrados.

### 2.2.4 Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X (XPS)

Permite determinar los elementos presentes en la superficie de la muestra, su estado de oxidación, compuestos en los que participan e incluso cambios en la coordinación atómica. Se puede obtener la relación atómica entre elementos debido a que la intensidad atómica es proporcional a la intensidad medida por XPS, la sección eficaz y la función de transmisión de energía del analizador.

El fundamento de la técnica se encuentra en el efecto fotoeléctrico, por el cual cuando se irradia una muestra con fotones con una energía superior a la de ligadura de los electrones de los átomos, los electrones salen de la muestra con una energía cinética igual al exceso de energía. Los rayos X que se emplean pueden penetrar unas pocas micras en una muestra sólida, pero los fotoelectrones que se emiten son aquéllos que pueden abandonar la muestra antes de perder toda su energía, por lo que provienen únicamente de las capas más externas, con lo que el análisis por XPS es esencialmente superficial. Este hecho, unido al desplazamiento químico, como se denomina al hecho de que el estado químico del elemento y del compuesto del que éste forma parte modifican la energía cinética del electrón, la convierten en una técnica con grandes posibilidades.

Los espectros obtenidos en este trabajo han sido adquiridos en un espectrofotómetro Perkin-Elmer PHI 5400 con una fuente de rayos X de 120 W de radiación monocromática  $MgK\alpha$  (1.253,6 eV) y un analizador semiesférico concéntrico. Las muestras fueron tratadas a 25 °C y  $10^{-3}$  Pa durante 5 horas para la eliminación de posibles compuestos volátiles adsorbidos antes de pasar a la zona de análisis. La presión residual durante la adquisición de datos se mantuvo por debajo de  $3 \cdot 10^{-7}$  Pa. Las regiones energéticas de los fotoelectrones de interés (Ti2p, S2p, O1s) se escanearon varias veces, para obtener una relación señal-ruido aceptable. Las energías de ligadura fueron determinadas con precisión ( $\pm 0,2$  eV), tomando como referencia el pico C1s a 284,8 eV.

### **2.2.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (XEDS)**

La microscopía electrónica, tanto de transmisión como de barrido, así como las técnicas asociadas a ella, como las espectroscopías de energía dispersiva de rayos X y de pérdida de energía de electrones, proporcionan información local (y no media, como ocurre en la mayoría de técnicas) sobre una muestra bombardeada con un haz de electrones de alta energía (20-1500 kV) a partir de los fenómenos de interacción detectados. La muestra ha de ser conductora o recubierta con un material conductor.

Los fenómenos más importantes en el SEM son la emisión de electrones secundarios de baja energía -hasta 50 eV- y la emisión de electrones retrodispersados (BSE), de mayor energía -entre 50 eV y la energía del haz incidente-. El SEM construye imágenes con gran rango de ampliación y profundidad de campo a partir de los electrones detectados. Los electrones de baja energía son aquellos que consiguen salir de la muestra, por lo que la imagen que forman representa las características superficiales de la muestra, mientras que la intensidad de los BSE depende del número atómico promedio de la muestra, lo que permiten generar imágenes donde las zonas más brillantes corresponden a las zonas con mayor número atómico promedio. Otro fenómeno importante es la emisión de fotones de rayos X, característicos de los elementos que forman la muestra. Su detección y análisis por dispersión de energía, XEDS, permite identificar la composición elemental de la muestra.

Se empleó un SEM Zeiss DSM 960 acoplado con un analizador de energía dispersiva EDX Link eXL para el análisis de las películas preparadas durante la realización de este trabajo de investigación. Las muestras fueron recubiertas con grafito como material conductor para el análisis.

### **2.2.6 Fluorescencia de Rayos X (XRF)**

La espectroscopia de luminiscencia se basa en la emisión de fotones por parte de un átomo o molécula que previamente ha sido excitado a un estado electrónico inestable mediante una fuente de energía. Cuando se irradia una muestra con rayos X, se produce la excitación de electrones internos de los átomos, por lo que la frecuencia emitida es independiente de su estado químico y depende únicamente del número atómico, siendo la raíz cuadrada de la frecuencia una función lineal de éste, como indica la ley de Moseley. El espectro de emisión es característico de cada elemento y la intensidad de la señal fluorescente es proporcional a la concentración del elemento en la muestra.

La fluorescencia de rayos X es una técnica de gran sensibilidad y selectividad, con un amplio intervalo de respuesta lineal, rápida, no destructiva y que no genera subproductos, por lo que es una técnica muy útil que permite determinar simultáneamente un gran número

de elementos de forma tanto cualitativa como semicuantitativa o cuantitativa. Los análisis realizados en este trabajo se han obtenido con un instrumento secuencial Axios (PANalytical) con un canal de medida basado en un goniómetro sencillo que cubre el rango de medida completo. Se midieron las intensidades de las líneas  $K\alpha$  de Si y Mg en las muestras soportadas sobre PET y de P en las muestras soportadas tanto sobre PET como sobre CA, así como las de Ti (4,51 KeV) en los soportes impregnados con  $TiO_2$  y las de S en los fotocatalizadores usados en la degradación de  $H_2S$ .

## 2.2.7 Difracción de Rayos X (XRD)

Permite, entre otras cosas, identificar las fases cristalinas, determinar en qué proporción se encuentran y estimar el tamaño del dominio cristalino. Los átomos, iones o moléculas que forman las estructuras cristalinas se distribuyen regularmente en el espacio a distancias que son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos X. Por tanto, un cristal actúa como red de difracción cuando un haz de rayos X incide sobre él. La distancia entre planos cristalinos es un parámetro característico para cada sustancia, lo que permite identificarla a partir de su patrón de difracción, dado que según la ley de Bragg (ec. 2.6), la condición para que se produzca una interferencia constructiva del haz de rayos X es función de la distancia interplanar (d):

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{ec. 2.6}$$

donde  $\theta$  es el ángulo incidente,  $\lambda$  la longitud de onda del haz y n un número entero que representa el orden de difracción.

El difractograma de una muestra polifásica es la superposición de los difractogramas de cada una de las fases cristalinas presentes. Contrastando las posiciones e intensidades de los máximos de difracción con los patrones estándar de la base de datos del Internacional Centre for Diffraction Data se pueden identificar las fases cristalinas presentes y a partir del área bajo los picos se estima la proporción entre ellas. Para muestras de  $TiO_2$ , la proporción entre fases se puede calcular mediante las ecuaciones siguientes [12]:

$$W_A = \frac{0,886A_A}{0,886A_A + A_R + 2,721A_B} \quad \text{ec. 2.7}$$

$$W_R = \frac{A_R}{0,886A_A + A_R + 2,721A_B} \quad \text{ec. 2.8}$$

$$W_B = \frac{2,721A_B}{0,886A_A + A_R + 2,721A_B} \quad \text{ec. 2.9}$$

donde  $W_A$ ,  $W_R$  y  $W_B$  son las proporciones másicas de anatasa, rutilo y brookita y  $A_A$ ,  $A_R$  y  $A_B$  el área de los picos (101) de la anatasa, (110) del rutilo y (121) de la brookita.

El tamaño del dominio cristalino (D) se puede estimar a partir de la anchura de los picos mediante la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{0,9\lambda}{(B-b)\cos\theta} \quad \text{ec. 2.10}$$

donde D es el tamaño medio del dominio cristalino (Å), 0,9 el factor de forma del cristal si se suponen cristales esféricos, B la anchura del pico más intenso a media altura (radianes) y b la anchura del pico de un patrón de tamaño cristalino grande medida en las mismas condiciones (corrección instrumental).

Los difractogramas aquí presentados se han obtenido con un difractómetro Seifert XRD 3000P, que emplea la radiación  $K_{\alpha}$  del cobre ( $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$ ) filtrada con níquel para eliminar la componente  $K_{\beta}$ .

## 2.2.8 Perfilometría

La perfilometría es una técnica relativamente sencilla, sensible y de alta precisión, que permite estudiar el perfil de una película fina. El perfilómetro tiene una punta móvil que recorre la superficie de la muestra aplicando sobre ella una fuerza constante. La detección de los desplazamientos verticales que sufre la punta en su recorrido a lo largo de la superficie de la muestra permite determinar su perfil. A partir del perfil se obtiene información como la rugosidad o los cambios de espesor de la película.

Para medir el espesor de los recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  se empleó un perfilómetro Talystep (Taylor- Hobson, UK) adaptado mediante una tarjeta de datos a un ordenador, desde el que se controla mediante el programa TalyProfile. Previamente al tratamiento térmico de las muestras -una vez sinterizado el recubrimiento es difícil rayarlo - se les hizo un surco con un punzón capaz de arrancar el semiconductor sin rayar el soporte de vidrio. El sistema consta de una punta de diamante, que se va desplazando sobre la superficie, acoplada a un transductor. El intervalo de medida es de 30 nm a 12 micras.

## 2.2.9 Elipsometría espectroscópica (SE)

La elipsometría espectroscópica es una técnica de análisis óptica altamente sensible que se basa en determinar el cambio del estado de polarización de un haz colimado de luz monocromática polarizada cuando incide sobre un material. El análisis, no destructivo, permite la determinación de espesores de películas delgadas y constantes ópticas de materiales (índice de refracción, n, y coeficiente de absorción, k). Hay varias fórmulas en la literatura que permiten calcular la porosidad a partir del índice de refracción de un material. La derivada de la expresión de Lorentz-Lorentz es comúnmente aceptada [10], [13].

$$P = 1 - \frac{n_p^2 - 1}{n_d^2 - 1} \frac{n_d^2 + 2}{n_p^2 + 2} \quad \text{ec. 2.11}$$

donde P es la fracción de volumen de poros y  $n_p$  y  $n_d$  el índice de refracción del material poroso y denso, respectivamente.

En este trabajo se ha empleado un elipsómetro espectral modelo M-2000U (J.A. Woollam Co.,Inc).

## 2.2.10 Cromatografía

La cromatografía permite la separación de mezclas complejas de sustancias que tienen características semejantes basándose en la adsorción selectiva. Consiste en que una fase móvil en la que se disuelve la muestra -un gas inerte si trata de cromatografía de gases (GC)- pase a través de una fase estacionaria inmisible y fijada en una columna capilar o empaquetada. Las sustancias que componen la mezcla son retenidas con mayor o menor fuerza por la fase estacionaria, por lo que su salida se produce de forma escalonada y mediante un detector puede analizarse su composición cualitativa y cuantitativamente.

La gran versatilidad de este método analítico ha dado lugar al desarrollo de multitud de técnicas mixtas que constituyen algunos de los métodos analíticos más potentes de la actualidad. Por ejemplo GC-MS, donde la detección se realiza por espectrometría de masas (MS), un método analítico universal que permite identificar y cuantificar con gran sensibilidad y rapidez cualquier tipo de sustancia, además de aportar información sobre su estructura molecular.

Los análisis cromatográficos en fase gaseosa realizados en línea durante este trabajo se han obtenido en un Micro-GC Varian CP-4900 con He como gas portador y columnas capilares CP-PoraPlotQ y CP-Sil13CB de 0.15 mm x 10 y 12 m, respectivamente. El micro-GC emplea un detector de conductividad térmica (TCD), simple, universal y no destructivo. Además, se ha empleado un GC-MS (5973/6850, Agilent) para la identificación de compuestos azufrados, bien en línea, mediante un sistema de válvulas.

El análisis de  $\text{SO}_4^{2-}$  en agua se ha realizado mediante cromatografía iónica.

## 2.3 Estudios de actividad fotocatalítica

Para realizar los ensayos de actividad fotocatalítica se ha montado el banco de ensayos que se esquematiza en la

Figura 2.6. Tratar con un compuesto tóxico y corrosivo exige buenos cerramientos y equipos y materiales resistentes.<sup>1</sup>, de modo que se emplearon conducciones y racorería de Teflón siempre que fue posible y se hicieron pruebas de fugas antes de comenzar cada ensayo. La entrada al reactor fue una corriente de aire, húmedo o seco, mezclado con  $\text{H}_2\text{S}$  en la proporción adecuada para obtener la concentración de contaminante, vapor de agua y  $\text{O}_2$  (20%  $\pm 1$ ) deseadas. El aporte de  $\text{H}_2\text{S}$  se realizó a partir de botellas calibradas de mezclas  $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$  de varias concentraciones (Air Liquide), mientras que el aire fue aportado por un compresor (Atlas Copco) equipado con filtros para la eliminación de  $\text{CO}_2$  y vapor de agua. La humidificación del aire se realizó en un evaporador de mezcla controlada (CEM, Bronkhorst) y para evitar condensaciones, las conducciones de circulación del aire húmedo se calefataron a 45° C. Mediante controladores digitales de flujo másico se reguló el caudal de cada una de las corrientes, gaseosas y de agua (el controlador empleado para el  $\text{H}_2\text{S}$  es específico para resistir el ataque de este compuesto). Una válvula de 4 vías permitió alternar entre by-pass o paso por el fotorreactor.

---

<sup>1</sup> Según la tabla de compatibilidad de la empresa Tecno Products S.L. (Barcelona, España) entre los materiales con excelente resistencia química frente al  $\text{H}_2\text{S}$  en ambientes tanto secos como húmedos se encuentran el polifluoruro de vinilideno (PVDF), politetrafluoretileno ó Teflón (PTFE), polipropileno, sulfuro de polifenileno (PPS), INOX 316, polietileno de baja densidad (LDPE), policloropreno o Neopreno, epoxy, Hastelloy-C, Cloruro de Polivinilo Clorado (CPVC) y grafito.

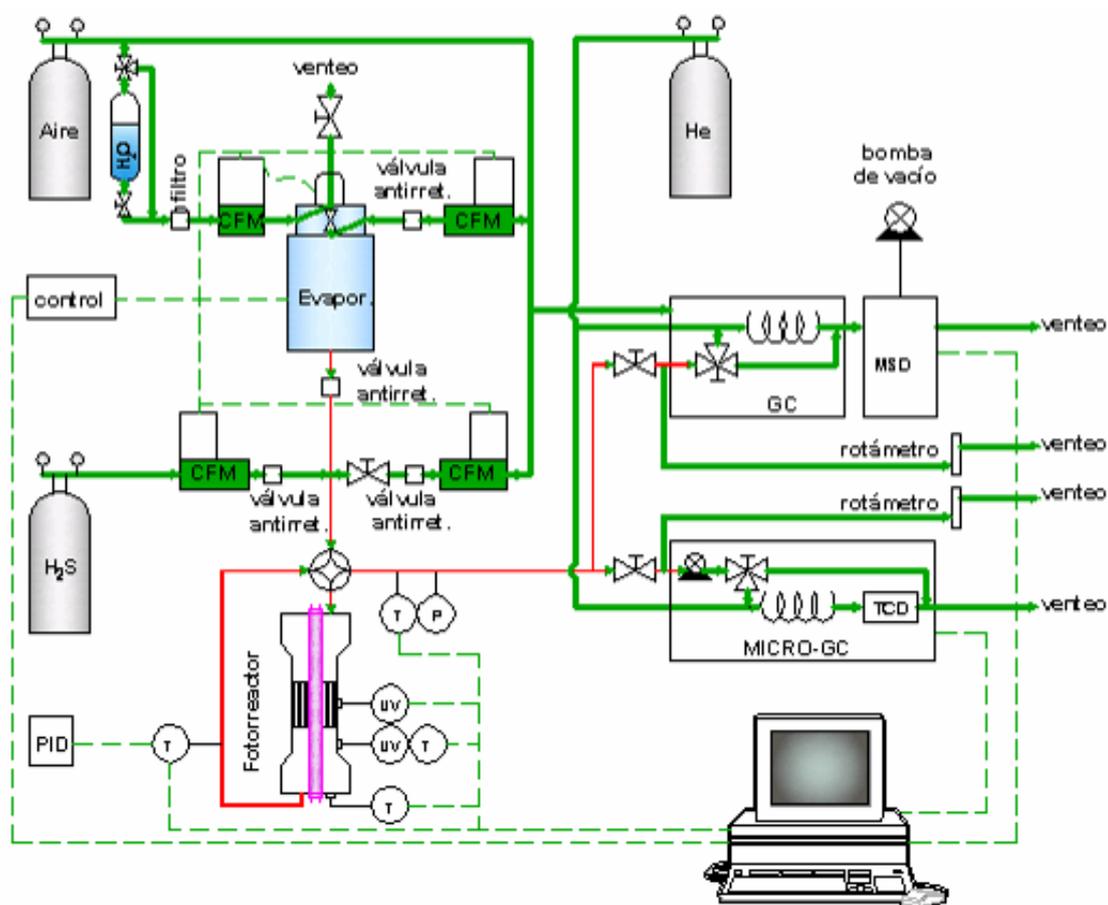


Figura 2.6. Dispositivo experimental para los ensayos de actividad fotocatalítica.

Antes de comenzar cada ensayo se estabilizaron las concentraciones de  $\text{H}_2\text{S}$  y vapor de agua, tras lo que se pasó la corriente por el reactor. La irradiación comenzó una vez alcanzado el equilibrio de adsorción cuando se trató aire seco, pero media hora antes del paso de la corriente por el reactor cuando se trató aire húmedo, ya que la estabilización de la adsorción es más rápida que la de la temperatura y la intensidad de radiación de la lámpara, y además el equilibrio de adsorción se modifica con la irradiación. La lámpara empleada (TL 8W/05 ó TL 8W/actinic, Philips, 8 W de potencia) emite radiación en el rango 300-460 nm, con un máximo a 365 nm (Figura 2.7).

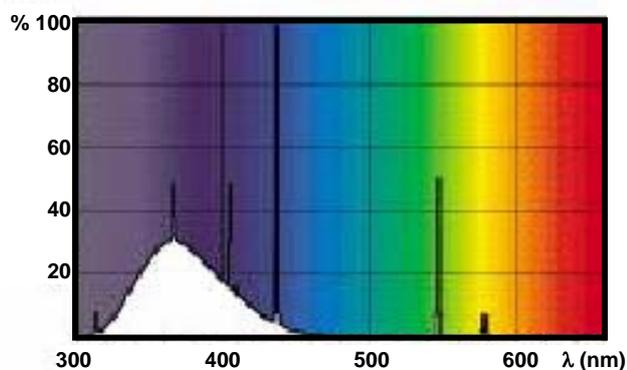


Figura 2.7. Distribución espectral del tubo TL8W de Philips.

La identificación de los compuestos de la corriente de aire se realizó mediante GC-MS y FT-IR y con un micro-cromatógrafo calibrado se midió la concentración de H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>O y SO<sub>2</sub>. El Micro-GC es un equipo de dimensiones reducidas equipado con un micro-TCD, que tiene un volumen unas 1000 veces menor que el convencional, lo que aumenta 1 ó 2 órdenes de magnitud la sensibilidad y permite detectar concentraciones de H<sub>2</sub>S y SO<sub>2</sub> por debajo de 1 ppm<sub>v</sub>, incluso en corrientes húmedas, en las que permite además estimar la cantidad de agua. En la Figura 2.8 se muestran los picos cromatográficos obtenidos con el método empleado. El micro-GC puede alternar entre el paso continuo de muestra por el lazo de inyección (requiere sobrepresión) o sólo durante un tiempo determinado antes de la inyección (mediante actuación de una bomba), que fue el empleado, así que la reacción fotocatalítica tuvo lugar a presión atmosférica y unos 40° C.

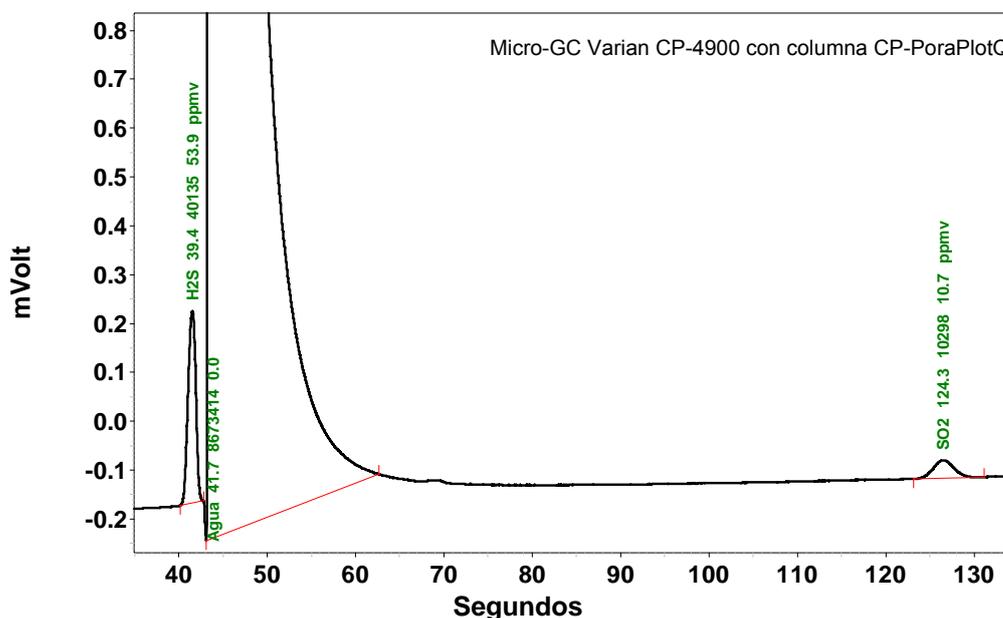


Figura 2.8. Picos cromatográficos de H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>O y SO<sub>2</sub>.

La mayoría de los ensayos se llevaron a cabo en un reactor anular de flujo continuo descendente, con un diámetro interno de 50 mm y el tubo fluorescente UV, de diámetro externo de 15,2 mm, situado en el eje. El espacio interanular fue relleno con el fotocatalizador, bien 3 monolitos plásticos (Figura 2.9) o bien una o dos filas de 110 anillos de vidrio colocados ordenada y paralelamente (Figura 2.10). Las paredes del reactor eran de vidrio borosilicato y los cierres de teflón. La irradiancia en la pared externa del reactor a 365 nm, medida con un radiómetro UV Cole Parmer VLX 3W, fue de 2,7 mW·cm<sup>-2</sup>.



Figura 2.9. Vista frontal del reactor abierto con un monolito de PET.



Figura 2.10. Vista del reactor con 110 anillos de vidrio borosilicato irradiados.

El dispositivo experimental completo se muestra en la foto de la.Figura 2.11

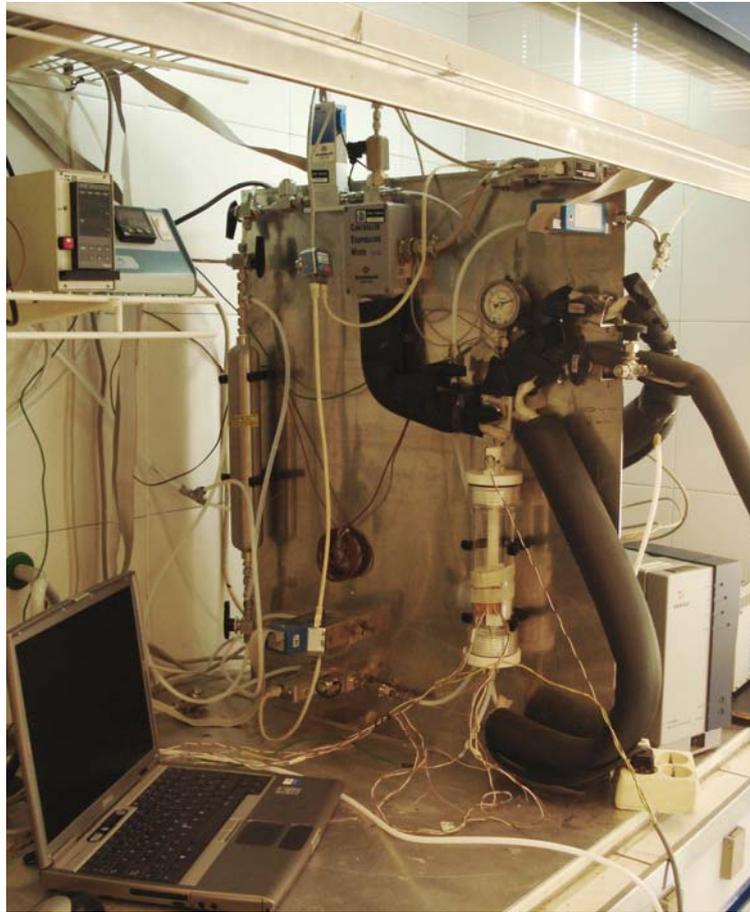


Figura 2.11. Dispositivo experimental para ensayos de actividad.



Figura 2.12. Reactor plano.

Para la realización de ensayos con soportes plásticos y de vidrio en condiciones comparables se utilizó un reactor de placa plana de acero inoxidable alternativo al reactor anular (Figura 2.12). El reactor tenía unas dimensiones externas de 120 x 50 x 22 mm. Se iluminó por la cara superior a través de una ventana de vidrio borosilicato de 30 cm<sup>2</sup> con dos lámparas de 8 W, que proporcionaban una irradiancia de 4,4 mW·cm<sup>-2</sup> medida en la superficie interna de la ventana.

## 2.4 Estudios de regeneración de actividad

Los catalizadores usados en los ensayos fotocatalíticos se regeneraron mediante lavado con agua destilada. Los 110 anillos de vidrio borosilicato se introdujeron en frascos de plástico de 100 ml, se añadieron 90 ml de agua destilada y se enjuagaron durante 6 minutos con una agitación de 150 rpm. El enjuague se repitió 4 veces. El agua de los lavados se analizó mediante espectroscopía atómica de emisión por acoplamiento inductivo de plasma (ICP-AES) para detectar trazas de Ti o Zr.

Una vez comprobado que el lavado es efectivo en la regeneración de la actividad del fotocatalizador se estudió la posibilidad de optimizarlo. Se recubrieron anillos de vidrio con 5 capas de  $\text{TiO}_2$ , con los que se llenó el reactor anular y se realizó la oxidación fotocatalítica de  $\text{H}_2\text{S}$  hasta haber perdido una parte importante de la actividad fotocatalítica. Los anillos, que de este modo habían sufrido una desactivación similar, se lavaron con agua destilada en varias condiciones diferentes. La cantidad de sulfato eliminada fue elegida como parámetro de comparación de los distintos tratamientos de regeneración. Se hicieron grupos de 30 anillos, que se lavaron en frascos de 100 ml de capacidad. Se varió la cantidad de agua contenida en el frasco (10, 25 y 50 ml); el pH del agua (5,6; 2,4 y 9,2, obtenidos mediante adición de NaOH o  $\text{HNO}_3$  al agua destilada); la velocidad de agitación (0, 50 y 150 rpm); el tiempo de contacto (de 0 a 8 minutos) y la temperatura (25 y 50° C). Adicionalmente, incrementando de forma proporcional el número de anillos y los mililitros de agua empleados (30:25, 60:50 y 90:75) se comprobó la eficiencia del lavado era similar para una relación agua/fotocatalizador constante. Cada lavado consistió en tres enjuagues sucesivos y el agua de cada enjuague se analizó mediante cromatografía iónica para averiguar la concentración de sulfato que contenía, medida que se ha considerado representativa de la eficacia del lavado.

## 2.5 Estudios de envejecimiento

El envejecimiento de los materiales plásticos empleados como soportes en este trabajo se estudió tanto al natural como de forma acelerada. Se introdujeron muestras de PET y CA por duplicado -sin recubrir, así como con varios tipos de recubrimientos- tanto en una cámara de envejecimiento acelerado, como en una cámara construida para su exposición a la intemperie. Durante ambos tipos de ensayos de envejecimiento se fotografiaron regularmente las muestras y se midió su transmitancia UV-VIS, como parámetros indicativos del deterioramiento de las mismas. También se realizaron medidas de transmisión con un FT-IR antes y después del envejecimiento.

Los ensayos de fotodegradación de las muestras por exposición natural a la radiación solar se realizaron en una zona no sombreada de la terraza del edificio 42 del CIEMAT (Madrid, latitud 40,40 N, longitud 3,67 O) en dos series. En la primera se fijaron trozos de monolitos de PET y CA limpios y recubiertos con 3 capas de  $\text{TiO}_2$ -D en el interior de dos cámaras de acero inoxidable que contaban con una ventana expuesta al sol. Una de las cámaras tenía una cubierta de vidrio borosilicato y como única abertura un respiradero en la parte inferior (Figura 2.13) mientras que la otra estaba abierta a la intemperie. Las muestras permanecieron en las cámaras, inclinada unos 40° (la latitud de la ubicación), entre mayo y septiembre de 2006.



Figura 2.13. Envejecimiento al sol.

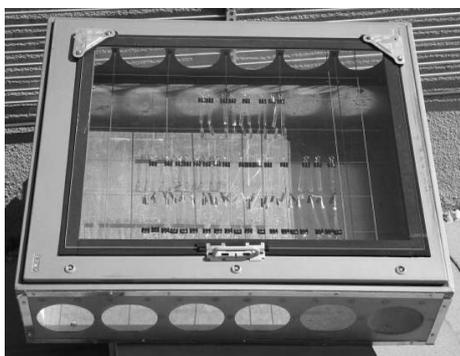


Figura 2.14. 2º ensayo. Envejecimiento al sol.

En la segunda serie se empleó una caja grande cerrada con una cubierta frontal de vidrio borosilicato (Figura 2.14), cuyas partes superior e inferior se perforaron y se cubrieron con una rejilla, para tener ventilación evitando la entrada de insectos. Se dispusieron una serie de alambres paralelos para la sujeción de las muestras, que permanecieron allí entre julio de 2007 y enero de 2008.

Los ensayos de fotodegradación artificial se realizaron en una cámara de envejecimiento acelerado QUV (The Q panel Company), que permite simular en el laboratorio en poco tiempo los efectos de la radiación, la humedad y la temperatura a largo plazo. Éstos suelen ser los factores responsables del agrietamiento, la pérdida de resistencia mecánica y de brillo y el cambio de color de los materiales. Mediante evaporación de agua hasta alcanzar la condensación sobre el material se reproducen los efectos del rocío y la humedad, mientras que el efecto de la radiación solar se reproduce mediante lámparas ultravioleta de 40 W (la mayoría del daño causado por la luz solar a los materiales se debe a la ésta radiación). Existen varios tipos de lámparas que pueden ser empleadas. Las lámparas UV-A generalmente proporcionan mejor correlación con el envejecimiento natural a la intemperie, pero no degradan los materiales con tanta rapidez como las UV-B, que fueron seleccionadas porque permiten obtener resultados con rapidez que complementan a los obtenidos con radiación solar. No se debe olvidar que las condiciones pueden ser excesivamente severas debido a la emisión a longitudes de onda inferiores a las del espectro solar (Figura 2.15).

En la cámara las muestras se sometieron a ciclos continuos de 4 horas de radiación (lámparas UVB-313EL, 60° C) y 4 horas de oscuridad (100% de humedad, 50° C) siguiendo la norma ASTM G 53-88 (*Standard practice for operating light and water exposure apparatus (fluorescent UV-condensation type) for exposure of non-metallic materials*).

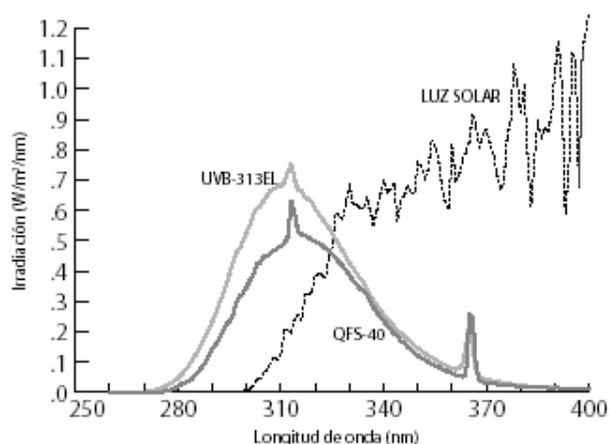


Figura 2.15 Espectro solar y de las lámparas UV-B.

## 2.6 Bibliografía

1. Anderson, M.A., S. Yamazaki-Nishida, and S. Cervera-March, *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, Editors. 1993, Elsevier Science Publishers B.V. p. 405-420.
2. Yamazaki-Nishida, S., et al., *Photocatalytic degradation of trichloroethylene in the gas phase using titanium dioxide pellets*. J.Photochem.Photobiol.A: Chem., 1993. **70**: p. 95-99.
3. Langlet, M., et al., *Liquid phase processing and thin film deposition of titania nanocrystallites for photocatalytic applications on thermally sensitive substrates*. Journal of Materials Science, 2003. **38**(19): p. 3945-3953.
4. Fu, X., et al., *Enhanced photocatalytic performance of titania-based binary metal oxides: TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>*. Environmental Science and Technology, 1996. **30**(2): p. 647-653.
5. Zhu, J., et al., *Nanocrystalline anatase TiO<sub>2</sub> photocatalysts prepared via a facile low temperature nonhydrolytic sol-gel reaction of TiCl<sub>4</sub> and benzyl alcohol*. Applied Catalysis B: Environmental, 2007. **76**(1-2): p. 82-91.
6. Kwon, C.H., et al., *Degradation of methylene blue via photocatalysis of titanium dioxide*. Materials Chemistry and Physics, 2004. **86**(1): p. 78-82.
7. Marcelo, G., M.P. Tarazona, and E. Saiz, *Solution properties of poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA)*. Polymer, 2005. **46**(8): p. 2584-2594.
8. Decher, G., *Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites*. Science, 1997. **277**(5330): p. 1232-1237.
9. Chen, C.H., E.M. Kelder, and J. Schoonman, *Electrostatic sol-spray deposition (ESSD) and characterisation of nanostructured TiO<sub>2</sub> thin films*. Thin Solid Films, 1999. **342**(1-2): p. 35-41.
10. Diaz-Parralejo, A., et al., *Densification and porosity evaluation of ZrO<sub>2</sub>-3 mol.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sol-gel thin films*. Thin Solid Films, 2004. **458**(1-2): p. 92-97.
11. Swanepoel, R., *Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon*. Journal of Physics E: Scientific Instruments, 1983. **16**(12): p. 1214-1222.
12. Zhang, H. and J.F. Banfield, *Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO<sub>2</sub>*. J. Phys. Chem. B, 2000. **104**(15): p. 3481-3487.
13. Langlet, M., et al., *Transparent photocatalytic films deposited on polymer substrates from sol-gel processed titania sols*. Thin Solid Films, 2003. **429**(1-2): p. 13-21.

# **3 Películas de TiO<sub>2</sub> cristalino: Síntesis y Caracterización**

|            |  |            |
|------------|--|------------|
| <b>3.1</b> | <b>Introducción</b>                                | <b>85</b>  |
| <b>3.2</b> | <b>Caracterización estructural</b>                 | <b>85</b>  |
| <b>3.3</b> | <b>Caracterización óptica y másica</b>             | <b>86</b>  |
| <b>3.4</b> | <b>Caracterización textural y composicional</b>    | <b>91</b>  |
| 3.4.1      | Alternativas para el recubrimiento de polímeros    | 93         |
| <b>3.5</b> | <b>Fotodegradación de los soportes poliméricos</b> | <b>96</b>  |
| 3.5.1      | Envejecimiento por exposición al sol               | 97         |
| 3.5.2      | Envejecimiento acelerado en cámara climática       | 100        |
| <b>3.6</b> | <b>Conclusiones</b>                                | <b>102</b> |
| <b>3.7</b> | <b>Bibliografía</b>                                | <b>103</b> |



### 3.1 Introducción

Mediante impregnación en soles sintetizados en medio acuoso se prepararon fotocatalizadores basados en  $\text{TiO}_2$  soportado sobre vidrio borosilicato, acetato de celulosa y poli(etilén tereftalato) según se describió en el capítulo 2. La deposición directa de  $\text{TiO}_2$  sobre los polímeros fue efectiva, sin necesidad de las modificaciones superficiales que sugiere en la literatura [1], pero igualmente se realizaron varias preparaciones alternativas en busca de una mejoría de las propiedades del recubrimiento. Han sido estudiadas las características de las películas, que dependen de la velocidad de extracción, las propiedades del sol (condiciones de síntesis, empleo de surfactantes), las propiedades del sustrato y el tratamiento térmico, y los resultados se comentan a continuación.

Antes de comenzar con la preparación de los fotocatalizadores se comprobó que el tiempo que los sustratos, no porosos, permanecen introducidos en el sol no produce diferencias apreciables mediante SEM o UV-VIS, lo que permitió reducir este tiempo al mínimo. A continuación se testaron dos velocidades de extracción,  $12 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  y  $8 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . La velocidad más rápida dio lugar a recubrimientos con poca homogeneidad y transparencia, de modo que se seleccionó la velocidad de  $8 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  para preparar todos los fotocatalizadores a los que se refiere este trabajo.

### 3.2 Caracterización estructural

Si bien usualmente se requieren temperaturas de calcinación elevadas para obtener  $\text{TiO}_2$  cristalino -el único estado fotoactivo- y una adecuada adherencia del fotocatalizador al soporte, siguiendo los trabajos de algunos autores [2], [3] se ha conseguido preparar suspensiones estables de  $\text{TiO}_2$  cristalino a bajas temperaturas. En la Figura 3.1 se muestran los resultados de los análisis realizados por XRD de los xerogeles obtenidos al secar a  $50^\circ \text{C}$  los soles de  $\text{TiO}_2$  preparados, cuya estructura ha de ser similar a la de las películas preparadas con el mismo sol y secadas a la misma temperatura. Tanto el sol dializado como el sol sin dializar contienen partículas de anatasa y el tamaño de dominio cristalino calculado mediante la ecuación de Scherrer es similar para ambos, sin dializar 3,7 nm y dializado 3,9 nm, el mismo tamaño obtenido recientemente por Yamazaki y col. con una preparación muy similar [4]. El xerogel obtenido a partir del sol  $\text{TiO}_2$ -HT, que fue sintetizado en condiciones hidrotermales, presenta un tamaño de cristal mayor (5,9 nm). La proporción anatasa/brookita en peso es 90/10, calculada a partir del área de los picos más intensos de anatasa (reflexión (101);  $2\theta=25,35^\circ$ ) y brookita (reflexión (121);  $2\theta=30,81^\circ$ ) mediante las ecuaciones 2.4 ó 2.6 [5].

La importancia de la obtención de  $\text{TiO}_2$  nanocristalino mediante peptización ácida y secado a esta baja temperatura reside en que permite superar el inconveniente de la sensibilidad térmica de los materiales poliméricos para su empleo como soportes de  $\text{TiO}_2$  fotoactivo. El secado a  $50^\circ \text{C}$  de los recubrimientos realizados por dip-coating es compatible con la temperatura de transición vítrea (temperatura a la cual un polímero amorfo se ablanda) del PET, en torno a los  $75^\circ \text{C}$ , y del CA, unos  $145^\circ \text{C}$ . Por otro lado, al realizar la síntesis en medio acuoso se evitan posibles problemas de disolución de los polímeros en medios alcohólicos.

Con esta misma preparación sol-gel se obtienen películas con un mayor grado de cristalinidad someténdolas a tratamiento térmico, de acuerdo con la literatura [6]. Se ha comprobado mediante XRD que al calcinar el xerogel a  $350^\circ \text{C}$  se incrementa el tamaño del

crystal de 3,9 a 7,3 nm, del orden del obtenido por Hu y Yuan para  $\text{TiO}_2$  sintetizado a baja temperatura [7]. La anatasa, con una pequeña contribución de brookita, es la principal fase cristalina; la fase rutilo apenas se insinúa en el difractograma, en la Figura 3.2. El resultado obtenido para el xerogel de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  calcinado a  $350^\circ\text{C}$  es similar, sin embargo el tamaño de dominio cristalino es inferior (4,5 nm). No se aprecia la contribución de  $\text{ZrO}_2$ , que debe estar en fase amorfa o formando cristales de muy pequeño tamaño y puede ser el responsable del menor crecimiento de los cristales de  $\text{TiO}_2$ .

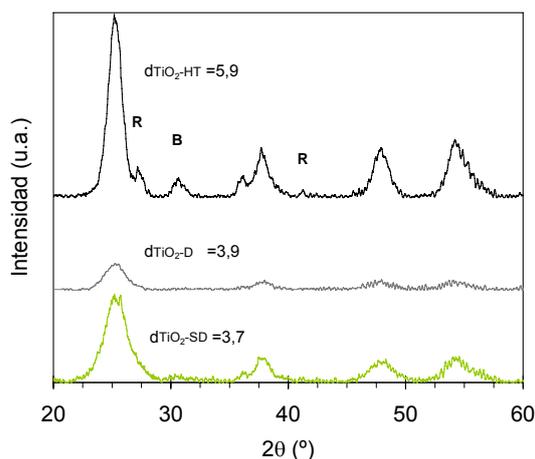


Figura 3.1. XRD de  $\text{TiO}_2\text{-SD}$  (—),  $\text{TiO}_2\text{-D}$  (—) y  $\text{TiO}_2\text{-HT}$  (—). Secado a  $50^\circ\text{C}$ . Anatasa con contribuciones de brookita (B) y rutilo (R).

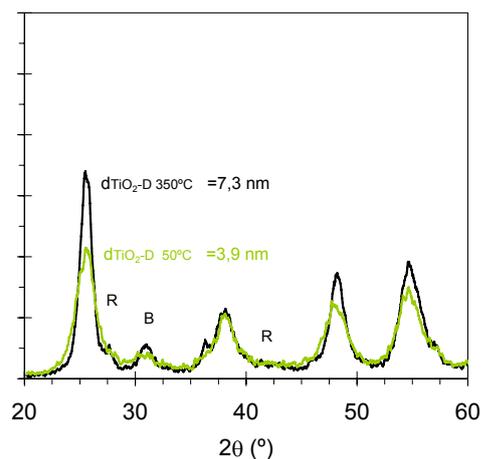


Figura 3.2. XRD de  $\text{TiO}_2\text{-D}$  secado a  $50^\circ\text{C}$  (—) y  $350^\circ\text{C}$  (—). Anatasa con contribuciones de brookita (B) y rutilo (R).

### 3.3 Caracterización óptica y másica

Cuando se preparan películas de dióxido de titanio mediante tecnología sol-gel se obtienen recubrimientos muy finos por la baja viscosidad de los soles, de espesores normalmente inferiores a 100 nm. Se dispone de tres alternativas para modificar la cantidad de catalizador depositada:

1. Modificar las propiedades del sol durante su preparación, por ejemplo incrementando su concentración. Al alterar las condiciones de síntesis del sol, no sólo se modifica el espesor del recubrimiento obtenido, sino también sus características, por lo que para estudiar el efecto de la masa de fotocatalizador es conveniente recurrir a otras alternativas.
2. Modificar la velocidad de inmersión. El espesor del recubrimiento es función de  $1/2\text{-}1/3$  de la potencia de la velocidad [8], [9] hasta alcanzar el espesor crítico, a partir del cual se producen fracturas en el recubrimiento y pérdida de masa.
3. Recurrir a un procedimiento de impregnación multicapa [10], en el que a cada inmersión del soporte en el sol le sigue una etapa de secado, previa a la siguiente inmersión. Gracias a los secados intermedios, el espesor crítico o máximo es mayor que el de la monocapa, y por tanto este procedimiento permite ampliar el rango de espesores de las películas preparadas. Se pueden someter las muestras al tratamiento térmico tras la aplicación de cada capa, con el fin de minimizar la formación de grietas, pero esto convierte la preparación de fotocatalizadores en un proceso muy engorroso y costoso. Si se trata las muestras térmicamente una sola vez, tras la última impregnación, el procedimiento multicapa es más económico y sencillo de llevar a cabo de cara a una aplicación real.

Seleccionados tanto un método de síntesis que produce un sol estable, transparente y cristalino, como una velocidad de impregnación adecuada para la obtención de películas delgadas y homogéneas, se prepararon recubrimientos con diferente cantidad de  $\text{TiO}_2$  mediante un proceso multicapa con el sol  $\text{TiO}_2$ -D. Con el fin de determinar la variación de la masa y espesor de la película depositada se recubrieron placas planas de vidrio borosilicato con 1, 5 y 9 inmersiones. Se calcinaron las muestras tras la última impregnación, y antes y después se midió el espesor de la película por perfilometría (Figura 3.3) y se determinó la reducción del espesor provocada por la sinterización, que fue del 22,2%. Los soportes fueron pesados antes y después de la deposición de cada capa, aunque el error de las pesadas es importante por el poco peso relativo de la película frente al peso del soporte. Esta medida complementa la caracterización de los recubrimientos.

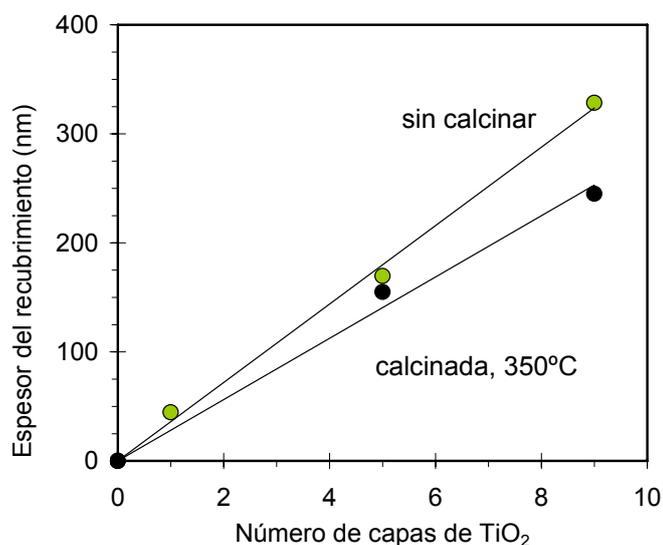


Figura 3.3. Espesor de la película de  $\text{TiO}_2$  antes y después del tratamiento a 350° C en función del número de impregnaciones con el sol  $\text{TiO}_2$ -D.

La relación entre el número de inmersiones -de capas- y el espesor obtenido es una relación lineal (ec. 3.1), en concordancia con la literatura [11], [12].

$$e_{sc} = 36n ; e_{350} = 28n \quad \text{ec. 3.1}$$

donde  $e_{sc}$  y  $e_{350}$  son el espesor (nm) antes y después de calcinar a 350° C, respectivamente, y  $n$  el número de inmersiones.

Mediante elipsometría se han contrastado los valores obtenidos con el perfilómetro tras la calcinación y se estimó la porosidad media de los recubrimientos calcinados, a partir de los valores del índice de refracción obtenidos para las muestras (1,83) y de  $\text{TiO}_2$ -anatasa no porosa ( $n_d=2,50$  [13]), asumiendo que la práctica totalidad del  $\text{TiO}_2$  está en esta forma cristalina. La medida de la porosidad de materiales particulados se realiza mediante técnicas de adsorción de gases que no pueden ser aplicados directamente a láminas delgadas, por lo que normalmente se estima a partir del índice de refracción. Incluso algunas nuevas y sofisticadas técnicas de medida [14] están limitadas únicamente a la detección de los poros accesibles superficialmente. La porosidad estimada de esta manera fue de un 30%, igual a la porosidad de películas preparadas por sol-gel a baja temperatura tratadas en autoclave o a reflujo por Langlet y col. [12].

En la Figura 3.4 se muestra el resultado de las pesadas de las muestras preparadas sobre vidrio. La relación entre la masa de  $\text{TiO}_2$  y el número de impregnaciones es inicialmente lineal, pero tras la deposición de 6 ó 7 capas se está alcanzando el espesor crítico, la realización de más inmersiones deja de ser útil. La precisión no es suficiente para cuantificar la pérdida de masa producida durante el tratamiento térmico, que en todo caso es pequeña y no justifica la disminución del espesor del 20%, que es consecuencia de la contracción experimentada.

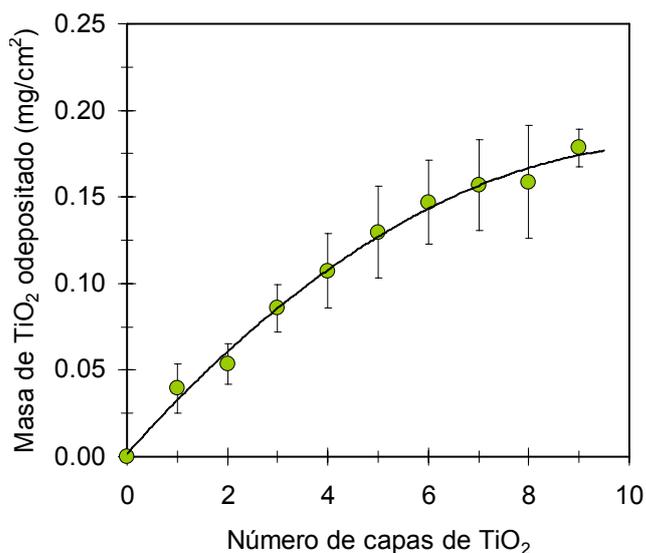


Figura 3.4. Cantidad de  $\text{TiO}_2$  en el recubrimiento sobre vidrio borosilicato en función del número de inmersiones.

El espesor de las películas formadas sobre placas de vidrio es similar al que se obtiene con otro tipo de soportes no porosos. Consecuentemente, los resultados obtenidos se pueden extrapolar, en principio, a las películas formadas sobre PET y CA mediante el mismo procedimiento. No se puede hacer un surco en el recubrimiento sin afectar al sustrato plástico, y por tanto no se puede medir el espesor con el perfilómetro. Sin embargo, el tipo o grado de interacción del semiconductor con el sustrato es diferente, lo que se puede reflejar en la textura o la resistencia del recubrimiento, además de en la actividad fotocatalítica [15]. En la Figura 3.5 se muestran los resultados de la pesada de las muestras preparadas sobre materiales poliméricos. La masa de catalizador depositada sobre el PET y el CA es similar para igual número de inmersiones, ligeramente superior a la del vidrio debido al menor tamaño de las muestras impregnadas, que implica una mayor importancia del efecto de borde (que resulta en una mayor acumulación de masa). En el caso del CA, no se consiguen depositar más de  $18 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ , cantidad alcanzada con 4 ó 5 inmersiones, mientras que en el PET la relación masa/nº inmersiones se mantiene lineal hasta la deposición de 7 capas. El CA comercial utilizado tiene un espesor mucho menor que el PET y por tanto es más flexible, lo que puede contribuir a que durante el manejo de las muestras se desprenda más fácilmente el semiconductor, sobre todo a medida que se incrementa el espesor de la capa de  $\text{TiO}_2$ .

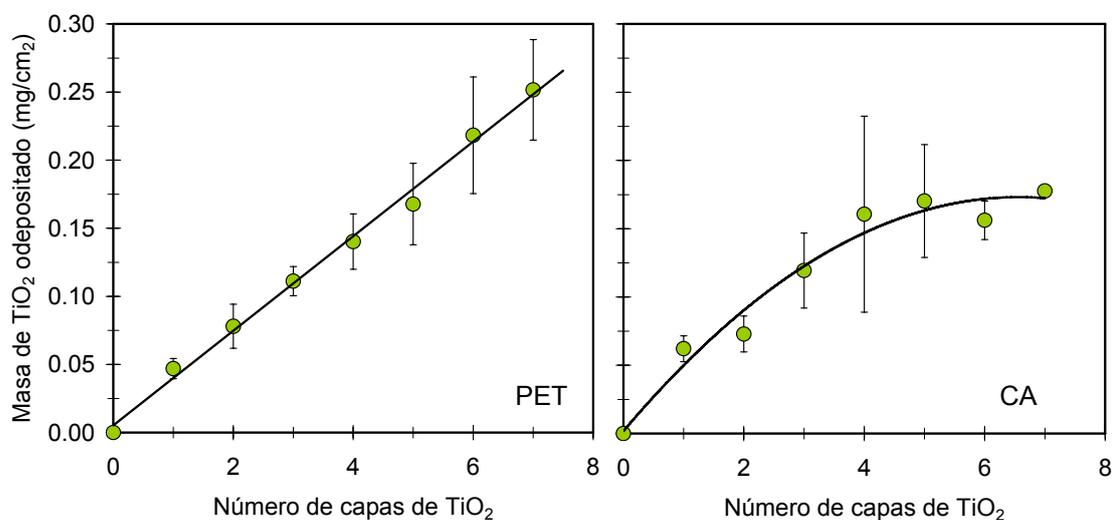


Figura 3.5. Cantidad de TiO<sub>2</sub> en el recubrimiento sobre PET (izquierda) y CA (derecha) en función del número de inmersiones en el sol TiO<sub>2</sub>-D.

La presencia de TiO<sub>2</sub>-anatasa implica una caída de transmitancia UV-VIS por debajo de 375 nm en todos los sustratos recubiertos con éxito. La caída es más perceptible en CA y vidrio, cuyo extremo de absorción está más desplazado hacia el azul (Figura 3.6). Esta caída está asociada a la absorción correspondiente al ancho de banda del semiconductor [16]. Se estimó el ancho de banda a partir de la ecuación 2.1, aunque de forma imprecisa por la dificultad existente para distinguir la zona recta, y se obtuvo un valor de 3,7 eV para la transición directa y en torno a 3,2-3,4 eV para la indirecta, similares a los obtenidos por otros autores para recubrimientos de TiO<sub>2</sub> [17], [6], [18]. En la Figura 3.7 se observa cómo la absorción se incrementa con la cantidad de TiO<sub>2</sub> hasta la deposición de 7 capas del semiconductor (se ha tomado como longitud de onda de referencia 330 nm, a la que se aprecia bien el cambio de transmitancia), lo que indica que hasta este número de capas toda la película absorbe radiación y puede tener actividad fotocatalítica.

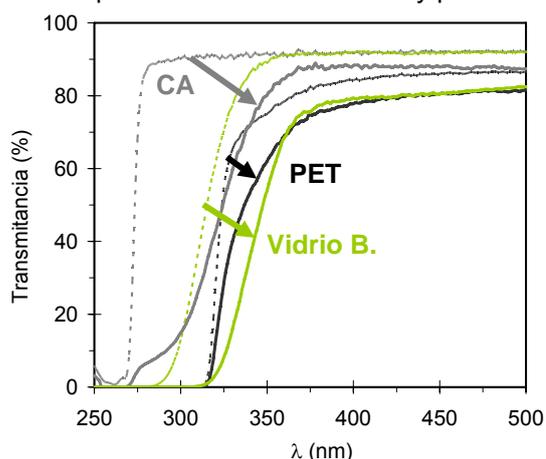


Figura 3.6. Transmitancia UV-VIS de CA, PET y vidrio borosilicato antes y después de depositar 3 capas de TiO<sub>2</sub>-D.

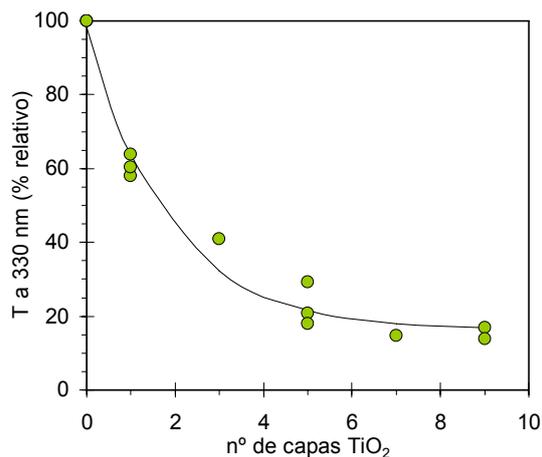


Figura 3.7. Pérdida de transmitancia a 330 nm por absorción del TiO<sub>2</sub> depositado sobre vidrio borosilicato y CA.

Con el incremento de la cantidad de  $\text{TiO}_2$  el extremo de absorción se va desplazando hacia el rojo, como se muestra en la Figura 3.8, hasta que a partir de 5 capas de  $\text{TiO}_2$  apenas se modifica.

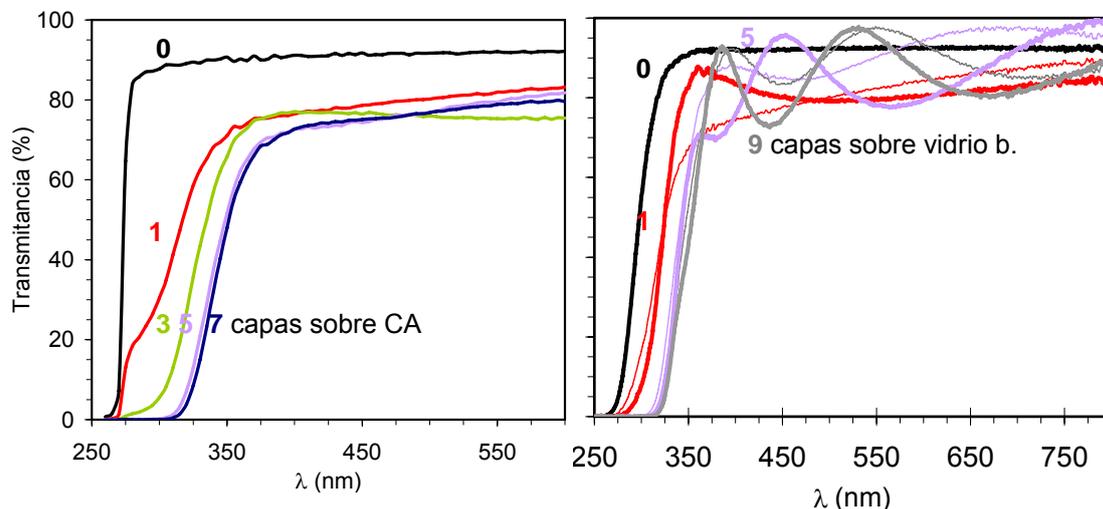


Figura 3.8. Transmitancia UV-VIS de CA (izquierda) y vidrio (derecha), antes (línea fina) y después (línea gruesa) de calcinar a  $350^\circ$ . Películas de 0, 1, 3, 5, 7 ó 9 capas de  $\text{TiO}_2$ -D.

Las películas depositadas sobre vidrio son las más homogéneas y su análisis permite extraer algunas conclusiones de la sucesión de máximos y mínimos observada como consecuencia de las interferencias ópticas, que en las muestras de PET y CA apenas se perciben. Este efecto se debe a reflexiones múltiples en la interfaz aire-película y película sustrato en recubrimientos de alto índice de refracción sobre sustratos de índice de refracción menor ( $n_{\text{vidrio}}=1,47$ ;  $n_{\text{PET}}=1,64-1,67$  [19],[20];  $n_{\text{CA}}=1,49$  [20]). En los mínimos las pérdidas inducidas por la diferencia entre los índices de refracción son máximas. Los máximos y mínimos, que tienen lugar cuando el espesor de la película corresponde a múltiplos de  $\frac{1}{4}$  de la longitud de onda, coinciden para las muestras que tienen el mismo número de capas y se desplazan como consecuencia del cambio de espesor de la película en la sinterización. Con la calcinación a  $350^\circ$  C también aumenta la amplitud, como consecuencia del incremento de cristalinidad. Se estimó el espesor de las láminas delgadas con 5 y 9 capas a partir de las interferencias ópticas observadas durante los análisis con espectroscopía UV-VIS como se ha descrito en el capítulo 2 [21], [16] y se obtuvieron espesores de 217 y 240 nm, respectivamente. El valor de la película de 9 capas es del orden del medido mediante elipsometría y perfilometría, pero el de la de 5 capas es bastante superior, es posible que haya sido subestimado por estos métodos, lo que concordaría con el hecho de que a partir de 5 capas parece que el incremento de cantidad de  $\text{TiO}_2$  no sigue un comportamiento lineal con el número de inmersiones.

En la Figura 3.9 se muestra la transmitancia de las películas de  $\text{TiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ , superior a la de las muestras que contienen únicamente  $\text{TiO}_2$ . Un aumento tan apreciable sugiere que las películas mixtas contienen menos cantidad de material fotoactivo que las simples, si bien el mayor ancho de banda del  $\text{ZrO}_2$  también podría estar contribuyendo ligeramente al corrimiento del extremo de absorción hacia el azul.

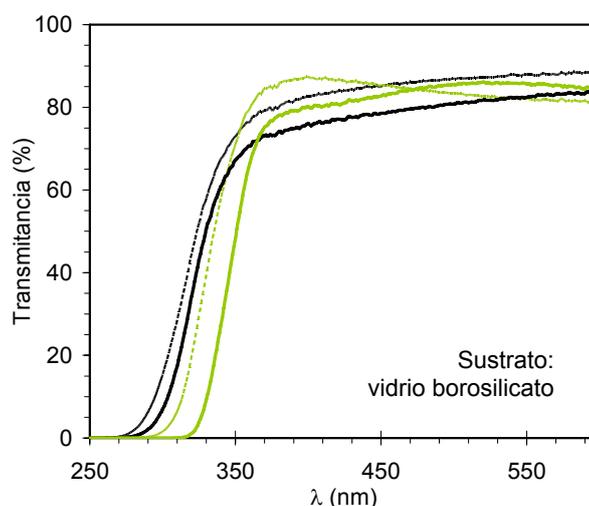


Figura 3.9. Espectro UV-Vis de a) — 1 c.  $\text{TiO}_2$  b) ··· 1 c.  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  c) — 5 c.  $\text{TiO}_2$  d) ··· 5 c.  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$

### 3.4 Caracterización textural y composicional

Las películas preparadas se analizaron por SEM-XEDS con el fin de comprobar la efectividad del recubrimiento y conocer su textura. Previamente se caracterizó el soporte sin recubrir y se observó que el acetato de celulosa es un material homogéneo, al igual que el vidrio borosilicato, mientras que el poli(etilén tereftalato) presenta partículas de unos 100-200 nm, que en ocasiones alcanzan el tamaño micrométrico, según muestran las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de la Figura 3.10.

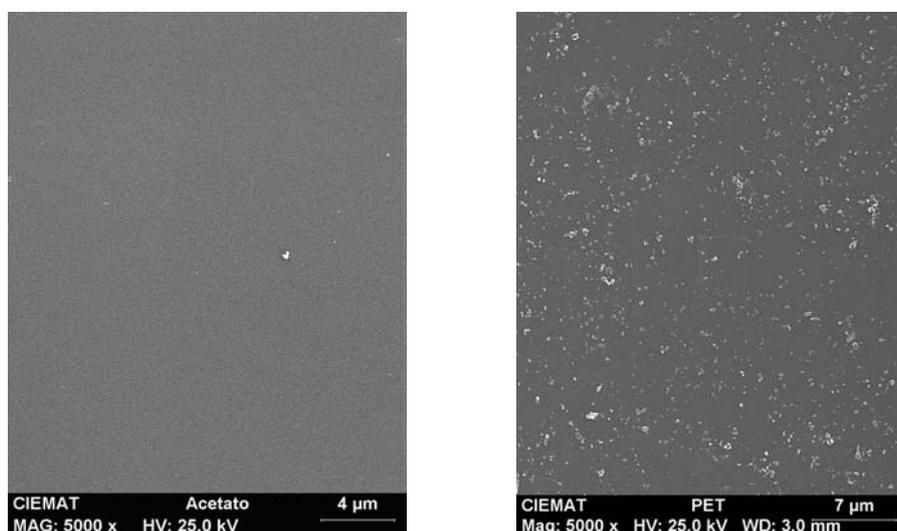


Figura 3.10. Micrografías de PET y CA obtenidas por SEM a 5000x.

Mediante XEDS se estudió la presencia de compuestos diferentes a C, O e H en los materiales comerciales y se comprobó que el PET contiene además Mg y Si, compuestos que se concentran en los aglomerados, y el CA contiene P. La composición del vidrio borosilicato, naturalmente más variada, se recoge en la Figura 3.11, donde además aparece el Ti, ya que se trata de la analítica de una muestra recubierta.

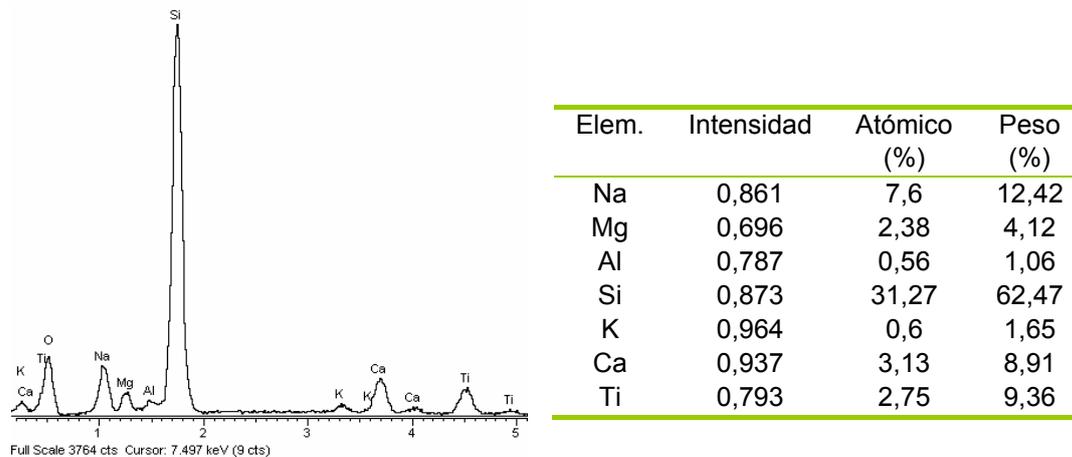


Figura 3.11. Composición del vidrio borosilicato con 5 capas de TiO<sub>2</sub>-D (XEDS).

Es fácil depositar TiO<sub>2</sub> directamente sobre superficies de vidrio borosilicato, pero en el caso de los polímeros, normalmente la afinidad por el semiconductor es escasa y son necesarias modificaciones superficiales para favorecer su adhesión [1]. En el caso de PET y CA se comprobó mediante SEM-EDX que por dip-coating en los soles preparados el TiO<sub>2</sub> sí se adhiere a su superficie. En la Figura 3.12 se muestra el perfil de concentraciones a lo largo de una muestra de PET impregnado con 3 capas de TiO<sub>2</sub>. El TiO<sub>2</sub> cubre toda la superficie de forma relativamente homogénea, y de igual modo ocurre con las muestras de CA y de vidrio borosilicato. Los picos de Si y Mg corresponden a las partículas presentes originalmente en el PET, de varias micras de diámetro. No se observa que favorezcan la acumulación de TiO<sub>2</sub>, aunque puntualmente se han hallado algunos aglomerados con concentraciones más altas del semiconductor.

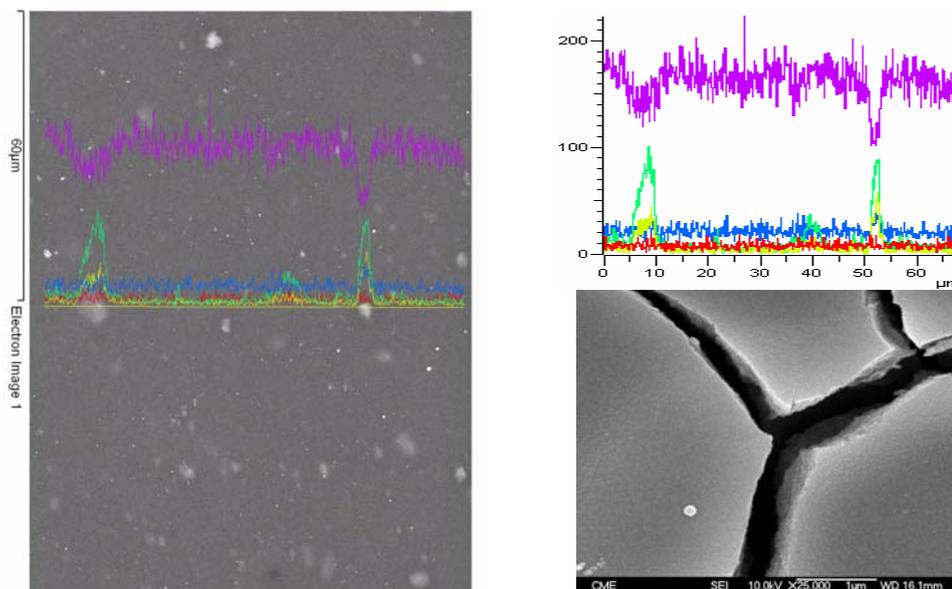


Figura 3.12. Perfil de composición de PET con 3 capas de TiO<sub>2</sub> (SEM-XEDS, 1000x) y detalle de una grieta del borde (25.000x). Ti (—), Si (—), Mg (—), O (—), C (—).

A pesar de la homogeneidad de los fotocatalizadores preparados, en todos existen puntos más o menos dispersos de acumulación de titanio y algunas zonas con agrietamientos, como la que se muestra en la Figura 3.12 del PET. En las grietas, concentradas sobre todo en los bordes debido a la acumulación de sol durante el proceso de impregnación, se puede ver la capa de  $\text{TiO}_2$  y apreciar su espesor.

En la Figura 3.13 se observa la morfología del recubrimiento de  $\text{TiO}_2$  sobre vidrio y el efecto de la calcinación. Antes del tratamiento térmico la película es totalmente uniforme a 35.000 aumentos, sin embargo tras la calcinación aumenta el tamaño de grano a algunas decenas de nanómetros y probablemente disminuyen la superficie específica y la hidroxilación. No se han observado diferencias morfológicas debido a la presencia del circonio en las muestras preparadas con el sol mixto.

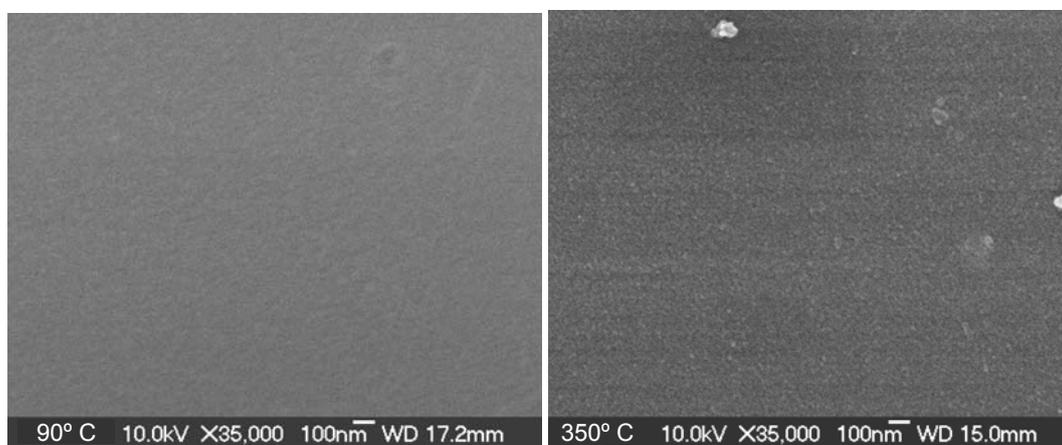
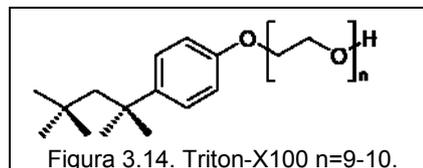


Figura 3.13 Micrografías obtenidas por FEG-SEM a 35.000 x. Vidrio borosilicato con 5 capas de  $\text{TiO}_2$ -D. Sin calcinar (izquierda) y calcinado a 350° C (derecha).

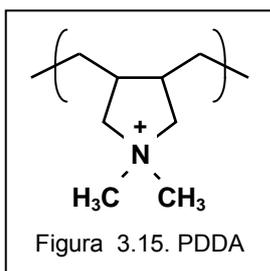
### 3.4.1 Alternativas para el recubrimiento de polímeros

Se han investigado múltiples alternativas con el objetivo de incrementar la calidad de los fotocatalizadores preparados sobre soportes poliméricos, mejorando su cristalinidad, su homogeneidad o la adherencia el recubrimiento, y de protegerlos frente a la fotodegradación. En primer lugar, con el fin de mejorar el mojado del sustrato por el sol, se añadió a éste una pequeña cantidad de surfactante (Triton-X100, Figura 3.14). Aunque una elevada hidrofiliidad del polímero no es necesaria para la formación de una película, sólo materiales que mojan fácilmente muestran una adhesión satisfactoria. Con el empleo de Triton-X100 se incrementó ligeramente la homogeneidad del recubrimiento, pero una vez cumplida su función durante la formación de la película el surfactante no pudo ser eliminado, al no ser posible calcinar el fotocatalizador, por lo que es necesario ver cómo afecta su presencia a la actividad fotocatalítica.



En segundo lugar, se estudió la posibilidad de depositar una capa de  $\text{SiO}_2$  entre el sustrato y el  $\text{TiO}_2$ , con el doble propósito de, por un lado, incrementar la adherencia del  $\text{TiO}_2$  – favoreciendo la interacción entre la capa básica de  $\text{SiO}_2$  y el sol ácido de  $\text{TiO}_2$  o mediante la formación de enlaces Si-O-Ti - y, por otro, tratar de proteger los polímeros orgánicos de la

degradación fotocatalítica durante la operación sin perjudicar la transmisión de la radiación UV -mediante una barrera que es transparente a la radiación en ese rango-. La deposición directa de esta capa por inmersión de PET y CA en el sol básico de  $\text{SiO}_2$  no tuvo éxito. Mediante XEDS no se detectó Si en ninguna de las muestras. Como consecuencia, para conseguir impregnar el sustrato plástico apolar con el sol de sílice se probaron dos estrategias alternativas. La primera consistió en modificar con un tensioactivo basado en sulfonato de perfluorobutano (FC-4430) el sol de  $\text{SiO}_2$ , dando lugar a las muestras con sufijo -FC. La segunda consistió en promover la adherencia del sol de  $\text{SiO}_2$  modificando la superficie del polímero. Para ello se recubrió el soporte con una capa previa de PDDA (Figura 3.15. PDDA) con el fin de que la parte apolar se adhiriera al sustrato plástico y la



parte catiónica se oriente hacia la superficie, proporcionando carga positiva al soporte y favoreciendo la interacción con la capa básica de sílice [22]. Las muestras con una capa de PDDA y una de sílice tienen el sufijo -PDDA. Una vez aplicada sobre los soportes la capa de sílice, éstos se sumergieron 3 veces en el sol de titanio y se obtuvieron las muestras con el sufijo -FC- $\text{TiO}_2$  y -PDDA- $\text{TiO}_2$ , respectivamente. La capa de PDDA no consiguió que el  $\text{SiO}_2$  se adhiriera correctamente sobre el CA, sin embargo el  $\text{SiO}_2$  y el  $\text{TiO}_2$  se adhirieron al PET mediante ambos métodos, a juzgar por el análisis elemental obtenido mediante XEDS.

Los recubrimientos obtenidos en las muestras PET-FC- $\text{TiO}_2$  fueron muy heterogéneos. Aunque por XEDS se detecta titanio en toda la superficie recubierta, la mayoría se encuentra concentrado en aglomerados. La distribución de tamaño de partícula del óxido de titanio es muy amplia, se observan aglomerados con diámetros comprendidos entre 1 y 200 nm, siendo algunos mayores, de acuerdo con la estructura original del PET (Figura 3.17). La distribución de  $\text{SiO}_2$  es más difícil de determinar, porque el propio sustrato contiene silicato de magnesio y aluminio, pero hay un notable incremento de la relación Si/Mg media del material sin recubrir (1,6) al material recubierto (8,6). La fracción atómica de Si respecto al total de metales es mucho más constante que la del Ti, que aunque tiene un valor medio de 0,08 varía en un rango entre 0,26 y 0,02.

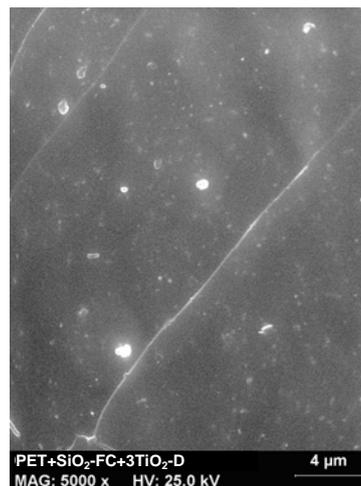


Figura 3.16. Micrografía SEM de PET con  $\text{SiO}_2$ -FC y tres capas de  $\text{TiO}_2$ -D (5000 x).

Estos resultados sugieren que el sol  $\text{SiO}_2$ -FC moja bien la superficie del PET y forma una capa relativamente uniforme, pero la interacción de esta capa con el sol de  $\text{TiO}_2$  no es buena y más que una película se forman aglomerados o partículas. Este hecho se ve corroborado por la menor cantidad de  $\text{TiO}_2$  depositada con este procedimiento en comparación con el procedimiento que emplea PDDA, de acuerdo con los resultados obtenidos mediante XEDS y UV-VIS.

Las muestras PET-PDDA- $\text{TiO}_2$  contienen Si y Ti distribuido de forma homogénea por toda la superficie, pero el recubrimiento está ampliamente cuarteado. El PDDA cumple la función de facilitar la adherencia de la sílice y suaviza los defectos del PET, favoreciendo la homogeneidad del recubrimiento, pero origina la formación de las grietas, como se observa al comparar las dos micrografías obtenidas por SEM de la Figura 3.17.

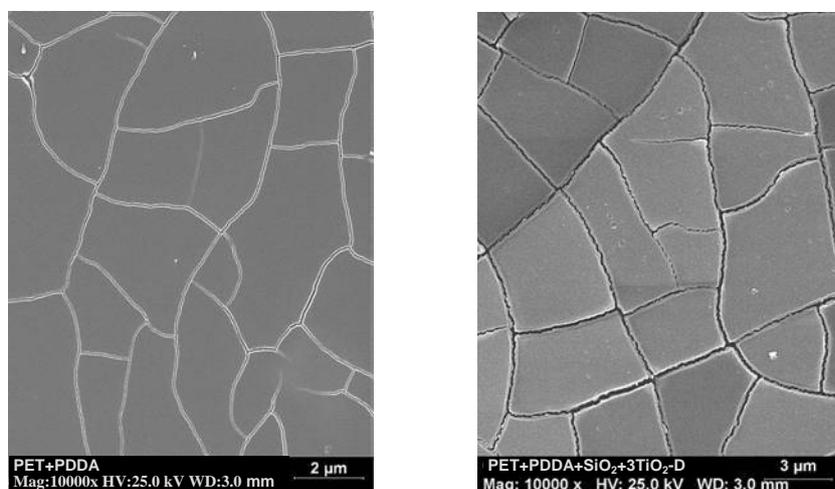


Figura 3.17. Micrografías SEM de PET con PDDA a partir de disolución acuosa, antes (izquierda, 10.000 x) y después de añadir  $\text{SiO}_2$  y tres capas de  $\text{TiO}_2$  (derecha, 10.000 x).

Se estudió el efecto que tiene el tipo de solvente de PDDA sobre el recubrimiento, disolviéndolo además de en agua, como se había hecho anteriormente, en mezclas etanol-agua con el 25% y con el 75% de etanol. Diluir el PDDA en una mezcla etanol-agua mejoró el proceso de secado de la capa de PDDA y, como consecuencia, el cuarteado de las películas disminuyó drásticamente. En ambos casos, con un 25% y un 75% de etanol en el solvente del PDDA, se detecta Ti en toda la superficie y apenas se forman grietas.

En tercer lugar se recubrieron los soportes con el  $\text{TiO}_2$ -HT, preparado en condiciones hidrotermales y posteriormente sometido a un intercambio agua/etanol. Las muestras de CA y PET presentan una distribución de Ti heterogénea, como se observa en la Figura 3.18 para muestras con una sola capa. Sólo se detecta Ti en las zonas blanquecinas y es posible que se degrade el polímero por la inmersión en etanol. Sobre todo el acetato de celulosa, que se deforma visiblemente tras la inmersión y carece de la protección de capas intermedias como el PET.

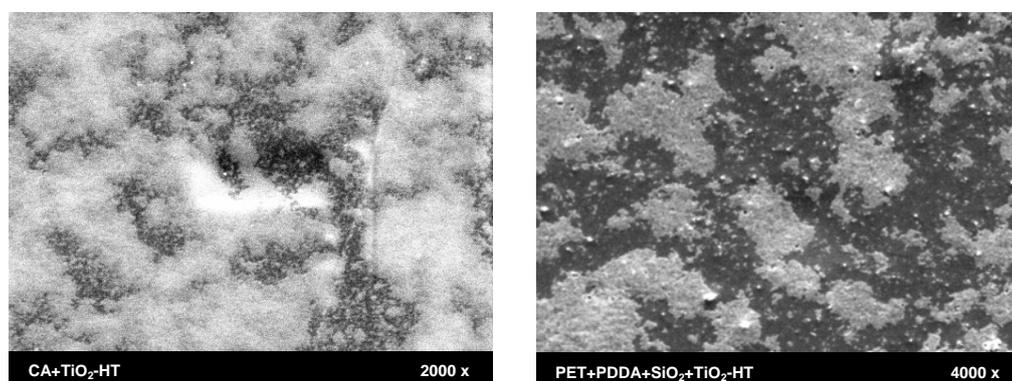


Figura 3.18. SEM de CA con 1 capa de  $\text{TiO}_2$ -HT (izquierda) y PET con PDDA (disolución acuosa con 25% etanol),  $\text{SiO}_2$  y 1 capa de  $\text{TiO}_2$ -HT (derecha, 4.000x).

### 3.5 Fotodegradación de los soportes poliméricos

La fotooxidación de los materiales poliméricos, que generalmente ocurre con facilidad y da lugar a la degradación del polímero, disminuyendo su transparencia y su resistencia mecánica [23], se puede ver favorecida por el efecto catalítico del  $\text{TiO}_2$  [24]. De hecho en algunos estudios recientes se aprovecha esta característica para preparar materiales compuestos polímero- $\text{TiO}_2$  con el objetivo de obtener materiales autodegradables [25], [26]. Por el contrario, en el caso de las películas de  $\text{TiO}_2$  preparadas sobre poli(etilén tereftalato) y acetato de celulosa en este trabajo de investigación el fin es la oxidación de las especies contaminantes adsorbidas sobre la película sin oxidar el sustrato. Según los estudios de envejecimiento realizados por Wallner y col., el comportamiento a largo plazo del PET y el CA es comparable al del policarbonato [27]. Se investigó la fotooxidación de estos dos materiales mediante ensayos de envejecimiento, en condiciones tanto solares (Tabla 3.1 y Tabla 3.2) como aceleradas (Tabla 3.3), así como el efecto que tiene el recubrimiento fotoactivo sobre el proceso de degradación y la posibilidad de proteger el sustrato mediante la deposición de una capa de sílice entre la película fotoactiva y el sustrato.

La degradación a la intemperie se produce por irradiación solar, de  $\lambda > 300$  nm, que alcanza a todo el volumen de los polímeros. La absorción se debe básicamente a los grupos cromóforos de PET y CA, los grupos carbonilo ( $\text{C}=\text{O}$ ) en ambos polímeros y, además, los grupos acetal ( $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ ) en el caso del CA. El resultado es una reducción significativa del peso molecular por las rupturas de cadena principal, la escisión de grupos acetato en el CA y pérdidas de pequeños compuestos, que se correlaciona con el deterioro de las propiedades físicas de los polímeros [28], [29], como la pérdida de resistencia a la tracción, característica de la reducción del tamaño de cadena [30].

El envejecimiento acelerado se llevó a cabo con radiación de  $270 < \lambda < 400$  nm. Tras la exposición de los soportes a condensación y radiación UV en la cámara QUV el PET se tornó amarillento y el CA sólo muy ligeramente rosado, ambos se volvieron quebradizos (Figura 3.19). El PET absorbe completamente la radiación de longitud de onda inferior a 310 nm y ésta es la causa del elevado deterioro superficial observado. Por propagación de las grietas superficiales se produce la fractura con facilidad. A  $\lambda > 310$  la absorción es menos intensa y por tanto se produce de forma progresiva. Day y col. estudiaron el deterioro del PET por irradiación con diferentes longitudes de onda y comprobaron que la diferencia entre los cambios superficiales que se producen cuando se irradia con  $\lambda$  menor o mayor de 315 nm es muy superior a la diferencia entre las transformaciones que se miden por transmisión, en las que se tiene en cuenta todo el volumen de muestra [31]. En cuanto al CA, apenas absorbe en esta zona del espectro, no sufre una degradación superficial tan importante, pero al tener un espesor 3 veces menor (0,05 mm frente a 0,15 mm del PET) la fractura se produce con relativa facilidad.



Figura 3.19. Polímeros tras 300 horas de envejecimiento acelerado (borde inferior no expuesto, para comparación).

### 3.5.1 Envejecimiento por exposición al sol

El progreso del deterioro de ambos tipos de materiales se siguió, además de visualmente, mediante medidas de transmitancia UV-VIS cada cierto tiempo. La Figura 3.20 muestra algunas medidas de transmitancia UV-VIS en el rango 270-400 nm -donde ocurren los fenómenos de interés- de las muestras expuestas al sol en la primera serie protegidas de la intemperie, situación similar a la de operación en un reactor solar (Tabla 3.1). A modo de comparación se incluye la transmitancia de las mismas muestras tras en ensayo de envejecimiento acelerado.

Tabla 3.1. Muestras sometidas al estudio de fotodegradación solar en la primera serie.

| Soporte | Tipo de sol         | Nº capas | Soporte | Tipo de sol         | Nº capas |
|---------|---------------------|----------|---------|---------------------|----------|
| PET     |                     |          | CA      |                     |          |
| PET     | TiO <sub>2</sub> -D | 3        | CA      | TiO <sub>2</sub> -D | 3        |

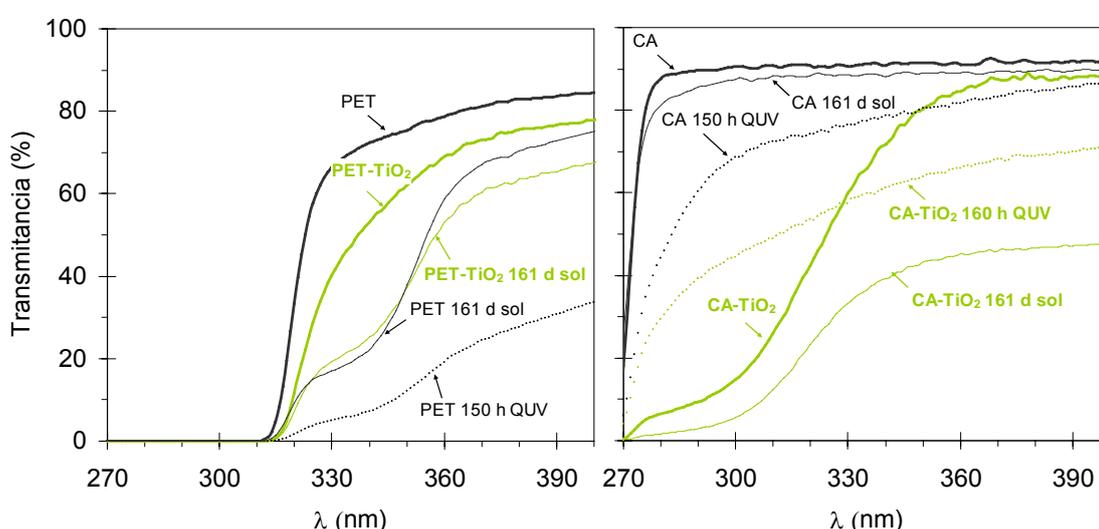


Figura 3.20. Fotodegradación y efecto fotocatalítico en PET (izquierda) y CA (derecha). Transmitancia antes (negro) y después del recubrimiento con 3 capas de TiO<sub>2</sub>-D (verde), frescos y tras envejecimiento al sol (161 días) o acelerado en cámara QUV (150 horas)<sup>1</sup>.

El CA transmite prácticamente el 90% de la radiación incidente en este rango de longitudes de onda, excepto para las longitudes más bajas, y en presencia de TiO<sub>2</sub> aparece una banda de absorción correspondiente al ancho de banda del semiconductor. No se observa ninguna banda asociada a la fotodegradación del polímero. La absorción del PET a  $\lambda < 325$  nm está relacionada con los anillos bencénicos [27], mientras que el color amarillento de las muestras envejecidas, sobre todo en los ensayos de envejecimiento acelerado, se corresponde con la banda de absorción que aparece centrada en torno a 330-350 nm, que ha sido asignada a la formación del grupo quinona [30], [32]. La transmitancia del PET tras 161 días de exposición a la radiación solar con y sin recubrimiento de titanía fue similar. A 340 nm la pérdida de transmitancia respecto al material no degradado fue del 54% y del 40%. El CA resistió muy bien la fotodegradación, sin embargo cuando se sumó el efecto catalítico del recubrimiento de titanía perdió tras 161 días de exposición al sol el 45% de la transmitancia inicial del material a 340 nm.

<sup>1</sup> La curva del PET-TiO<sub>2</sub> 150h QUV es similar a la del soporte sin recubrir (PET 150h QUV). No se ha incluido para no perjudicar la claridad de la figura.

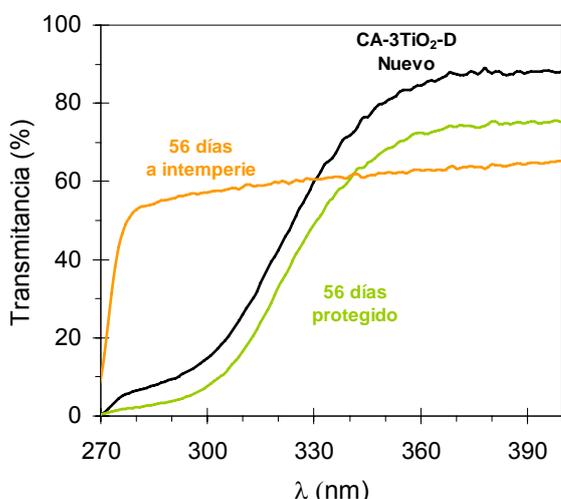


Figura 3.21. Transmancia de CA recubierto tras exposición a intemperie. Efecto de la fotodegradación y cantidad de TiO<sub>2</sub>.

Los resultados obtenidos en la cámaras abierta a la intemperie y en la protegida con un cerramiento de vidrio borosilicato son similares, excepto por una ligera disminución general de la transmitancia en los materiales expuestos a la intemperie debido a la deposición de suciedad. La excepción la constituyen las muestras de CA con TiO<sub>2</sub> (ver Figura 3.21), en las que a juzgar por el aumento de transmitancia con el tiempo de exposición en la zona de absorción del semiconductor, la película de TiO<sub>2</sub> se desprende por los efectos atmosféricos

(viento, lluvia). Esto es un síntoma indicativo de la baja resistencia de los recubrimientos sobre CA. El acetato de celulosa absorbe agua [33] y pierde resistencia cuando está mojado, lo que puede ser una de las causas de la baja resistencia del recubrimiento.

A partir de los resultados obtenidos en la primera serie se decidió realizar una segunda serie de estudios de envejecimiento en una cámara grande, preparada para la sujeción de más muestras de menor tamaño. La ventana de la cámara era de vidrio borosilicato, como protección de la intemperie y similar de un reactor solar, y se dotó a la cámara de ventilación. Se estudió el efecto del número de capas de titania y de la deposición de una capa intermedia de sílice analizando las muestras indicadas en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Muestras sometidas al estudio de fotodegradación solar en la segunda serie.

| Soporte | Tipo de sol          | Nº capas | Soporte | Tipo de sol          | Nº capas |
|---------|----------------------|----------|---------|----------------------|----------|
| PET     |                      |          | CA      |                      |          |
| PET     | TiO <sub>2</sub> -D  | 1/3/5/7  | CA      | TiO <sub>2</sub> -D  | 1/3/5/7  |
| PET     | (PDDA)               | (1)      |         |                      |          |
| PET     | (PDDA)               | (1)      |         |                      |          |
|         | SiO <sub>2</sub>     | 1        |         |                      |          |
|         | (PDDA)               | (1)      |         |                      |          |
| PET     | SiO <sub>2</sub>     | 1        |         |                      |          |
|         | TiO <sub>2</sub> -D  | 1/3      |         |                      |          |
| PET     | SiO <sub>2</sub> -FC | 1        | CA      | SiO <sub>2</sub> -FC | 1        |
| PET     | SiO <sub>2</sub> -FC | 1        | CA      | SiO <sub>2</sub> -FC | 1        |
|         | TiO <sub>2</sub> -D  | 1        |         | TiO <sub>2</sub> -D  | 1        |

En la Figura 3.22 se muestra el efecto del número de capas de TiO<sub>2</sub> en la pérdida de transmitancia a 340 nm. En el caso del PET, que se degrada mediante reacciones activadas por la radiación que absorbe y el efecto catalítico del recubrimiento apenas tiene importancia, a medida que aumenta el número de capas de TiO<sub>2</sub> menor es la radiación dañina que alcanza al polímero y, por tanto, la pérdida de transmitancia. En el caso del CA la degradación es debida principalmente al efecto fotocatalítico del recubrimiento y, como

consecuencia, a medida que aumenta el número de capas mayor es la pérdida de transmitancia observada.

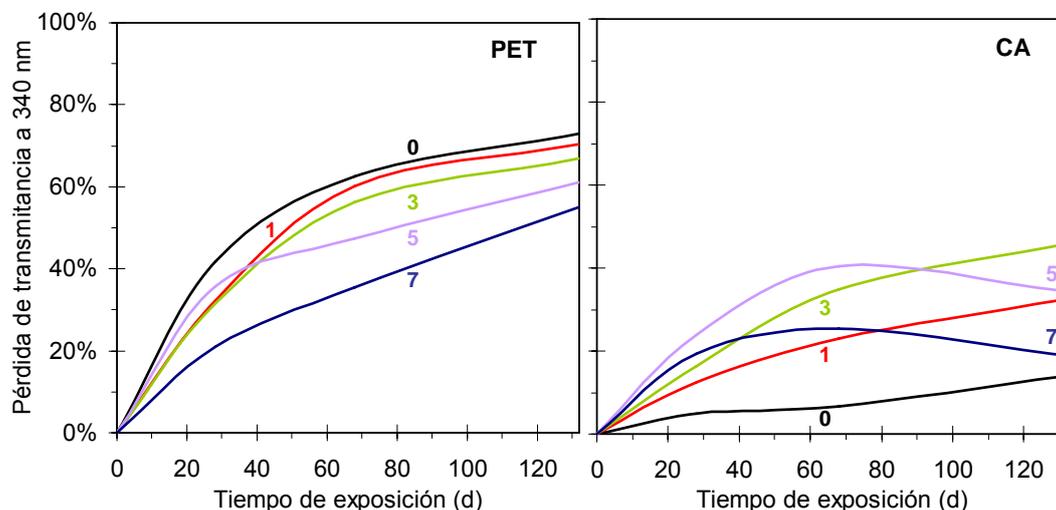


Figura 3.22. Pérdida de transmitancia a  $\lambda=340$  nm con el tiempo de exposición al sol. Envejecimiento de PET (izquierda) y CA (derecha) y efecto de la cantidad de  $\text{TiO}_2$  (0, 1, 3, 5 ó 7 capas de  $\text{TiO}_2\text{-D}$ ).

Con el tiempo de exposición progresa la degradación de los polímeros; sin embargo en el caso del acetato de celulosa en la transmitancia a 340 nm se observa un menor deterioro a tiempos de exposición elevados para recubrimientos con más capas de  $\text{TiO}_2$ . Este efecto es el del desprendimiento del recubrimiento, mostrado en la Figura 3.21. La protección frente al viento y la lluvia en esta segunda serie es mejor que en la cámara que estaba abierta a la intemperie en la primera serie, pero no total, sino que las grandes aberturas superiores e inferiores permiten la entrada del agua y las corrientes de aire.

Lejos de favorecer la resistencia de los polímeros a la fotodegradación, la capa de  $\text{SiO}_2$  intermedia o bien no se adhirió al polímero, caso del CA, o sí se adhirió, caso del PET, y ocasionó una pérdida de transmitancia del material con el tiempo, como se ejemplifica en la Figura 3.23. No está clara la causa de este comportamiento inesperado, que quizá podría deberse a un incremento de la actividad fotocatalítica debido a la presencia del  $\text{SiO}_2$  [34]. El efecto protector buscado no se produce porque la oxidación del PET no se debe tanto a las especies generadas durante la fotocatalisis, contra las que el  $\text{SiO}_2$  podría actuar como barrera, como a la propia absorción de radiación UVA, a la que el  $\text{SiO}_2$  es transparente. Matsuda y col. sintetizaron películas de sílice con nanocristales de  $\text{TiO}_2$ -anatasa por sol-gel sobre PET, PC y resina acrílica, con y sin la adición de polietilenglicol (PEG), un surfactante no iónico. Sin PEG la cristalización ocurrió sólo en la superficie de la película, con menor dispersión y mayor tamaño de cristales que con PEG, lo que dio lugar a peor actividad, pero según los autores se consiguió proteger los polímeros frente al envejecimiento, aunque no se muestra de qué modo lo han comprobado [35]. En el caso del acetato, parece interesante seguir trabajando en conseguir un recubrimiento que evite el daño al sustrato, pues es el  $\text{TiO}_2$  el que acelera su envejecimiento debido al efecto fotocatalítico. Su recubrimiento a través de otras rutas sol-gel con  $\text{SiO}_2$  u otros semiconductores alternativos, como por ejemplo el  $\text{SnO}_2$  o el  $\text{CeO}_2$ , que presenta una menor actividad, podría reducir el daño provocado fotocatalíticamente.

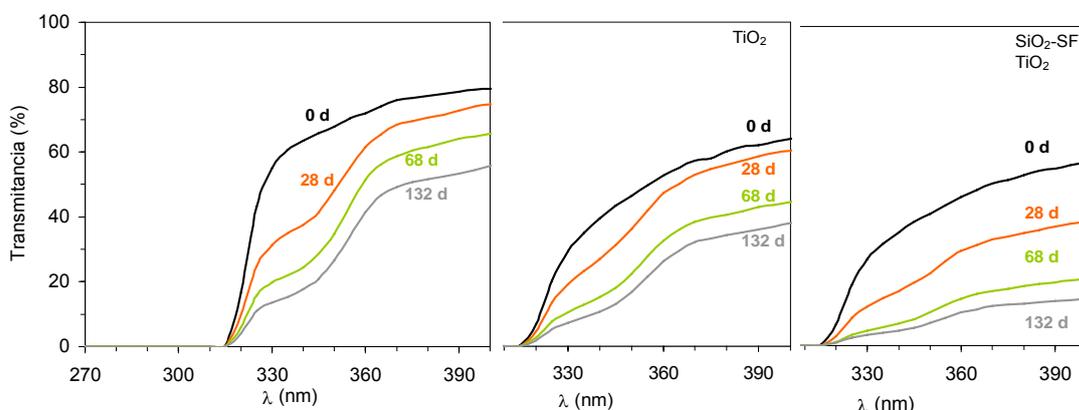


Figura 3.23. Envejecimiento al natural de PET sin recubrir (izquierda), con 1 capa de  $\text{TiO}_2\text{-D}$  (centro) y con 1 capa de  $\text{SiO}_2\text{-SF}$  entre el sustrato y la capa de  $\text{TiO}_2\text{-D}$  (derecha).

### 3.5.2 Envejecimiento acelerado en cámara climática

Paralelamente a los estudios de envejecimiento en condiciones reales, de larga duración, se realizaron estudios en la cámara de envejecimiento acelerado en los que se investigó el efecto de varios tipos de recubrimientos que se recogen en la Tabla 3.3. No se puede establecer una correlación válida entre el tiempo de exposición en la cámara y el de exposición a la intemperie, ya que el envejecimiento a la intemperie depende multitud de variables, tanto geográficas (altitud, latitud), como de la variabilidad climática interanual y estacional del tiempo. La correlación también depende del tipo de lámpara, las condiciones de operación en la cámara, así como el tipo de material ensayado. Por ello los datos obtenidos en la cámara climática son orientativos y, sobre todo, un método de comparación. Sin embargo, algunos autores han intentado obtener una correlación aproximada. Grossman llegó a la conclusión de que una hora en QUV equivale a 17 horas a la intemperie, con una variación entre 8:1 y 25:1, dependiendo del material ensayado [36].

Tabla 3.3. Muestras sometidas a envejecimiento acelerado en la cámara climática QUV.

| Soporte | Tipo de sol               | Nº capas | Soporte | Tipo de sol               | Nº capas |
|---------|---------------------------|----------|---------|---------------------------|----------|
| PET     |                           |          | CA      |                           |          |
| PET     | $\text{TiO}_2\text{-D}$   | 3        | CA      | $\text{TiO}_2\text{-D}$   | 3        |
|         | (PDDA)                    | (1)      |         |                           |          |
| PET     | $\text{SiO}_2$            | 1        |         |                           |          |
|         | $\text{TiO}_2\text{-D}$   | 3        |         |                           |          |
|         | (PDDA)                    | (1)      |         |                           |          |
| PET     | $\text{SiO}_2\text{-FC}$  | 1        |         |                           |          |
|         | $\text{TiO}_2\text{-D}$   | 1        |         |                           |          |
|         | (PDDA 75% et.)            | (1)      |         |                           |          |
| PET     | $\text{SiO}_2$            | 1        | CA      | $\text{TiO}_2\text{-DTr}$ | 3        |
|         | $\text{TiO}_2\text{-DTr}$ | 3        |         |                           |          |
|         | (PDDA 75% et.)            | (1)      |         |                           |          |
| PET     | $\text{SiO}_2$            | 1        | CA      | $\text{TiO}_2\text{-HT}$  | 3        |
|         | $\text{TiO}_2\text{-HT}$  | 3        |         |                           |          |

Los ensayos en la cámara QUV duraron 350 horas, tras las cuales las muestras recubiertas tenían un aspecto frágil y eran quebradizas, al igual que se observó en los soporte sin recubrir. En el caso de las muestras preparadas con el sol  $\text{TiO}_2\text{-HT}$ , al daño originado por

las condiciones de la cámara climática se sumó el provocado por el etanol al polímero, especialmente al acetato de celulosa, y fue difícil evitar la fractura durante su manejo. También perdieron gran parte de la transmitancia, rápidamente en el caso de materiales PET, que ya eran prácticamente opacos a las 150h, y progresivamente en el de materiales CA, que al final del ensayo aún conservaban en torno al 50% de la transmitancia inicial (con la excepción comentada de CA-HT, dañada por el etanol). Ninguna de las muestras con la capa de sílice mostró una mejoría en la resistencia a la degradación, de acuerdo con los resultados obtenidos con radiación solar. El espectro de absorción del PET antes y después de la exposición a la radiación UV obtenido en un espectrómetro FT-IR, tanto del sustrato sólo (Figura 3.24) como con distintos recubrimientos, permite entrever el mecanismo de degradación.

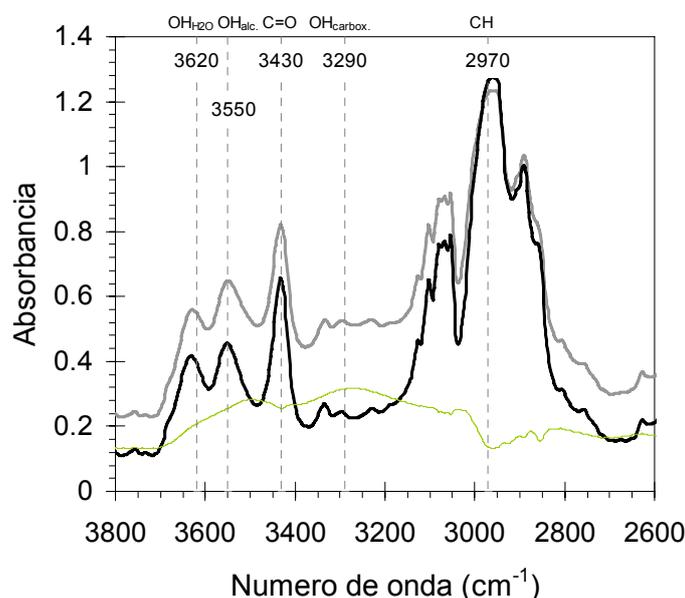
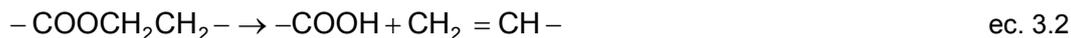


Figura 3.24. Espectro FT-IR de PET, antes y después de su exposición al sol durante 132 días y diferencia entre ambos espectros (—).

La banda de absorción centrada a  $3620\text{ cm}^{-1}$  se puede asignar a la vibración de tensión del enlace O-H del  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbida, la centrada a  $3550\text{ cm}^{-1}$  a la tensión de los grupos OH alcohólicos terminales, la centrada a  $3430\text{ cm}^{-1}$  al sobretono de la absorción fundamental C=O (situada a  $1710\text{ cm}^{-1}$ ), la centrada a  $3290\text{ cm}^{-1}$  a la vibración de tensión del O-H del grupo carboxílico y la banda a  $2970\text{ cm}^{-1}$  a la vibración C-H [37], [28]. La formación de grupos terminales alcohólicos y carboxílicos en el PET se refleja en el incremento de absorbancia en una banda ancha correspondiente a la suma de las contribuciones de ambos grupos. La formación de grupos carboxílicos ocurre mediante una reacción Norrish tipo 2 (ec. 3.2) [38]. Cada nuevo grupo ácido terminal corresponde a una ruptura de la cadena polimérica y fomenta el progreso de la degradación [39]:



Conjuntamente a las alteraciones señaladas, en la literatura se hace referencia a la formación de múltiples productos [40], [41] y a la pérdida de moléculas como CO y  $\text{CO}_2$  [38], [29] durante la degradación de estos materiales.

### 3.6 Conclusiones

Las características de las películas dependen de la velocidad de extracción, las propiedades del sol (condiciones de síntesis, empleo de surfactantes), las propiedades del sustrato, el número de capas aplicadas y el tratamiento térmico.

Mediante síntesis sol-gel en medio acuoso y peptización ácida se obtuvo  $\text{TiO}_2$  con un tamaño de dominio cristalino de 3,9 nm (90% anatasa), con el que se pudo recubrir por impregnación directa y secado a temperatura ambiente tanto vidrio borosilicato como materiales térmicamente sensibles.

Los recubrimientos fueron relativamente homogéneos y sólo en algunas zonas cercanas al borde aparecieron algunas grietas y aglomerados. La homogeneidad se puede incrementar con el empleo de surfactantes, pero éstos no se pueden eliminar por calcinación de los soportes poliméricos.

El espesor de la película fue proporcional al número de capas depositadas, alcanzándose un espesor de unos 100 nm con 3 inmersiones, hasta que con 5 capas el incremento de cantidad de fotocatalizador y de absorción de radiación conseguido con más inmersiones empieza a ser poco rentable.

El tamaño de cristal se incrementó hasta los 7,3 nm mediante tratamiento térmico durante 3 horas a 350° C, y tras la sinterización el espesor de las películas se redujo un 20%. En el caso de los soles mixtos  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  los cristales fueron menores y sin contribución alguna de  $\text{ZrO}_2$  cristalino; las películas obtenidas con el mismo número de capas fueron más finas que las obtenidas con el sol de  $\text{TiO}_2$ . El tratamiento hidrotermal del sol permitió incrementar el tamaño cristalino del  $\text{TiO}_2$  hasta 5,9 nm, pero para obtener una suspensión estable fue necesario el tratamiento con ultrasonidos.

Con la ayuda de tensioactivos se depositó una capa de  $\text{SiO}_2$  intermedia entre el recubrimiento fotoactivo y el PET. Esta capa, sin embargo, no consiguió evitar la fotodegradación del sustrato, que se produce por efecto de la radiación absorbida, a la que el  $\text{SiO}_2$  es transparente.

El  $\text{SiO}_2$  no se pudo depositar sobre el CA. Es interesante seguir trabajando en conseguir adherir ésta u otro tipo de capas intermedias sobre el CA, ya que éste se degrada cuando es irradiado sólo bajo el efecto fotocatalítico del recubrimiento de  $\text{TiO}_2$ . Por otro lado, este recubrimiento puede tener una doble función si mejora la adherencia del  $\text{TiO}_2$  al sustrato, ya que la resistencia de la película, que se desprendió por efecto del viento y la lluvia, fue moderada. Otra estrategia para mejorar la adherencia del recubrimiento es seguir investigando en la modificación de la superficie con algún tratamiento que no dañe al polímero, método empleado por diversos autores para conseguir un buen recubrimiento sobre polímeros [42], [43].

El intercambio del agua por etanol, de menor tensión superficial, no resultó adecuado, ya que el alcohol dañó los sustratos polimérico.

### 3.7 Bibliografía

1. Dutschke, A., Diegelmann, C. and Löbmann, P., *Nucleation and growth of TiO<sub>2</sub> thin films on modified polystyrene surfaces*. Chem. Mater., 2003. **15**(18): p. 3501-3506.
2. Bischoff, B.L. and Anderson, M.A., *Peptization process in the sol-gel preparation of porous anatase (TiO<sub>2</sub>)*. Chem.Mater., 1995. **7**: p. 1772-1778.
3. Li, Y., White, T.J. and Lim, S.H., *Low-temperature synthesis and microstructural control of titania nano-particles*. J. Solid State Chem., 2004. **177**(4-5): p. 1372-1381.
4. Yamazaki, S. and Nakamura, N., *Photocatalytic reactivity of transparent titania sols prepared by peptization of titanium tetraisopropoxide*. J. Photochem. Photobiol. A, 2008. **193**(1): p. 65-71.
5. Zhang, H. and Banfield, J.F., *Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO<sub>2</sub>*. J. Phys. Chem. B, 2000. **104**(15): p. 3481-3487.
6. Chen, C.H., Kelder, E.M. and Schoonman, J., *Electrostatic sol-spray deposition (ESSD) and characterisation of nanostructured TiO<sub>2</sub> thin films*. Thin Solid Films, 1999. **342**(1-2): p. 35-41.
7. Hu, Y. and Yuan, C., *Low-temperature preparation of photocatalytic TiO<sub>2</sub> thin films on polymer substrates by direct deposition from anatase sol*. Journal of Materials Science and Technology, 2006. **22**(2): p. 239-244.
8. Guglielmi, M., Colombo, P., Peron, F. and Mancinelli Degli Esposti, L., *Dependence of thickness on the withdrawal speed for SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> coatings obtained by the dipping method*. J. Mater. Sci., 1992. **27**(18): p. 5052-5056.
9. Strawbridge, I. and James, P.F., *Factors affecting the thickness of sol-gel derived silica coatings prepared by dipping*. J. Non-Cryst. Solids, 1986. **86**(3): p. 381-393.
10. Sakka, S., Kamiya, K., Makita, K. and Yamamoto, Y., *Formation of sheets and coating films from alkoxide solutions*. J. Non-Cryst. Solids, 1984. **63**(1-2): p. 223-235.
11. Balasubramanian, G., Dionysiou, D.D., Suidan, M.T., Baudin, I. and Laine, J.-M., *Evaluating the activities of immobilized TiO<sub>2</sub> powder films for the photocatalytic degradation of organic contaminants in water*. Appl. Catal. B, 2004. **47**(2): p. 73-84.
12. Langlet, M., Kim, A., Audier, M., Guillard, C. and Herrmann, J.M., *Transparent photocatalytic films deposited on polymer substrates from sol-gel processed titania sols*. Thin Solid Films, 2003. **429**(1-2): p. 13-21.
13. Kim, D.J., Hahn, S.H., Oh, S.H. and Kim, E.J., *Influence of calcination temperature on structural and optical properties of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel dip coating*. Mater. Lett., 2002. **57**(2): p. 355-360.
14. Taylor, D.J., Fleig, P.F. and Hietala, S.L., *Technique for characterization of thin film porosity*. Thin Solid Films, 1998. **332**(1-2): p. 257-261.
15. Kwon, C.H., Shin, H., Kim, J.H., Choi, W.S. and Yoon, K.H., *Degradation of methylene blue via photocatalysis of titanium dioxide*. Mater. Chem. Phys., 2004. **86**(1): p. 78-82.
16. Ting, C.-C., Chen, S.-Y. and Liu, D.-M., *Structural evolution and optical properties of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by thermal oxidation of sputtered Ti films*. J. Appl. Phys., 2000. **88**(8): p. 4628-4633.
17. Wang, Z., Helmersson, U. and Kall, P.-O., *Optical properties of anatase TiO<sub>2</sub> thin films prepared by aqueous sol-gel process at low temperature*. Thin Solid Films, 2002. **405**(1-2): p. 50-54.
18. Aoki, A. and Nogami, G., *Fabrication of anatase thin films from peroxo-polytitanic*

- acid by spray pyrolysis*. J. Electrochem. Soc., 1996. **143**(9).
19. Blais, P., Day, M. and Wiles, D.M., *Photochemical degradation of poly(ethylene terephthalate)*. IV. *Surface changes*. J. Appl. Polym. Sci., 1973. **17**(6): p. 1895-1907.
  20. Wallner, G.M., Platzer, W. and Lang, R.W., *Structure-property correlations of polymeric films for transparent insulation wall applications. Part 1: Solar optical properties*. Solar Energy, 2005. **79**(6): p. 583-592.
  21. Diaz-Parralejo, A., Caruso, R., Ortiz, A.L. and Guiberteau, F., *Densification and porosity evaluation of ZrO<sub>2</sub>-3 mol.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sol-gel thin films*. Thin Solid Films, 2004. **458**(1-2): p. 92-97.
  22. Zhang, X., Fujishima, A., Jin, M., Emeline, A.V. and Murakami, T., *Double-layered TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> nanostructured films with self-cleaning and antireflective properties*. J. Phys. Chem. B, 2006. **110**(50): p. 25142-25148.
  23. Shang, J., Chai, M. and Zhu, Y., *Photocatalytic degradation of polystyrene plastic under fluorescent light*. Environ. Sci. Technol., 2003. **37**(19): p. 4494-4499.
  24. Minabe, T., Tryk, D.A., Sawunyama, P., Kikuchi, Y., Hashimoto, K. and Fujishima, A., *TiO<sub>2</sub>-mediated photodegradation of liquid and solid organic compounds*. J. Photochem. Photobiol. A, 2000. **137**(1): p. 53-62.
  25. Cho, S. and Choi, W., *Solid-phase photocatalytic degradation of PVC-TiO<sub>2</sub> polymer composites*. J. Photochem. Photobiol. A, 2001. **143**(2-3): p. 221-228.
  26. Kubacka, A., Serrano, C., Ferrer, M., Lunsdorf, H., Bielecki, P., Cerrada, M.L., Fernández-García, M. and Fernández-García, M., *High-performance dual-action polymer-TiO<sub>2</sub> nanocomposite films via melting processing*. Nano Lett., 2007. **7**(8): p. 2529-2534.
  27. Wallner, G.M. and Lang, R.W., *Aging of polymeric films for transparent insulation wall applications*. Solar Energy, 2005. **79**(6): p. 603-611.
  28. Day, M. and Wiles, D.M., *Photochemical degradation of poly(ethylene terephthalate)*. I. *Irradiation experiments with the xenon and carbon arc*. J. Appl. Polym. Sci., 1972. **16**(1): p. 175-189.
  29. Nyok-Sai, H., *Photodegradation of cellulose acetate fibers*. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 1977. **15**(3): p. 725-744.
  30. Fechine, G.J.M., Rabello, M.S. and Souto-Maior, R.M., *The effect of ultraviolet stabilizers on the photodegradation of poly(ethylene terephthalate)*. Polym. Degrad. Stab., 2002. **75**(1): p. 153-159.
  31. Day, M. and Wiles, D.M., *Photochemical degradation of poly(ethylene terephthalate)*. II. *Effect of wavelength and environment on the decomposition process*. J. Appl. Polym. Sci., 1972. **16**(1): p. 191-202.
  32. Edge, M., Allen, N.S., Wiles, R., McDonald, W. and Mortlock, S.V., *Identification of luminescent species contributing to the yellowing of poly(ethyleneterephthalate) on degradation*. Polymer, 1995. **36**(2): p. 227-234.
  33. Kalutskaya, E.P. and Gusev, S.S., *IR spectroscopic study of hydration of cellulose acetates and polyvinyl acetate*. Polymer Science U.S.S.R., 1983. **24**(11): p. 2778-2787.
  34. Fu, X., Clark, L.A., Yang, Q. and Anderson, M.A., *Enhanced photocatalytic performance of titania-based binary metal oxides: TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>*. Environ. Sci. Technol., 1996. **30**(2): p. 647-653.
  35. Matsuda, A., Matoda, T., Kogure, T., Tadanaga, K., Minami, T. and Tatsumisago, M., *Formation of anatase nanocrystals-precipitated silica coatings on plastic substrates by the sol-gel process with hot water treatment*. J. Sol-Gel Sci. Technol., 2003. **27**(1): p. 61-69.
  36. Grossman, G.W., *Correlation of laboratory to natural weathering*. Journal of Coatings Technology, 1977. **49**(633): p. 45-54.
  37. Ferreira, L., Evangelista, M.B., Martins, M.C.L., Granja, P.L., Esteves, J.L. and

- Barbosa, M.A., *Improving the adhesion of poly(ethylene terephthalate) fibers to poly(hydroxyethyl methacrylate) hydrogels by ozone treatment: Surface characterization and pull-out tests*. *Polymer*, 2005. **46**(23): p. 9840-9850.
38. Day, M. and Wiles, D.M., *Photochemical degradation of poly(ethylene terephthalate). III. Determination of decomposition products and reaction mechanism*. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1972. **16**(1): p. 203-215.
39. Bikiaris, D.N. and Karayannidis, G.P., *Effect of carboxylic end groups on thermooxidative stability of PET and PBT*. *Polym. Degrad. Stab.*, 1999. **63**(2): p. 213-218.
40. Friedrich, J., Loeschcke, I., Frommelt, H., Reiner, H.-D., Zimmermann, H. and Lutgen, P., *Ageing and degradation of poly(ethylene terephthalate) in an oxygen plasma*. *Polym. Degrad. Stab.*, 1991. **31**(1): p. 97-114.
41. Nakayama, T., *Structure of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Multilayer films*. *J. Electrochem. Soc.*, 1994. **141** (1): p. 237-241.
42. Xiang, J., Zhu, P., Masuda, Y. and Koumoto, K., *Fabrication of Self-Assembled Monolayers (SAMs) and Inorganic Micropattern on Flexible Polymer Substrate*. *Langmuir*, 2004. **20**(8): p. 3278-3283.
43. Zhou, L., Yan, S., Tian, B., Zhang, J. and Anpo, M., *Preparation of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> film with high photocatalytic activity on PET substrate*. *Mater. Lett.*, 2006. **60**(3): p. 396-399.



## 4 Degradación fotocatalítica de H<sub>2</sub>S mediante TiO<sub>2</sub> soportado sobre vidrio

|            |   |            |
|------------|---|------------|
| <b>4.1</b> | <b>Introducción</b>   | <b>109</b> |
| <b>4.2</b> | <b>Procesos no fotocatalíticos</b>                            | <b>111</b> |
| <b>4.3</b> | <b>Ensayos de actividad fotocatalítica</b>                    | <b>111</b> |
| 4.3.1      | Efecto de las características físico-químicas del catalizador | 113        |
| 4.3.1.1    | <i>Cantidad de fotocatalizador</i>                            | 113        |
| 4.3.1.2    | <i>Sistemas TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub></i>               | 114        |
| 4.3.2      | Efecto de las variables de operación                          | 115        |
| 4.3.2.1    | <i>Tiempo de contacto</i>                                     | 116        |
| 4.3.2.2    | <i>Temperatura</i>  | 118        |
| 4.3.2.3    | <i>Vapor de agua</i>  | 120        |
| <b>4.4</b> | <b>Mecanismo de degradación del sulfuro de hidrógeno</b>      | <b>124</b> |
| 4.4.1      | Productos de reacción   | 125        |
| 4.4.2      | Fenómenos de adsorción y desorción                            | 126        |
| 4.4.3      | Mecanismo de la reacción fotocatalítica                       | 128        |
| <b>4.5</b> | <b>Conclusiones</b>   | <b>130</b> |
| <b>4.6</b> | <b>Bibliografía</b>   | <b>131</b> |



## 4.1 Introducción

Tanto los procesos de adsorción-desorción como las reacciones superficiales son etapas necesarias para la eliminación fotocatalítica de contaminantes en aire. Consecuentemente, los fenómenos de transferencia de materia y energía radiante y la velocidad de las reacciones superficiales determinan la cinética y, por tanto, la eficiencia alcanzada. La principal complejidad de los estudios fotocatalíticos reside en la gran cantidad de variables que afectan al proceso y en la dificultad para generalizar o extrapolar, no se deben independizar los resultados de las condiciones en las cuales han sido obtenidos y del tipo de contaminante. Todavía se desconoce el mecanismo de degradación de muchos compuestos, con frecuencia se encuentran afirmaciones en la bibliografía aparentemente contradictorias y son pocos los estudios hechos con mezclas, similares a las condiciones reales. Por otro lado, no existe una estandarización o normalización que permita contrastar resultados y los investigadores no emplean las mismas magnitudes a la hora de medir la evolución de las reacciones fotocatalíticas y la eficiencia de los sistemas de reacción.

El progreso de la reacción se suelen medir en función del tiempo de irradiación, parámetro que sirve para el diseño de reactores discontinuos. Para el diseño de reactores de flujo el parámetro más adecuado es el tiempo espacial del reactor (relación entre el volumen de reacción y el caudal del fluido) o su inverso, la velocidad espacial, que en reacciones no catalíticas permiten determinar el volumen final del reactor. El tiempo espacial coincide con el tiempo de residencia ( $t_r$ ) cuando la densidad del fluido es constante, es decir, en casi todas las reacciones en fase líquida o cuando en fase gas no hay cambio de número de moles y las condiciones son isotérmicas [1].

En reacciones catalíticas el precio y dimensiones del reactor dependen de la cantidad de catalizador, por lo que ésta suele ser la variable de diseño. El tiempo espacial ( $t_s$ ) se expresa entonces en unidades de tiempo y cantidad de catalizador por cantidad de reactante. El parámetro empleado en reacciones en fase gas, si la cantidad de catalizador y de reactante se expresan en las mismas unidades, es la velocidad espacial horaria del gas (*gas hourly space velocity*, GHSV, relación entre el caudal de gas y volumen de catalizador) [2].

En fotocatálisis heterogénea cualquiera de estos parámetros puede ser útil ( $t_r$  [3], [4], GHSV [5],  $t_s$  [6] [7]), sólo hay que definir el parámetro empleado. En el caso de empleo de fotocatalizadores soportados, es conveniente tener en cuenta que el sustrato es inerte y parte del volumen de catalizador puede ser inactivo fotocatalíticamente, por limitaciones de transferencia de materia o de irradiación, pero sin embargo ocupan volumen y tienen masa. Referir el tiempo o velocidad espaciales a la superficie de fotocatalizador irradiada es una alternativa práctica.

Ninguna de estas magnitudes permite comparar sistemas experimentales con irradiancia variable, como los solares. En ensayos solares de tratamiento de aguas con fotocatalizador en suspensión se recurre a la densidad de energía útil acumulada [8], [9] (incluye el tiempo de irradiación, la irradiancia y la relación área/volumen del reactor), que permite describir la evolución de un proceso fotocatalítico en función de la energía captada y, por lo tanto, comparar diferentes sistemas de reacción independientemente de la disponibilidad de radiación.

Para definir la eficiencia de un sistema fotocatalítico se manejan también múltiples términos. La actividad fotocatalítica se mide calculando la velocidad de reacción (referida a masa, superficie o volumen de catalizador), pero para tener una idea de la eficiencia del proceso con frecuencia se emplea la conversión porcentual [10] y la selectividad o grado de mineralización [11], [12]. La conversión depende de múltiples variables, como el tipo de reactor o la alimentación, de modo para realizar comparaciones el rendimiento cuántico [13], [14] (ver Capítulo 1, apartado 1.4), término análogo al de los procesos fotoquímicos homogéneos [15], es un término más aceptado. Sin embargo, algunas magnitudes son difíciles de medir en fotocatalisis heterogénea, por ejemplo determinados flujos de fotones [16], [17], lo que obliga a realizar aproximaciones o a emplear términos alternativos, como el rendimiento cuántico aparente. Con frecuencia no se definen adecuadamente las aproximaciones y variables empleadas, lo que da lugar a confusión, ambigüedad e inexactitud en los datos recogidos en la bibliografía, como plantea Serpone [18], [19].

Según el objetivo final (diseño, análisis, comparación de fotocatalizadores, de fotorreactores, de tecnologías, etc. [20]) y el parámetro que se quiere optimizar, es interesante emplear unas variables u otras, que son complementarias. Son necesarias varias magnitudes para definir un sistema o hacer comparaciones [21], [22], que en todo caso serán relativas.

Es necesario conocer el mecanismo de los procesos fotocatalíticos para determinar la ecuación de velocidad y optimizar las condiciones de operación y de diseño del reactor. Sin conocer todas las especies que intervienen en el proceso esto es muy complejo, de modo que se han desarrollado varios modelos para formular ecuaciones de velocidad de reacción a las que ajustar los datos obtenidos en los ensayos cinéticos, que permitan obtener las constantes de las reacciones fotocatalíticas. El modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (LH) es el más ampliamente utilizado para las reacciones fotocatalíticas heterogéneas y se fundamenta en el carácter superficial de estas reacciones, que convierte los fenómenos de adsorción en decisivos. La ecuación de velocidad del modelo que tiene en cuenta la adsorción competitiva de todos los compuestos gaseosos presentes en la corriente de aire, incluidos subproductos, oxígeno y vapor de agua, es la ec. 4.1, que se simplifica para concentraciones de oxígeno y vapor de agua constantes y considerando la adsorción de los productos de la reacción (tanto intermedios como finales) no competitiva o que su concentración es pequeña.

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1 + KC + \sum_i K_i C_i}; \quad (i = 1, \dots, n) \quad \text{ó} \quad r = \frac{kKC}{1 + KC} \quad \text{ec. 4.1}$$

donde  $r$  es la velocidad de reacción,  $C$  la concentración del contaminante,  $C_i$  la concentración del compuesto  $i$ ,  $n$  el número de compuestos gaseosos que compite por la adsorción,  $k$  la constante de la velocidad de reacción y  $K$  y  $K_i$  la constante de adsorción del contaminante y del compuesto  $i$ .

En principio, la constante de adsorción  $K$  se puede determinar mediante la isoterma de adsorción en oscuridad, sin embargo, la  $K$  obtenida de este modo puede ser significativamente diferente a la determinada a partir de los datos cinéticos de los ensayos fotocatalíticos [23], de modo que éste último es el método más adecuado para su obtención. Si se sustituye la expresión de L-H en la ecuación de diseño de un reactor de flujo en pistón se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{V/Q}{(C_0 - C)} = \frac{1}{k} + \frac{1}{kK} \frac{\ln(C_0 - C)}{(C_0 - C)} \quad \text{ec. 4.2}$$

Los datos empíricos fotocatalíticos se ajustan frecuentemente a esta ecuación, lo que permite calcular las constantes cinéticas [24], [25], pero esto no es posible en los casos en los que la desactivación impide alcanzar un estado estacionario. Algunos modelos más complejos tienen en cuenta la desactivación del fotocatalizador [26], [27].

En este capítulo se pretende evaluar si es posible degradar fotocatalíticamente el H<sub>2</sub>S y de qué factores depende el proceso. Para aplicar esta tecnología a un problema real es necesario entender el mecanismo de los fenómenos que tienen lugar, con el objetivo de poder predecir y optimizar el sistema fotocatalítico, pero hasta el momento no se conoce apenas nada sobre la degradación fotocatalítica de sulfuro de hidrógeno.

## 4.2 Procesos no fotocatalíticos

Es importante distinguir si los fenómenos que tienen lugar cuando se irradia el fotocatalizador en presencia de sulfuro de hidrógeno son debidos puramente a reacciones fotocatalíticas heterogéneas o hay otros fenómenos que interfieren, de modo positivo o negativo, de modo que en primer lugar se investigó qué fenómenos tienen lugar en el sistema fotocatalítico en ausencia de radiación. Se comprobó que a la temperatura de trabajo la eliminación del sulfuro de hidrógeno no tiene lugar ni fotolíticamente -la irradiación sin fotocatalizador no es efectiva-, ni catalíticamente -el fotocatalizador requiere ser activado mediante la incidencia de radiación-, ni se debe a la adsorción del contaminante por el fotocatalizador -su capacidad de adsorción es limitada y se satura antes de realizar el ensayo fotocatalítico-. Por otro lado, el aumento de temperatura debido a la emisión de calor de la fuente de radiación tampoco es responsable de la eliminación del sulfuro de hidrógeno en los ensayos realizados, por lo que la conversión tiene lugar únicamente por vía fotocatalítica.

En los ensayos realizados, cuando la corriente gaseosa se hizo pasar por el fotocatalizador en el reactor sin irradiar se observó un descenso inicial de la concentración de H<sub>2</sub>S (Figura 4.1). Este descenso se debió a la adsorción del contaminante, y no a su destrucción. El sistema alcanzó enseguida el equilibrio y recuperó el valor de la concentración de entrada en menos de una hora. El tiempo necesario para alcanzar el equilibrio depende de la humedad y la concentración de contaminante y de la capacidad de adsorción del sistema, que es función del tipo, propiedades y masa del fotocatalizador empleado y de la temperatura. Cambios de temperatura y del entorno electrónico en la superficie durante la irradiación en el proceso fotocatalítico generan alteraciones del equilibrio de adsorción que han de ser tenidos en cuenta, por ejemplo con el encendido de la lámpara. Por otro lado, las zonas de fotocatalizador que no son alcanzadas por la radiación no son inertes en el proceso global si la capacidad de adsorción es importante [28]. En los apartados 4.3.2.2 y 4.3.2.3 se hablará más sobre la importancia de la temperatura y la humedad en los procesos de adsorción en relación con la actividad fotocatalítica.

## 4.3 Ensayos de actividad fotocatalítica

En este capítulo se analiza el mecanismo de eliminación fotocatalítica de sulfuro de hidrógeno y el efecto de múltiples variables sobre la eficiencia del proceso. Para realizar este estudio se empleó como fotocatalizador dióxido de titanio sintetizado mediante sol-gel y

depositado por dip-coating sobre anillos de vidrio borosilicato, material empleado con frecuencia como soporte en fotocatalisis. En el capítulo siguiente se investiga la posibilidad de emplear un nuevo tipo de soporte para el  $\text{TiO}_2$ , estructuras tipo panel de materiales poliméricos orgánicos, y se analiza las diferencias encontradas entre ambos tipos de soportes. Los resultados obtenidos permitirán completar el conocimiento sobre el proceso de degradación fotocatalítica del  $\text{H}_2\text{S}$ .

La evolución de la concentración de sulfuro de hidrógeno en la corriente de salida durante un ensayo fotocatalítico típico en ausencia de humedad está representada en la Figura 4.1.

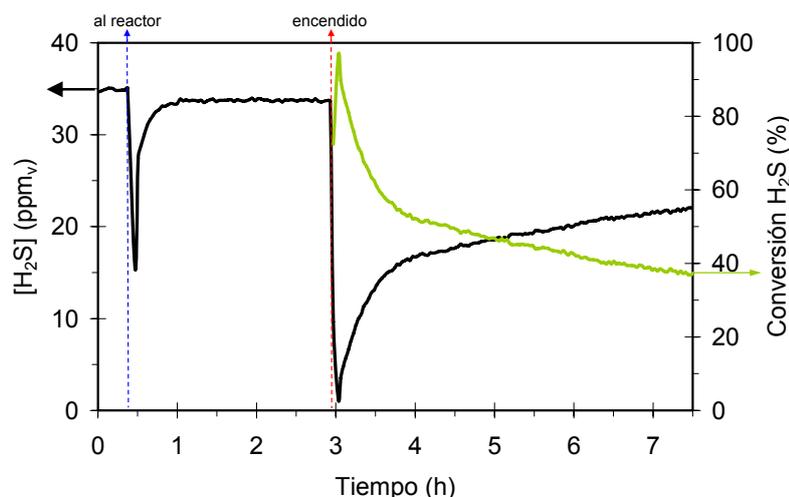


Figura 4.1. Ensayo fotocatalítico típico realizado con anillos de borosilicato recubiertos con  $\text{TiO}_2$ . Tratamiento de una corriente de aire seco de  $200 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  con  $35 \text{ ppm}_v \text{ H}_2\text{S}$ .

Cuando se irradia el fotocatalizador parte del contaminante inicialmente presente en la corriente es eliminado. En la corriente de salida de la totalidad de los ensayos realizados se detectó, además del sulfuro de hidrógeno que no ha reaccionado, dióxido de azufre, que aparece transcurrido un tiempo de irradiación. La mayoría del sulfuro de hidrógeno eliminado es oxidado a sulfato, que queda retenido en los centros activos superficiales, lo que impide que se alcance el estado estacionario por la desactivación del fotocatalizador (ver el apartado de desactivación en el siguiente capítulo). El  $\text{SO}_2$  fue identificado por FT-IR y GC-MS y cuantificado mediante micro-cromatografía, pero no se pudo cuantificar el sulfato, lo que impidió cerrar el balance de azufre de forma precisa.

Entre los parámetros de operación que determinan el rendimiento de los procesos fotocatalíticos, el régimen de flujo afecta principalmente a la transferencia de materia externa, mientras que la concentración -tanto del contaminante como de otros componentes de la corriente gaseosa, principalmente oxígeno y vapor de agua- afecta a la velocidad de las reacciones superficiales. La temperatura, variable determinante en la cinética de reacciones convencionales activadas térmicamente, juega un papel pequeño en las reacciones activadas fotónicamente, pero puede ser una variable importante en los procesos de adsorción-desorción, mientras que la intensidad de la radiación es la que afecta a la cinética, al ser la adsorción de fotones la que activa la reacción. Además de las variables de operación, las características físico-químicas del fotocatalizador y su distribución dentro del reactor definirán el comportamiento del sistema.

### 4.3.1 Efecto de las características físico-químicas del catalizador

#### 4.3.1.1 Cantidad de fotocatalizador

En las reacciones fotocatalíticas, tanto en el tratamiento de aguas como en el de gases, la conversión alcanzada depende de la cantidad de catalizador eficientemente iluminado accesible por el contaminante, de modo que se investigó el efecto la cantidad de TiO<sub>2</sub> depositada sobre el sustrato. Se ensayaron muestras con diferente número de capas en el tratamiento de una corriente seca de 200 ml·min<sup>-1</sup> con una concentración de 30 ppm<sub>v</sub>. A modo de comparación se tomó el valor de la conversión después de 3 horas de iluminación como valor representativo, ya que debido a la desactivación del catalizador no se llega a alcanzar un estado estacionario.

El máximo espesor no es necesariamente el óptimo para aplicaciones fotocatalíticas, hay dos limitaciones de carácter operacional a tener en cuenta: la transferencia de materia interna y la penetración de la radiación. Sin embargo, de la relación lineal existente entre el número de capas de TiO<sub>2</sub> depositadas y la conversión de H<sub>2</sub>S que se observa en la Figura 4.2 se deduce que en el rango de espesores alcanzados con esta metodología de preparación (que se acerca al máximo con la realización de 7 impregnaciones) la totalidad del fotocatalizador depositado es activa. Es decir, ni la difusión interna de los reactivos, ni la disponibilidad de radiación son limitantes. Los recubrimientos por sol-gel son bastante finos, porosos y transparentes y el TiO<sub>2</sub> más cercano al soporte es capaz de absorber radiación, en concordancia con lo visto en el capítulo 3.

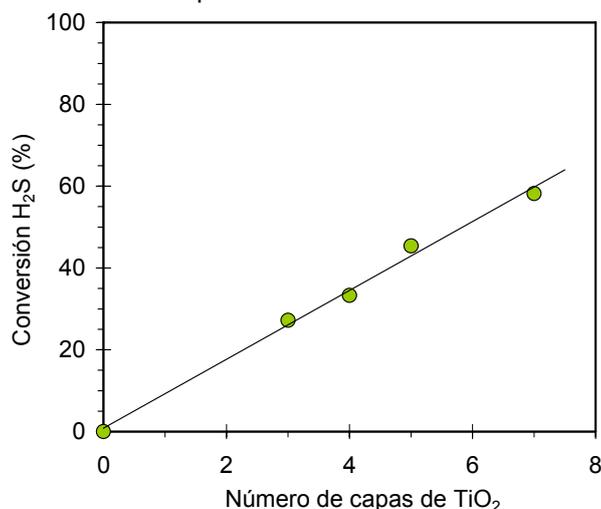


Figura 4.2. Relación entre la cantidad de fotocatalizador y la eficiencia fotocatalítica. Conversión a las tres horas de iluminación en función del número de capas de titania.

La concentración de los reactivos y la intensidad de radiación útil disminuyen necesariamente a medida que se penetra en la película y aumenta la distancia desde la superficie de contacto con la corriente gaseosa, al incrementarse la resistencia a la difusión de reactivos y a la transmisión de radiación [29], [30], [31], de modo que es previsible que con espesores más elevados el incremento de la conversión cese. Según las investigaciones de Balasubramanian y col. con soles de titania preparados por tecnología sol-gel a partir del alcóxido, el incremento de actividad se frena a partir de 4 capas depositadas a una velocidad de inmersión casi el triple que la que se ha empleado aquí [32].

A la hora de seleccionar el espesor del recubrimiento en aplicaciones reales se debe considerar no sólo el incremento de conversión obtenido con espesores mayores, sino también otros aspectos como el coste y duración del proceso de preparación del fotocatalizador, así como la adherencia del recubrimiento y su resistencia, tanto al paso continuo de una corriente gaseosa, como al tratamiento de regeneración que se proponga.

#### 4.3.1.2 Sistemas $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$

En la literatura se recogen múltiples estrategias que han sido investigadas con objeto de mejorar la actividad del  $\text{TiO}_2$ , entre las que destacan la disminución del ancho de banda o la reducción de la recombinación mediante la adición de metales o la formación de uniones con otros semiconductores, como el  $\text{WO}_3$  [33],  $\text{MoO}_3$  [34],  $\text{SnO}_2$  [35] o el  $\text{ZrO}_2$ . Se estudió la posibilidad de mejorar la eficiencia en la destrucción de sulfuro de hidrógeno y la selectividad a sulfato empleando anillos de borosilicato recubiertos con una mezcla  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ . El fotocatalizador se preparó de nuevo por inmersión del soporte empleando esta vez, como única diferencia, un sol mixto en lugar del de óxido de titanio. El sol mixto se sintetizó a partir de los correspondientes alcóxidos de Ti y Zr, realizando la peptización por separado y mezclando los soles a posteriori al 12% en peso de zirconio, ya que según la literatura la cantidad óptima de este semiconductor, de mayor ancho de banda que el  $\text{TiO}_2$ , se hallaría entre el 10-15% en peso [36] y [37].

Los resultados fotocatalíticos se compararon con los obtenidos con  $\text{TiO}_2$  puro. Como se observa en la Figura 4.3, donde se representa la conversión obtenida durante las primeras 4 horas de iluminación en tres pares de ensayos, en ningún caso –tratando aire seco o húmedo, con mayor o menor número de capas depositadas sobre los anillos– se halló una mejoría en la conversión alcanzada. Tampoco se consiguió reducir la formación de  $\text{SO}_2$  con las muestras que contenían Zr respecto a las que no. En el tratamiento de corrientes húmedas el comportamiento de las muestras con Zr es incluso peor.

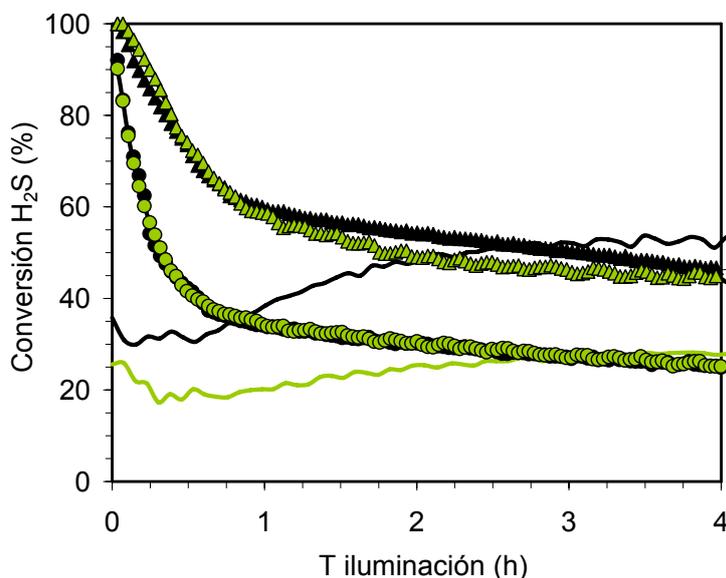


Figura 4.3. Efecto de la incorporación de  $\text{ZrO}_2$ . Ensayos realizados con 32 ppm<sub>v</sub> de  $\text{H}_2\text{S}$  y  
a) 0,2 l·min<sup>-1</sup> ● 3 capas  $\text{TiO}_2$ , ● 3 capas  $\text{TiO}_2\text{+ZrO}_2$ , ▲ 5 capas  $\text{TiO}_2$ , ▲ 5 capas  $\text{TiO}_2\text{+ZrO}_2$   
b) HR=20%; 0,6l·min<sup>-1</sup>; — 5 capas de  $\text{TiO}_2$ , — 5 capas de  $\text{TiO}_2\text{+ZrO}_2$ .

La ineficiencia del empleo de la mezcla de estos semiconductores observada parece contradictoria con algunos resultados de la literatura, donde se han empleado con éxito mezclas de TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> en el tratamiento de varios compuestos gaseosos, como propano o butano [38], metilciclohexano [39], acetona [40], [37] o etileno [36], [41]. Sin embargo, la mejoría respecto al empleo de titania pura se suele referir a la cantidad de contaminante eliminado por unidad de tiempo y masa de catalizador. Como se ha visto en el Capítulo 3, cuando se sumerge el soporte en el sol mixto la cantidad de masa depositada es menor respecto a la depositada al sumergirlo en el sol de titania, de modo que para obtener la misma cantidad de fotocatalizador es necesario incrementar el número de capas depositadas o disminuir la velocidad impregnación.

La mejora de la actividad por unidad de masa del fotocatalizador mixto respecto a titania pura ha sido asociado al incremento del área específica, la inhibición de la formación de rutilo, el incremento de la acidez superficial o la creación de defectos activos originados por la presencia del ZrO<sub>2</sub>. Sin embargo, la determinación de la distribución del Zr en la estructura del fotocatalizador es compleja y, por tanto, lo es también determinar su relación con la actividad fotocatalítica. Se ha encontrado que materiales con área BET significativamente diferente presentan fotoactividad similar para un mismo compuesto, lo que sugiere que su relación con la eficiencia puede ser modesta; por otro lado, el efecto positivo del ZrO<sub>2</sub> es función del compuesto a tratar [39]. En el caso en estudio se ha descartado la utilidad del empleo de la mezcla de óxidos de Ti y Zr mediante la síntesis seleccionada.

### 4.3.2 Efecto de las variables de operación

Se estudió el efecto de los principales parámetros que afectan al transcurso de la reacción fotocatalítica. En primer lugar se llevaron a cabo una serie de ensayos en ausencia de humedad relativa (Tabla 4.1) en los que se varió el caudal, la concentración de contaminante y la superficie recubierta expuesta, variables que se pueden englobar en el parámetro de tiempo espacial, que ha sido calculado como la relación entre el área recubierta y el flujo molar de contaminante.

Tabla 4.1. Condiciones de operación ensayadas con corrientes secas.

| Anillos<br>(número) | Caudal<br>(ml·min <sup>-1</sup> ) | [H <sub>2</sub> S]<br>(ppm <sub>v</sub> ) | t <sub>r</sub><br>(s) | t <sub>s</sub><br>(s·m <sup>2</sup> ·μmol <sup>-1</sup> ) |
|---------------------|-----------------------------------|---|-----------------------|---|
| 106                 | 200                               | 37,8                                      | 4,6                   | 5,9   |
| 106                 | 200                               | 80,7                                      | 4,6                   | 2,9   |
| 106                 | 200                               | 117,1                                     | 4,6                   | 2,0   |
| 106                 | 400                               | 38,6                                      | 2,3                   | 2,9   |
| 106                 | 600                               | 37,7                                      | 1,5                   | 2,0   |
| 106                 | 800                               | 38,3                                      | 1,2                   | 1,5   |
| 212                 | 200                               | 37,8                                      | 9,2                   | 11,7  |
| 212                 | 400                               | 37,1                                      | 4,6                   | 5,9   |
| 212                 | 800                               | 38,9                                      | 2,3                   | 2,9   |

Todos los ensayos realizados durante la elaboración de este trabajo se han llevado a cabo con concentraciones de oxígeno superiores al 15%, evitando que su disponibilidad sea un factor limitante. La presencia de moléculas de oxígeno adsorbidas sobre la superficie del catalizador es necesaria para que la mayoría de las reacciones fotocatalíticas se lleven a cabo, ya que el oxígeno es el principal aceptor de electrones. La reacción del oxígeno con los electrones fotogenerados evita la recombinación electrón-hueco y forma el radical superóxido,  $O_2^*$ , que da lugar a la formación de nuevas especies, todas ellas activas en la oxidación de contaminantes [42] [24]. Por otro lado, algunos autores han apuntado que la concentración de oxígeno podría afectar a la distribución de productos, favoreciendo la oxidación total frente a la formación de productos intermedios [43], [44]. La necesidad de oxígeno puede suponer una dificultad para el tratamiento fotocatalítico de aguas (la solubilidad del  $O_2$  en agua es baja y obliga a la aireación o aporte de oxígeno), pero no lo es para el tratamiento de aire contaminado, pues en corrientes gaseosas con concentraciones de  $O_2$  por encima del 15% -como es el caso del aire, que contiene un 21%- la velocidad de reacción no está limitada e incrementar la concentración de oxígeno no favorece la velocidad de reacción [45], [46].

#### 4.3.2.1 Tiempo de contacto

La velocidad de las reacciones homogéneas se expresa en función del volumen de reactor, mientras que en las reacciones catalíticas heterogéneas se suele expresar en función de la masa, superficie o volumen de catalizador. Para reacciones fotocatalíticas en fase gas, donde el catalizador se encuentra soportado y sólo la superficie irradiada es activa, lo más útil resulta expresarla en función de la superficie recubierta. Se ha calculado la velocidad de reacción mediante la ec. 4.1:

$$r = Q \frac{[H_2S]_e - [H_2S]_s}{S} \quad \text{ec. 4.1}$$

donde  $r$  es la velocidad de reacción por unidad de superficie<sup>1</sup>,  $Q$  el caudal de aire,  $[H_2S]_e$  y  $[H_2S]_s$  la concentración de sulfuro de hidrógeno a la entrada y a la salida del fotorreactor y  $S$  la superficie impregnada con el fotocatalizador.

Asumiendo que los únicos productos de la reacción son  $SO_2$  y  $SO_4^{2-}$ , a partir de los datos de concentración en la corriente de salida de  $SO_2$  y  $H_2S$  se puede cerrar aproximadamente el balance de sulfato y calcular la selectividad en cada instante en términos porcentuales (ec. 4.2) y el sulfato acumulado con el paso del tiempo.

$$\text{Selectividad}_{SO_2} = 100 - \text{Selectividad}_{SO_4^{2-}} = \frac{[SO_2]_s}{[H_2S]_e - [H_2S]_s} \times 100 \quad \text{ec. 4.2}$$

Como se observa en la Figura 4.4 (izquierda) la velocidad inicial aumenta con el caudal, más a caudales bajos que altos. Si el caudal es muy bajo, el régimen de flujo es laminar y es la transferencia de materia hacia la superficie del fotocatalizador la que controla la cinética, por lo que la velocidad de reacción se incrementa con el caudal, al favorecerse el transporte del contaminante en la fase gaseosa. Por el contrario, para caudales moderados

<sup>1</sup> Dado que no se alcanza un estado estacionario durante la operación, siempre se indica en qué momento de la operación están obtenidos los valores de velocidad de reacción o de conversión.

la reacción comienza a estar controlada por la cinética superficial y el caudal afecta cada vez menos a la velocidad de la reacción. Cabe esperar que llegado un punto la velocidad se haga independiente del caudal. Si éste llegase a ser demasiado alto, el tiempo de residencia pasaría a ser escaso para la transferencia de los reactivos de la fase gaseosa a la superficie fotoactiva, los fenómenos superficiales de adsorción pasarían a limitar la velocidad de reacción, que disminuiría con el caudal. La transición entre un régimen de operación y otro estará determinada por la configuración del reactor, las características del fotocatalizador y la cinética intrínseca de la reacción, que depende fundamentalmente del contaminante, la humedad, la disponibilidad de oxígeno, la temperatura y la irradiancia. En el rango de caudales estudiado no se ha llegado a alcanzar el máximo.

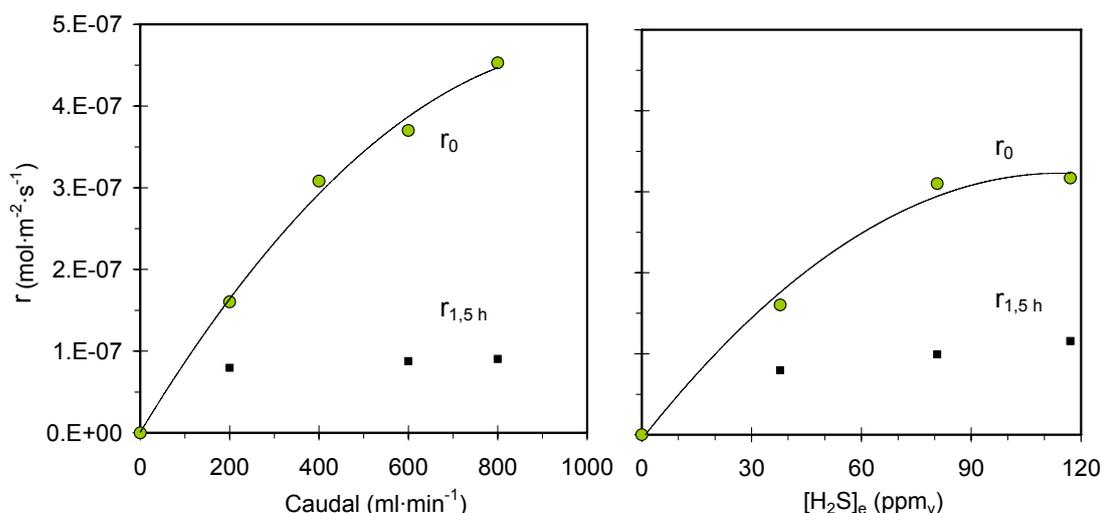


Figura 4.4. Variación de la velocidad de reacción inicial (-●-) y tras 1,5 h de operación (-■-) en función del caudal (izquierda, [H<sub>2</sub>S]<sub>e</sub>=35 ppm<sub>v</sub>) y la concentración (derecha, Q=200 ml·min<sup>-1</sup>).

La velocidad inicial de reacción aumenta también con la concentración de H<sub>2</sub>S de la corriente, pero para las mayores concentraciones estudiadas está próxima a la máxima para ese caudal, como se puede observar en la Figura 4.4 (derecha). La conversión, por tanto, disminuye con la concentración. Al analizar la velocidad inicial (no hay todavía acumulación de productos) y tratar corrientes sin humedad el modelo de Langmuir-Hinshelwood explica bien este comportamiento. Según LH, si la concentración de contaminante en el aire es muy baja la cinética se aproxima a primer orden ( $KC \ll 1$ ); la velocidad de reacción se incrementa linealmente con la concentración, con lo que la conversión es constante. Cuando la velocidad de reacción comienza a ser más rápida que la de transferencia de materia, la disponibilidad de sitios activos comienza a limitar la cinética. Se sigue incrementando la velocidad con la concentración, pero el aumento es cada vez menor, de modo que la conversión comienza a disminuir, como ocurre en el rango de concentraciones ensayado. Finalmente la velocidad de reacción pasa a ser independiente de la concentración, en un régimen cinético de orden cero ( $KC \gg 1$ ). Al igual que para el caudal, la transición entre un régimen de operación y otro estará determinada por la configuración del reactor, las características del fotocatalizador y la cinética intrínseca de la reacción.

Con el transcurso del tiempo de operación se va produciendo la desactivación del fotocatalizador y la adsorción superficial pasa a limitar la velocidad para cualquier régimen, siendo la velocidad de reacción similar para cualquier concentración e independiente del caudal. Este comportamiento es análogo al encontrado por Belver y col. en el caso de la

oxidación fotocatalítica de tolueno [47]. Para cualquier caudal, la velocidad de reacción tras 1,5 horas de operación fue de  $0,09 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ , como se observa en la Figura 4.4, y se redujo aproximadamente a la mitad a las 12 horas de operación.

En la Figura 4.5 se representa la conversión obtenida a la hora y media y a las 12 horas de operación para todos los ensayos realizados, agrupados mediante la variable del tiempo espacial. Si se dispone de menor tiempo espacial, bien porque se incrementa el cantidad de contaminante –al incrementar la concentración de  $\text{H}_2\text{S}$  o el caudal total- o bien porque se disminuye la cantidad de fotocatalizador -en este caso disminuyendo el número de anillos en el reactor, y por tanto la superficie-, la conversión se ve afectada negativamente. En cualquier caso, en ausencia de humedad y para tiempos espaciales superiores a  $5\cdot 10^6 \text{ s}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  la conversión fue superior al 40% durante al menos una hora y media y al 20% durante 12 horas.

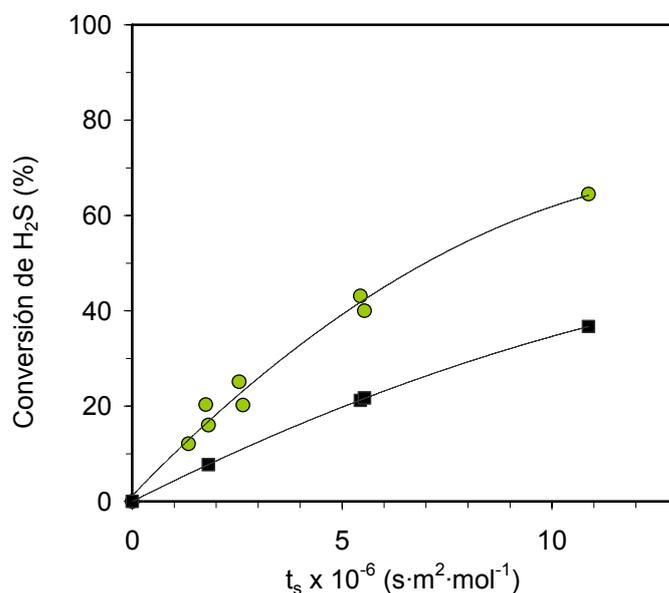


Figura 4.5. Efecto del tiempo espacial sobre la eliminación de  $\text{H}_2\text{S}$  en aire seco. Conversión tras 1,5 (●) y 12 (■) horas de operación.

#### 4.3.2.2 Temperatura

Generalmente se admite que las reacciones fotocatalíticas son poco sensibles a las variaciones térmicas [48], ya que la activación se produce fotónicamente y no tiene lugar la dependencia de la constante cinética con la temperatura definida por la ecuación de Arrhenius, válida para las reacciones convencionales activadas térmicamente. Varios autores han investigado la influencia de la temperatura en la velocidad de la oxidación fotocatalítica de diversos compuestos, sobre todo en aguas [49], [50] y [51], aunque también en gases, por ejemplo en la degradación de alcanos [38], propileno [52], etileno [53], [54] y [41], benceno [6] o acetona [40], [55]. En general, para el tratamiento de gases se ha encontrado que el incremento de la temperatura tiene efecto positivo a temperaturas moderadas, aunque en ocasiones el resultado ha sido el opuesto, por lo que ha de estudiarse cada sistema de reacción en particular.

Se decidió estudiar el efecto de la temperatura en el rango comprendido entre 35 y 50° C (medido en la pared del reactor), temperaturas que se prevé obtener sin calentamiento en los ensayos fotocatalíticos que empleen como fuente de radiación lámparas fluorescentes UVA o la energía solar captada sin concentración. La intensidad de radiación se mantuvo constante y la temperatura de partida fue de 39,5° C, la alcanzada en el ensayo una vez estabilizada la lámpara. La temperatura se disminuyó enfriando el aire del laboratorio mediante un equipo de aire acondicionado, mientras que los incrementos de temperatura se obtuvieron aislando el reactor con dos tipos de aislantes diferentes, un aislante negro (Armaflex) y un aislante reflectante (papel de aluminio). Éste último permitió alcanzar temperaturas mayores y, sin embargo, apenas modificó la radiación recibida por el fotocatalizador. Como se observa en la Figura 4.6, se produjo un claro incremento de la conversión con la temperatura.

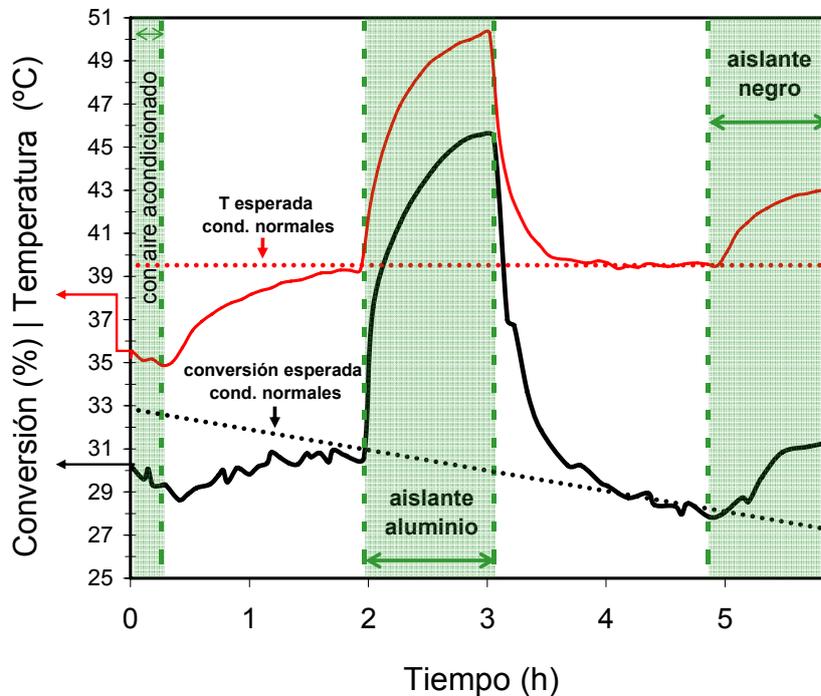


Figura 4.6. Efecto de la temperatura sobre la eliminación fotocatalítica de H<sub>2</sub>S. El agua y la relación  $SO_2_{\text{generado}}/H_2S_{\text{eliminado}}$  se mantuvieron constantes.

La explicación probable se encuentra en la modificación del equilibrio de adsorción en el que H<sub>2</sub>S y H<sub>2</sub>O compiten. En las reacciones fotocatalíticas la temperatura afecta principalmente a los procesos de adsorción y desorción de reactivos y productos, intermedios y finales, de modo que su efecto dependerá de las características superficiales del catalizador y de las de la corriente gaseosa -especialmente concentración y tipo de contaminantes y humedad- modulado posiblemente por otros factores, como el incremento de la recombinación de los pares electrón hueco o el descenso de la intensidad de la radiación con la temperatura, cuando se trabaja con lámparas<sup>2</sup>.

<sup>2</sup> En general, la intensidad emitida por las lámparas presenta un máximo que se encuentra por debajo de las temperaturas de trabajo habituales, como en este caso.

A medida que transcurre el tiempo la conversión es menor (línea negra punteada), por la acumulación de sulfato en la superficie, lo que indica que la disponibilidad de sitios activos limita el progreso de la reacción. A temperaturas mayores, en las que la humedad admisible por el aire es mucho mayor, aumenta la disponibilidad de centros activos debido a la menor adsorción de agua. Esto permite que se incremente la adsorción de sulfuro de hidrógeno, que aunque también se ve menos favorecida por la temperatura, se encuentra limitada por la ocupación de los sitios activos por el agua. En consecuencia, la concentración de sulfuro de hidrógeno adsorbido, y por tanto la velocidad de reacción, aumentan. Un efecto similar ha sido descrito por Fu y colaboradores tras la observación de la adsorción del agua generada en la reacción fotocatalítica de eliminación de etileno de una corriente seca [53]. Vorontsov y col. encontraron un óptimo en la degradación de acetona a 100° C, que se desplaza hacia temperaturas mayores cuanto mayor es la proporción de agua, lo que concuerda con este razonamiento [55].

Se ha estudiado la relación entre conversión y temperatura para el sistema ensayado, en términos de variación relativa, dado que la conversión es función del tiempo. Se ha encontrado que existe una dependencia que se puede considerar lineal, representada por la ec. 4.3 ( $R^2 = 0,9459$ ):

$$\frac{(x - x_{312,65K})}{x_{312,65K}} = 13,742 \left( \frac{(T - 312,65)}{312,65} \right) + 0,0268 \quad \text{ec. 4.3}$$

donde x y T son la conversión y la temperatura tras t horas de iluminación y  $x_{312,65K}$  la conversión a 312,65 K tras las mismas horas de irradiación.

Es previsible que exista una temperatura óptima de trabajo, ya que a temperaturas muy bajas, inferiores a 20° C, la desorción de productos de reacción puede ser la etapa limitante de la velocidad de reacción, mientras que a temperaturas elevadas, la adsorción del contaminante, que es exotérmica, tenderá a ser la etapa limitante [56]. Diversos autores han encontrado también un efecto positivo de la temperatura a temperaturas moderadas [54], [40] y [38], mientras que aumentos de temperatura de 77 a 113° C resultaron en pérdida de eficiencia, atribuida por los autores al descenso de la intensidad radiante de la lámpara a esas temperaturas. Sólo para compuestos para los que paralelamente a los procesos fotocatalíticos tienen lugar procesos termocatalíticos o termolíticos el incremento de la velocidad de reacción con la temperatura se mantiene a temperaturas elevadas, como ocurre en el caso de los ensayos hechos por Zorn y col. y Fu y col. con TiO<sub>2</sub> dopado con Pt [41] y [6].

Se puede concluir que no es conveniente refrigerar el sistema de reacción, ya que la fuente de radiación provoca únicamente aumentos de temperatura moderados, que son beneficiosos para el proceso. El ligero calentamiento del sistema tampoco está justificado, ya que operar a temperatura ambiente supone una ventaja competitiva frente a otras tecnologías.

#### 4.3.2.3 Vapor de agua

De modo equivalente a lo que ocurre con el oxígeno, la presencia en la superficie del catalizador de grupos OH disponibles es necesaria para que las reacciones fotocatalíticas se lleven a cabo. Estas especies reaccionan con los huecos fotogenerados, contribuyendo a la formación de radical hidroxilo y a evitar la recombinación electrón-hueco, lo que favorece las reacciones de oxidación y puede tener un efecto positivo tanto en la actividad como en el

grado de mineralización de contaminantes [43]. Al contrario de lo que ocurre con el oxígeno, el estudio de la influencia de la concentración de estas especies en el progreso de las reacciones fotocatalíticas en fase acuosa es irrelevante, porque la superficie del fotocatalizador está saturada de agua, y es en fase gaseosa donde es necesario, porque la concentración de grupos OH superficiales es variable.

Los grupos OH tienen su origen en el H<sub>2</sub>O adsorbida, presente inicialmente en la superficie del fotocatalizador o proveniente de la humedad del aire que se trata, o generada en la propia reacción fotocatalítica. La generación de H<sub>2</sub>O ocurre durante la oxidación de la mayoría de compuestos, como por ejemplo el tolueno [57], aunque en algunos casos el H<sub>2</sub>O se consume, como durante la oxidación fotocatalítica del tricloroetileno [58].

Para estudiar el efecto que tiene la concentración de humedad de la corriente de aire en la reacción fotocatalítica de destrucción del H<sub>2</sub>S se realizaron ensayos de actividad en los que se mantuvieron constantes todas las condiciones de operación excepto el contenido de H<sub>2</sub>O de la corriente. Éste se varió en el rango 0-3,9%, correspondiente al 0-90% de humedad relativa (HR) para una temperatura de 30° C y presión atmosférica. A partir de los resultados obtenidos en ausencia de vapor de agua se seleccionaron las condiciones de operación para estudiar el efecto de la humedad de la corriente en el proceso. El caudal de la corriente tratada en el fotorreactor anular, con 112 anillos de vidrio recubiertos con 5 capas de TiO<sub>2</sub>, fue de 0,6 l·min<sup>-1</sup> y la concentración de H<sub>2</sub>S de 35 ppm<sub>v</sub> (t<sub>r</sub>=1 s; t<sub>s</sub>=1,9·10<sup>6</sup> s·m<sup>2</sup>·mol<sup>-1</sup>). La cantidad de fotocatalizador es pequeña para tratar esa concentración, pero en estas condiciones se obtienen conversiones moderadas, lo que permite observar bien el efecto de las variables.

La primera observación, que se refleja en la Figura 4.7, es que hay un **valor óptimo de contenido en H<sub>2</sub>O** en torno al 20-25% de HR, 1% en volumen, para el que la conversión es siempre superior a la obtenida con otras humedades (excepto durante la primera media hora de operación, en la que el tratamiento de corrientes secas es muy eficiente).

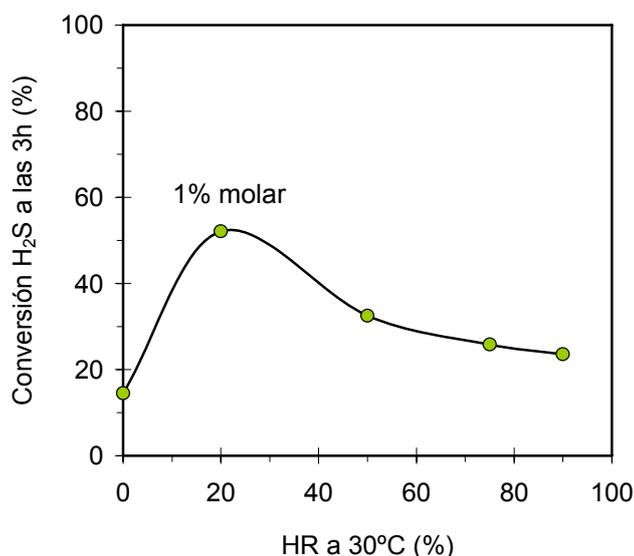


Figura 4.7. Variación de la conversión con el contenido de vapor de agua de la corriente.

La explicación reside en otro aspecto clave al que afecta la humedad de la corriente, aparte de la generación de radicales hidroxilo y la separación de cargas ya mencionados, la adsorción del contaminante. Al revisar la literatura se observa que el efecto de la humedad de la corriente de entrada sobre la conversión depende fuertemente del tipo y concentración de contaminante. Cuando la adsorción relativa del agua respecto a la del contaminante es mucho mayor, la presencia de humedad suele afectar de forma negativa a la velocidad de reacción, por ejemplo en el caso del etileno [54], [53] o la acetona [59], mientras que en el caso de compuestos que se adsorben fuertemente, como el 1-butanol, la humedad no afecta significativamente a la velocidad [59]. Para el  $H_2S$  se encontró que existe un óptimo.

A humedades bajas la velocidad de reacción se incrementa con la concentración de  $H_2O$ . Este comportamiento indica que es necesaria la presencia de algo de vapor de agua en la corriente de aire que regenere los hidroxilos superficiales del fotocatalizador, evitando que su disponibilidad limite la velocidad de reacción [60].

Si la cantidad de  $H_2O$  es excesiva, sin embargo, la adsorción de  $H_2S$  empieza a ser limitante. El efecto de la adsorción competitiva del agua se observó claramente cuando se hizo pasar la corriente de aire con  $H_2S$  por el lecho fotocatalítico en ausencia de irradiación. El tiempo requerido para saturar el fotocatalizador y estabilizar la concentración de  $H_2S$  fue en torno a 45 minutos con corrientes secas (ver por ejemplo la Figura 4.1) y de pocos minutos con corrientes húmedas. El hecho de que la competencia entre el  $H_2S$  y el  $H_2O$  sea tan determinante indica que es necesario estudiar qué ocurre en corrientes de aire similares a las reales, con múltiples compuestos susceptibles de adsorción y/o fotodegradación, ya que tanto la conversión como la selectividad podrían verse afectadas [61]. La condensación de parte del agua antes de la entrada de la corriente de aire al reactor o el empleo de microondas, que según el estudio de Kataoka y col. elimina parte del agua superficial, incluso mejor que el calor [62] pueden contribuir a la eficiencia del proceso si la humedad de la corriente es muy alta.

Hasta ahora no se había estudiado el efecto de la humedad en la degradación de sulfuro de hidrógeno, pero la existencia de un valor de humedad que optimiza la actividad fotocatalítica en fase gas ha sido observada por múltiples autores, por ejemplo durante la eliminación fotocatalítica de tolueno [57], [63] o m-xileno [59]. Demestree y col. estudiaron este efecto en un compuesto cercano, el sulfuro de dimetilo, para el que encontraron el mismo valor óptimo de HR, 22% [4].

Para una cantidad de agua en la corriente de aire y un proceso fotocatalítico dados es esperable que el efecto negativo tenga menor peso a temperatura y concentración de contaminante elevadas. Por un lado, a temperaturas de operación mayores la saturación del aire en vapor de agua es menor (Figura 4.8), de modo que la cantidad de  $H_2O$  adsorbida superficialmente disminuye y se incrementa el número de sitios activos que pueden ser ocupados por el  $H_2S$  (ver apartado 4.3.2.2). Por otro lado, a concentraciones elevadas el contaminante es más competitivo en la adsorción y la ventaja de disponer de más  $OH^*$  más significativa. Este efecto ha sido observado por Vorontsov y col. en la degradación de acetona, aunque los autores consideran que el vapor de agua inhibe la desactivación provocada por la temperatura [64].

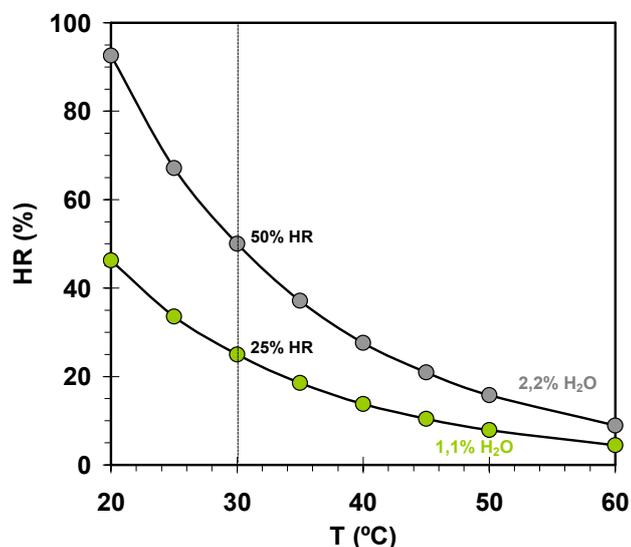


Figura 4.8. Variación de la HR con la temperatura a P atmosférica para concentraciones de agua de 1,1% (-●-) y 2,2% (-●-).

La segunda consecuencia observable de la presencia de humedad en aire es la **modificación de la evolución con el tiempo del comportamiento fotocatalítico del sistema**. En la Figura 4.1 se mostró un ensayo fotocatalítico típico en ausencia de humedad, donde la conversión inicial era elevada, pero se producía una desactivación con el tiempo a dos velocidades, rápida al principio y más lenta transcurrida una media hora. Como la corriente de aire no contenía agua, cuando se comenzó a irradiar el reactor la disponibilidad de sitios activos para la adsorción de H<sub>2</sub>S era elevada, porque no había competencia, y la conversión inicial alta. Sin embargo, la conversión cayó rápidamente a medida que se fueron agotando los OH disponibles y bloqueando los sitios activos por acumulación de productos de la reacción. Transcurrido un tiempo la desactivación se ralentizó, cuando presumiblemente se habían consumido la mayoría de hidroxilos superficiales iniciales. El comportamiento típico durante los ensayos en presencia de humedad fue diferente. Al irradiar el reactor se obtuvo una conversión inicial menor que en ausencia de humedad, incluso durante los primeros minutos de irradiación, en los que fue aparentemente alta debido al reajuste de la adsorción, y disminuyó aún más durante la primera media hora de operación, aproximadamente. Después la tendencia se invirtió y se produjo la activación progresiva del proceso, hasta que una vez alcanzado el máximo comenzó a ser patente el efecto de la desactivación (ver la figura 5.3). En el Capítulo 5 se analizan las causas de la activación del fotocatalizador, la cual no se percibió en ausencia de humedad, donde la rápida desactivación compensó cualquier efecto positivo.

Con la humedad óptima, 1% en volumen, se realizaron ensayos en diferentes condiciones de concentración y caudal, para observar la variación de la conversión con el tiempo espacial. El resultado, representado en la Figura 4.9, permite comparar la eficiencia con la obtenida para corrientes secas (Figura 4.5). Aunque la conversión inicial en los ensayos con humedad es menor que en ensayos en seco, mientras la primera evoluciona hacia un óptimo la segunda cae rápidamente. La consecuencia es que, para tiempos espaciales superiores a  $5 \cdot 10^6 \text{ s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ , tras hora y media de operación la conversión fue del 90%, frente al 40% de las corrientes secas, y tras 12 horas incluso superior, mientras en corrientes secas se había reducido al 20%.

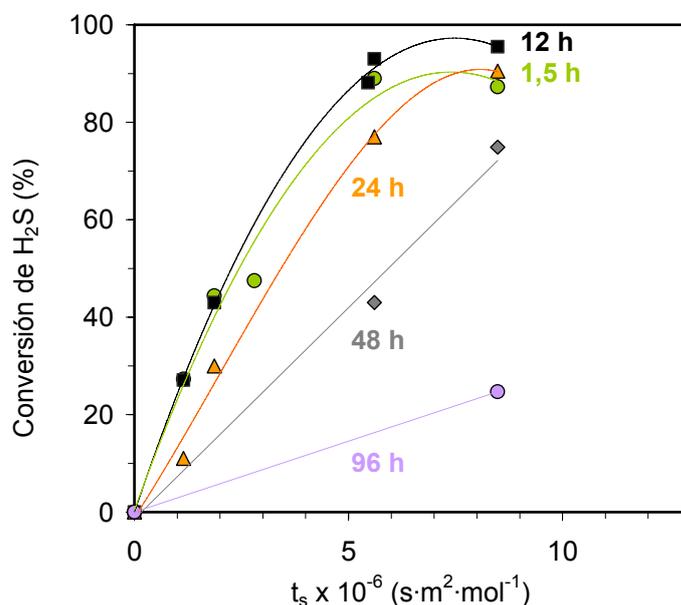


Figura 4.9. Efecto del tiempo espacial sobre la eliminación de H<sub>2</sub>S en aire con 1% de H<sub>2</sub>O. Conversión tras 1,5 (●), 12 (■), 24 (▲), 48 (◆) y 96 (●) horas de operación.

La tercera observación es que siempre tiene lugar la **liberación de SO<sub>2</sub> como subproducto, aún en presencia de humedad suficiente**. Esto se llegó a poner en duda a partir de los resultados de los ensayos iniciales, en los que no se controló la temperatura del sistema y se produjo condensación de agua en algunos puntos fríos. Hay que tener en cuenta que una concentración de agua del 2,2%, por ejemplo, pasa del 50% de HR a casi la saturación al bajar de 30 a 20° C, como se observa en la Figura 4.8. Al calorificar el sistema se observó la formación de SO<sub>2</sub> en igual proporción que durante el tratamiento de corrientes secas, lo que permite concluir que la alteración de la distribución de los productos de reacción por la presencia de humedad indicada por algunos autores [65] no fue observada en este sistema fotocatalítico en ausencia de condensación, de igual modo que Maira y col. no encontraron ninguna diferencia en la distribución de productos en la oxidación del tolueno [63].

#### 4.4 Mecanismo de degradación del sulfuro de hidrógeno

No resulta sencillo proponer el mecanismo por el cual se lleva a cabo la oxidación fotocatalítica del sulfuro de hidrógeno con la información disponible, pero conjugando los resultados obtenidos con la información recabada en la literatura se puede analizar el proceso y hacer algunas hipótesis. Aunque se conoce el mecanismo de oxidación fotocatalítica de varios compuestos orgánicos volátiles, la investigación realizada con compuestos inorgánicos es escasa, y las referencias más próximas son las que incluyen los mecanismos de oxidación fotoquímica del H<sub>2</sub>S y los de oxidación fotocatalítica de algunos compuestos orgánicos volátiles de azufre, por ejemplo el sulfuro de dietilo [66], el sulfuro de etil 2-cloroetilo [67], [68], o el sulfuro de dimetilo [69], [4]. Los mecanismos de degradación de estos compuestos han sido propuestos por diversos autores en base a la distribución de productos, pero la discusión sobre las especies que inician el proceso y los intermedios no está cerrada.

### 4.4.1 Productos de reacción

Para conocer los intermedios que se forman en la reacción es necesario el análisis de la corriente gaseosa y de la superficie del TiO<sub>2</sub>. El análisis de la corriente de salida se realizó en línea (con un micro-GC con TCD, GC-MS y FT-IR) y el de la superficie del TiO<sub>2</sub> al finalizar la reacción (mediante XPS e indirectamente, lavando el fotocatalizador y analizando mediante cromatografía iónica el agua). Lo ideal sería seguir la reacción mediante análisis superficial en línea, pero requiere técnicas analíticas avanzadas con una puesta a punto específica que apenas han sido empleadas por algunos autores y con las que de todos modos es complicado cuantificar [70], [71], [72], [73], [74].

En estudios previos de la literatura no se había detectado ningún producto de reacción en la corriente gaseosa de salida, y el único producto de la reacción detectado en la superficie del fotocatalizador había sido sulfato [10], [75], [76]. Tanto Canela y col. (ec. 4.4 y ec. 4.5) como Kato y col. (ec. 4.6) propusieron que la oxidación de sulfuro de hidrógeno produce únicamente sulfato, una transición que requiere la transferencia de 8 e<sup>-</sup>, sin sugerir ningún mecanismo.



Sin embargo, en los ensayos fotocatalíticos realizados durante este trabajo de investigación se encontró que además del sulfato, identificado por XPS en la superficie del TiO<sub>2</sub> después de los ensayos fotocatalíticos, el SO<sub>2</sub> es un importante producto de la reacción, formado con todos los catalizadores y en todas las condiciones ensayadas. En la Figura 4.10 se muestra la distribución de compuestos de azufre en la corriente de salida de un ensayo típico.

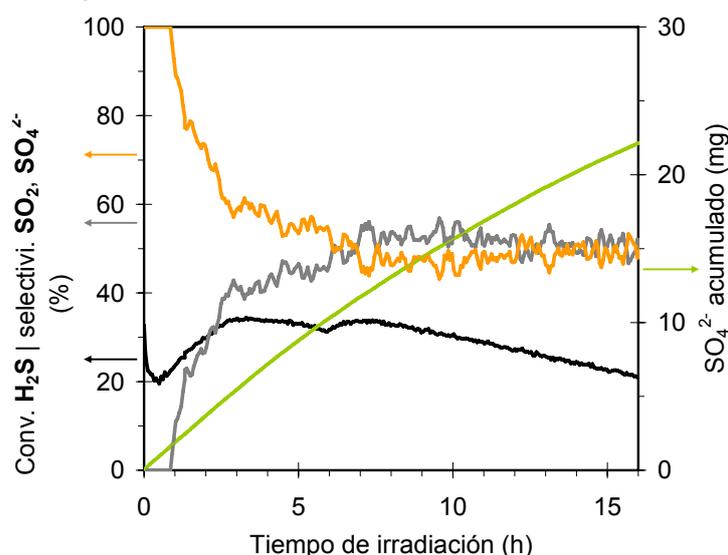


Figura 4.10. Conversión de H<sub>2</sub>S (—), distribución de productos (SO<sub>2</sub> —, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> —) y acumulación de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (—) durante el tratamiento de 925 ml·min<sup>-1</sup> de aire con 35 ppm<sub>v</sub> de H<sub>2</sub>S y HR=25%.

Kataoka y col. habían detectaron también pequeñas cantidades de SO<sub>2</sub>, aunque las atribuyeron a otras fuentes y no a la oxidación fotocatalítica, sin embargo en nuestros ensayos el SO<sub>2</sub> aparece en la corriente de salida del reactor tras algunos minutos de irradiación y su concentración se va incrementando progresivamente hasta que la relación H<sub>2</sub>S<sub>eliminado</sub>/SO<sub>2</sub><sub>formado</sub> se mantiene constante y en torno al 60%, momento que coincide aproximadamente con el máximo de conversión alcanzada.

La formación de SO<sub>2</sub> también ha sido observada durante la oxidación fotocatalítica de compuestos azufrados orgánicos por algunos autores. Nishikawa y Takahara emplearon un GC con un detector fotométrico de llama para el seguimiento de la oxidación fotocatalítica de sulfuro de dimetilo (DMS) y sulfuro de dietilo (DES), pero tuvieron que emplear un analizador de SO<sub>2</sub> (modelo 43C, Thermo) para detectar este último compuesto [77]. Ni González-García y col. ni Peral y Ollis detectaron SO<sub>2</sub> durante la oxidación fotocatalítica de DMS, porque emplearon un FID en el GC con el que analizaron la corriente gaseosa [69], [78], mientras que Demestere y col. lo midieron semicuantitativamente empleando tubos de detección Gastec [4] y Canela y col. lo detectaron durante la oxidación tanto de DMS como de tiofeno (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S), junto a SO<sub>x</sub>, mediante MS/MS y MS/ionización química [79]. Vorontsov y col. detectaron también SO<sub>2</sub> cualitativamente durante la eliminación fotocatalítica de DES mediante un GC-MS [66]. La detección, pero sobre todo la cuantificación de SO<sub>2</sub> en línea en concentraciones del orden de las ppm<sub>v</sub> es complicada. Con un micro-GC se consiguió detectar SO<sub>2</sub> y cuantificarlo para concentraciones superiores a 1 ppm<sub>v</sub>, pero debido a la anchura y al largo tiempo de retención del pico cromatográfico -tres veces mayor que el del H<sub>2</sub>S, ver la figura 2.8- la precisión de las medidas de concentraciones bajas es pequeña. El retraso en el comienzo de la formación de este compuesto así como la dificultad de detección del mismo hicieron que su presencia pasase desapercibida durante los primeros ensayos realizados. Esta puede ser una de las causas de que en los escasos trabajos realizados con H<sub>2</sub>S previamente no haya sido detectado, aunque también es posible que el empleo de cantidades mayores de fotocatalizador y/o fotocatalizadores con mayor capacidad de adsorción o dopados haya evitado la salida de este producto gaseoso.

#### 4.4.2 Fenómenos de adsorción y desorción

Conocer el mecanismo de adsorción/desorción no sólo de H<sub>2</sub>O y H<sub>2</sub>S, sino también de SO<sub>2</sub> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> es clave para entender los fenómenos que tienen lugar superficialmente durante la oxidación fotocatalítica del H<sub>2</sub>S.

La química y estructura superficiales determinan la importancia y el tipo de adsorción. La adsorción de los compuestos de azufre sobre TiO<sub>2</sub> ha sido poco estudiada por la comunidad científica, pero incluso en el caso del agua no se ha conseguido llegar a un consenso. La superficie del TiO<sub>2</sub> tiene sitios ácidos (Ti<sup>4+</sup>) y básicos (O<sup>2-</sup>) de Lewis. Según Beck y col., el H<sub>2</sub>O se adsorbe molecularmente [80], mientras que Morterra sugiere una adsorción mixta, molecular y disociativa, y que el mecanismo puede cambiar dependiendo de las especies superficiales [81]. Lindan y col. sugieren para la adsorción de agua sobre rutilo también una adsorción mixta [82]. Se suele aceptar que la adsorción molecular de agua tiene lugar sobre los sitios ácidos, mientras que la disociativa implica también, vía formación de enlace hidrógeno, la abstracción del protón por los sitios básicos [83]. A presiones bajas se produce la adsorción química sobre los sitios activos de la superficie del TiO<sub>2</sub>, mientras que a presiones moderadas tiene lugar además una adsorción física, más débil, mediante enlace hidrógeno sobre grupos hidroxilo o moléculas de agua adsorbidas molecularmente. La disociación estará favorecida a bajas presiones y con el aumento de los defectos de oxígeno (que implican el aumento de sitios ácidos, y por tanto el incremento de la adsorción

en la monocapa [84]). A presiones suficientemente elevadas la capa de agua aumenta de espesor y se puede llegar a producir condensación capilar [85].

El  $H_2S$  es una molécula químicamente similar a la del  $H_2O$ , pero sin su particular facilidad de formación de enlaces hidrógeno. La adsorción disociativa del  $H_2S$  sólo es significativa sobre rutilo, no sobre anatasa [80], la fase cristalina presente en los fotocatalizadores. En presencia de vapor de agua, si tuviese lugar la formación de gotas de agua, existiría la posibilidad de que se produjese su solvatación, lo que podría favorecer la absorción y la reacción posterior. Un  $pH_{\text{superficial}} > pK_{a1-H_2S}$  (7,2 [86]) favorecería la disociación del sulfuro de hidrógeno, mientras que a pH bajos sólo ocurriría la adsorción molecular. Según los estudios de adsorción de  $H_2S$  sobre carbón activo hechos por Badosz [86], en entornos básicos los rendimientos de eliminación de  $H_2S$  son más altos que en entornos ácidos.

En general se ha observado que el agua desplaza, desestabiliza o inhibe la adsorción de compuestos ligados débilmente sobre múltiples superficies, mientras que el efecto es el contrario con compuestos ligados más fuertemente a la superficie [87], pero apenas hay estudios respecto al  $H_2S$  en la literatura. En el apartado 4.3.2.3 se analizó cómo afecta la presencia de vapor de agua a la eliminación de  $H_2S$ . Tanto durante la irradiación como en oscuridad queda patente la competencia por los sitios activos de estos dos compuestos. Los resultados obtenidos indican que la adsorción de  $H_2O$  sobre  $TiO_2$ -anatasa se encuentra favorecida frente a la del  $H_2S$ , lo que concuerda con los valores teóricos de energía de adsorción obtenidos mediante simulación por Selloni y col.,  $-0,75$  eV para el  $H_2O$  y  $-0,49$  eV para el  $H_2S$  [88]. Meeyoo y col. realizaron un estudio de adsorción competitiva muy interesante. Observaron que sobre sustratos poco porosos la presencia de agua modifica la curva de ruptura del sulfuro de hidrógeno, como se observa en la Figura 4.11. Al comenzar la saturación del adsorbente la concentración de salida de  $H_2S$  es temporalmente superior a la de entrada, porque el agua desplaza parte del  $H_2S$  previamente adsorbido. Sobre sustratos muy porosos este efecto se compensa por la mayor capacidad de adsorción del sustrato.

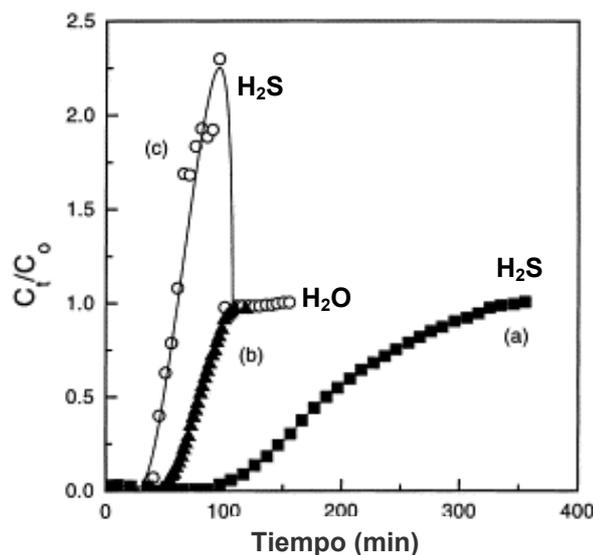


Figura 4.11. Adsorción competitiva de  $H_2S$  y  $H_2O$  sobre un sustrato no poroso. Curvas de ruptura a  $25^\circ C$  con  $200 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  de (a)  $H_2S$  en He, 0,1 g de adsorbente; (b) y (c)  $H_2S+0,9\% H_2O$  en He, 0,5 g de adsorbente.  $C_0$  y  $C_t$  son la concentración inicial y de salida [89].

En cuanto a los productos de reacción, interesa conocer su proceso de desorción. Datta y col. han postulado que el SO<sub>2</sub> se adsorbe químicamente sobre los sitios ácidos y básicos de la alúmina, pero que cuando estos sitios no están disponibles tiene lugar una adsorción física, más débil, sobre los hidroxilos [90]. Es esperable que el mecanismo sea similar en el caso de la titanía, en concordancia con lo expuesto anteriormente, aunque la adsorción sobre TiO<sub>2</sub> es más fuerte que sobre alúmina [91]. El sulfato se adsorbe fuertemente [92] y puede considerarse no volátil. Su presencia puede modificar el comportamiento de otros sitios superficiales, por ejemplo interaccionando mediante enlace hidrógeno con moléculas adsorbidas en sitios adyacentes [81].

### 4.4.3 Mecanismo de la reacción fotocatalítica

Aunque no existen evidencias experimentales de cómo se inicia la degradación del H<sub>2</sub>S se pueden plantear algunas hipótesis.

Una **primera vía** posible para la descomposición de sulfuro de hidrógeno es la formación de un radical catión sulfuro directamente por acción oxidativa de los huecos, como la propuesta en la ec. 4.7. Esta reacción con los huecos, equivalente a la formación de radicales a partir del agua (ec. 1.2) o de compuestos orgánicos adsorbidos (ec. 1.4) es similar a la reacción propuesta por Canela y col. y Vorontsov y col. como una de las vías de inicio de la descomposición fotocatalítica de sulfuros orgánicos [79], [66].



La formación de radicales sulfuro catiónicos durante la oxidación fotosensibilizada de sulfuros está aceptada y probada. El potencial redox de los sulfuros es +1,8 V respecto al electrodo normal de hidrógeno, inferior al de los huecos en el TiO<sub>2</sub> (+3 V, Figura 1.3) [64].

La **segunda vía** de inicio de la reacción propuesta es la formación indirecta de este mismo radical sulfuro ( ec. 4.8) a partir de la reacción del H<sub>2</sub>S con los radicales hidroxilo, que han sido previamente generados por la reacción de los huecos con grupos OH (ver la ec. 1.2 y la ec. 1.3).



Esta reacción es el equivalente en superficie de la reacción atmosférica del sulfuro de hidrógeno con radicales hidroxilo, que ha sido comprobada experimentalmente [93], [94]. Probablemente es más lenta que la reacción directa con los huecos, si es que ésta tiene lugar. De acuerdo con lo que ocurre en reacciones en fase líquida, donde en presencia de agua los huecos reaccionan preferentemente con el agua [95], la reacción directa con los huecos, aún si fuese posible, debería ser poco importante en el tratamiento de corrientes húmedas. La reacción del H<sub>2</sub>S con los huecos depende de la velocidad de reacción relativa del H<sub>2</sub>S adsorbido respecto a la de los grupos hidroxilo superficiales, y además de que la formación de radicales hidroxilo es muy rápida (2 μs con con 10 Torr de agua y TiO<sub>2</sub>-Degussa [96]), la adsorción de agua está favorecida frente a la de sulfuro de hidrógeno.

Es posible que ambas vías coexistan. La vía directa de reacción con los huecos, más rápida, tendría lugar cuando el H<sub>2</sub>S se adsorbe fuertemente, mientras que la vía indirecta, más lenta, tendría lugar cuando el H<sub>2</sub>S se adsorbe más débilmente, porque los sitios activos con mayor capacidad de adsorción están ocupados bien por el agua, bien por productos de reacción o por el propio H<sub>2</sub>S, si la concentración es elevada. La existencia de varios tipos de

sitios activos con reactividad diferente ha sido sugerida para explicar el comportamiento fotocatalítico durante la oxidación de algunos contaminantes [64], [27], [97], y podría estar relacionada con el comportamiento de la conversión de H<sub>2</sub>S y la formación de SO<sub>2</sub>.

El radical formado podría reaccionar con el oxígeno (ec. 4.9) en una reacción similar a la propuesta por Vidal y col. durante la degradación de Vapam® [98]:



Este sería un posible mecanismo, que podría continuar con la formación de ácido sulfúrico por reacción con otras especies superficiales. Otra alternativa podría ser la liberación de dióxido de azufre, como se propuso en el caso del Vapam®. Si se formase SO<sub>2</sub> por esta vía, este podría ser desorbido y/o reaccionar con O<sub>2</sub> para dar SO<sub>3</sub> (ec. 4.10), que se hidrata fácilmente para dar ácido sulfúrico (ec. 4.11). Esta última reacción es una reacción muy favorable, lo que explicaría la formación de sulfato y que no se detecte SO<sub>3</sub> en la corriente de salida.



Los sitios de mayor capacidad de adsorción retendrían fuertemente los productos de la reacción y se irían saturando, de modo que la proporción de SO<sub>2</sub>, retenido sólo de manera débil en el resto de sitios activos de la superficie del TiO<sub>2</sub>, se iría incrementando hasta alcanzar un valor estable.

Se realizó un ensayo de degradación fotocatalítica de SO<sub>2</sub> en las mismas condiciones en que han sido realizados los ensayos con H<sub>2</sub>S y se comprobó que la eliminación de SO<sub>2</sub> está limitada a la primera media hora de iluminación (Figura 4.12), lo que podría achacarse al reequilibrado de la adsorción superficial tras el comienzo de la irradiación o a una ligera actividad fotocatalítica que rápidamente desaparece, debido a la desactivación por acumulación de SO<sub>3</sub> [99] o SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> [100].

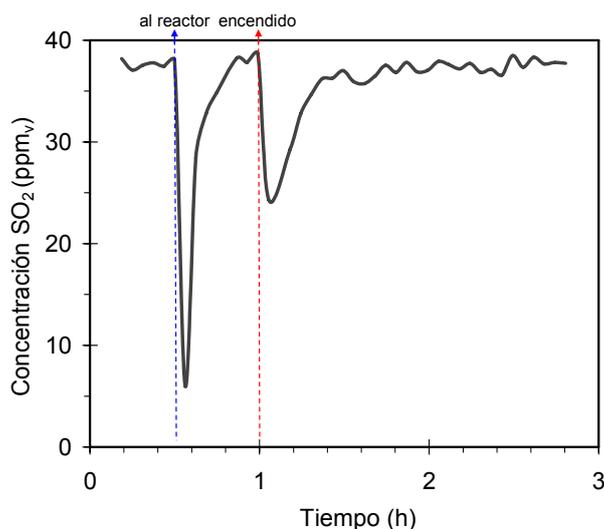


Figura 4.12. Eliminación fotocatalítica de SO<sub>2</sub> con anillos con 5 capas de TiO<sub>2</sub>. Caudal= 825 ml·min<sup>-1</sup>.

Una **tercera vía**, también indirecta, comenzaría con la reacción del sulfato generado con los radicales hidroxilo [101] o con los huecos [92] para formar el radical sulfato (ec. 4.12), que es un oxidante fuerte ( $E^{\circ}=2,6$  V, [102]).



La reacción del radical sulfato con el sulfuro de hidrógeno podría ser la responsable de la formación de  $SO_2$  y de la continuación de la actividad fotocatalítica cuando gran parte de los sitios activos están bloqueados por la presencia de los productos de reacción. También explicaría que el  $SO_2$  no se detecte al comienzo del tratamiento fotocatalítico de  $H_2S$ , pero que su formación se incrementa progresivamente hasta estabilizarse, de modo que parece la vía más probable de formación de este compuesto, sobre todo teniendo en cuenta que en ningún momento se detectó  $SO_3$ . La velocidad sería más lenta que cuando los huecos o los radicales hidroxilo oxidan al  $H_2S$  [92]. Una reacción superficial similar ha sido propuesta por Bandosz durante la adsorción de  $H_2S$  sobre carbón activo [86], aunque en este caso en ausencia de radiación no se iniciaría la reacción del sulfato, mientras que la reacción sobre carbón activo no es fotoquímica.

## 4.5 Conclusiones

En el sistema estudiado ni la difusión interna de los reactivos, ni la disponibilidad de radiación son limitantes, ya que la conversión de  $H_2S$  se incrementa linealmente con el número de capas de  $TiO_2$  hasta las 7 capas depositadas. La temperatura juega un papel pequeño en la cinética de la reacción, activada fotónicamente, pero afecta a los procesos de adsorción-desorción, importantes en reacciones heterogéneas como las fotocatalíticas. La transferencia de materia externa es limitante a caudales bajos y la cinética intrínseca a caudales moderados, por lo que la velocidad aumenta con el caudal, aunque el efecto positivo es menor a medida que disminuye el tiempo de residencia.

La velocidad de reacción responde a un modelo cinético de primer orden sólo para concentraciones muy pequeñas, hasta que la saturación superficial comienza a ser limitante y, por tanto, la conversión disminuye con la concentración. Cuando la capacidad de adsorción limita el progreso de la reacción la concentración apenas afecta a la velocidad. Esto ocurre cuando los sitios activos están ocupados, bien por los reactivos (a concentraciones elevadas) o bien por los productos de reacción (a tiempos de iluminación elevados), cuya acumulación provoca la desactivación progresiva del fotocatalizador con el tiempo.

La presencia de humedad en el aire tratado es beneficiosa porque incrementa la hidroxilación superficial, hasta que la adsorción del contaminante empieza a ser limitante, ya que el  $H_2O$  compite fuertemente con el  $H_2S$  por los sitios activos. Cantidades de vapor de agua en la corriente de aire en torno al 1% optimizan la eficiencia del proceso fotocatalítico, que para tiempos espaciales superiores a  $5 \cdot 10^6$  s·m<sup>2</sup>·mol<sup>-1</sup> fue del 90% tras hora y media de operación -frente al 40% de las corrientes secas- y posteriormente alcanzó el 100%. Tras 12 horas se mantuvo una conversión cercana al 100%, mientras que en corrientes secas se redujo al 20%.

Las películas mixtas de  $TiO_2$ - $ZrO_2$  en ningún caso -tratando aire seco o húmedo, con mayor o menor número de capas depositadas sobre los anillos- mejoraron la conversión alcanzada con  $TiO_2$  ni redujeron la formación de  $SO_2$ . Aumentos de temperatura moderados son

beneficiosos para el proceso, de modo que se puede concluir que no es conveniente refrigerar el sistema de reacción.

La oxidación de H<sub>2</sub>S en presencia de TiO<sub>2</sub> irradiado a temperatura ambiente y presión atmosférica tiene lugar sólo fotocatalíticamente y los productos de reacción son H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y SO<sub>2</sub>. La reacción del sulfuro de hidrógeno adsorbido podría iniciarse con la formación de HS<sup>•</sup> directamente, vía reacción con los huecos, o indirectamente, vía reacción con OH<sup>•</sup> o con SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> (generados en la reacción de los huecos con hidroxilos superficiales o con sulfato producido previamente). La reacción con los radicales hidroxilo es la más probable y rápida, mientras que la reacción del H<sub>2</sub>S con el ácido sulfúrico generado, más lenta, podría ser la responsable de la formación de SO<sub>2</sub> y del mantenimiento de la actividad fotocatalítica cuando los sitios activos comienzan a estar bloqueados.

## 4.6 Bibliografía

1. Levenspiel, O., *Chemical Reaction Engineering*. 3rd ed, ed. I. John Wiley and Sons. 1998, New York.
2. Haber, J., *Manual on catalyst characterization (Recommendations 1991)*. Pure Appl. Chem., 1991. **63**(9): p. 1227-1246.
3. Zhang, Y., Crittenden, J.C., Hand, D.W. and Perram, D.L., *Destruction of organic compounds in water using supported photocatalysts*. Journal of Solar Energy Engineering, 1996. **118**: p. 123-129.
4. Demeestere, K., Dewulf, J., De Witte, B. and Van Langenhove, H., *Titanium dioxide mediated heterogeneous photocatalytic degradation of gaseous dimethyl sulfide: Parameter study and reaction pathways*. Appl. Catal. B, 2005. **60**(1-2): p. 93-106.
5. Cantau, C., Larribau, S., Pigot, T., Simon, M., Maurette, M.T. and Lacombe, S., *Oxidation of noxious sulfur compounds by photocatalysis or photosensitization*. Catal. Today, 2007. **122**(1-2): p. 27-38.
6. Fu, X., Zeltner, W.A. and Anderson, M.A., *The gas-phase photocatalytic mineralization of benzene on porous titania-based catalysts*. Appl. Catal. B, 1995. **6**: p. 209-224.
7. Yamazaki-Nishida, S., Read, H.W., Nagano, J.K., Jarosch, T.R., Ederer, H.J., Cervera-March, S. and Anderson, M.A., *Gas Phase Photocatalytic degradation on TiO<sub>2</sub> pellets of volatile chlorinated organic compounds from a soil vapor extraction well*. Journal of Soil Contamination, 1994. **3**(4).
8. Curco, D., Malato, S., Blanco, J., Gimenez, J. and Marco, P., *Photocatalytic degradation of phenol: Comparison between pilot-plant-scale and laboratory results*. Solar Energy, 1996. **56**(5): p. 387-400.
9. Malato, S., Blanco, J., Richter, C. and Maldonado, M.I., *Optimization of pre-industrial solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: Application to pesticide container recycling*. Appl. Catal. B, 2000. **25**(1): p. 31-38.
10. Canela, M.C., Alberici, R.M. and Jardim, W.F., *Gas-phase destruction of H<sub>2</sub>S using TiO<sub>2</sub>/UV-VIS*. J. Photochem. Photobiol. A, 1998. **112**: p. 73-80.
11. Coronado, J.M., Javier Maira, A., Martínez-Arias, A., Conesa, J.C. and Soria, J., *EPR study of the radicals formed upon UV irradiation of ceria-based photocatalysts*. J. Photochem. Photobiol. A, 2002. **150**(1-3): p. 213-221.
12. Demeestere, K., Visscher, A.D., Dewulf, J., Leeuwen, M.V. and Langenhove, H.V., *A new kinetic model for titanium dioxide mediated heterogeneous photocatalytic degradation of trichloroethylene in gas-phase*. Appl. Catal. B, 2004. **54**(4): p. 261-274.
13. Ibrahim, H. and Lasa, H., *Novel photocatalytic reactor for the destruction of airborne*

- pollutants reaction kinetics and quantum yields*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1999. **38:9**: p. 3211-3217.
14. Dijkstra, M.F.J., Buwalda, H., de Jong, A.W.F., Michorius, A., Winkelman, J.G.M. and Beenackers, A.A.C.M., *Experimental comparison of three reactor designs for photocatalytic water purification*. Chem. Eng. Sci., 2001. **56(2)**: p. 547-555.
  15. Braslavsky, S.E., *Glossary of terms used in photochemistry 3rd edition: (IUPAC Recommendations 2006)*. Pure Appl. Chem., 2007. **79(3)**: p. 293-465.
  16. Vorontsov, A.V., Savinov, E.N., Barannik, G.B., Parmon, V.N. and Troitsky, V.N., *Quantitative studies on the heterogeneous gas-phase photooxidation of CO and simple VOCs by air over TiO<sub>2</sub>*. Catal. Today, 1997. **39:3**: p. 207-218.
  17. Marugan, J., van Grieken, R., Cassano, A.E. and Alfano, O.M., *Quantum efficiency of cyanide photooxidation with TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts: Multivariate analysis by experimental design*. Catal. Today, 2007. **129(1-2)**: p. 143-151.
  18. Serpone, N., Sauv., G., Koch, R., Tahiri, H., Pichat, P., Piccini, P., Pelizzetti, E. and Hidaka, H., *Standardization protocol of process efficiencies and activation parameters in heterogeneous photocatalysis: relative photonic efficiencies*. J. Photochem. Photobiol. A, 1996. **94**: p. 191-203.
  19. Serpone, N., *Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis*. J. Photochem. Photobiol. A, 1997. **104**: p. 1-12.
  20. Bolton, J.R., Bircher, K.G., Tumas, W. and Tolman, C.A., *Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar-driven systems*. Pure Appl. Chem., 2001. **73(4)**: p. 627-637.
  21. Ochuma, I.J., Osibo, O.O., Fishwick, R.P., Pollington, S., Wagland, A., Wood, J. and Winterbottom, J.M., *Three-phase photocatalysis using suspended titania and titania supported on a reticulated foam monolith for water purification*. Catal. Today, 2007. **128(1-2)**: p. 100-107.
  22. Guillard, C., Disdier, J., Herrmann, J.-M., Lehaut, C., Chopin, T., Malato, S. and Blanco, J., *Comparison of various titania samples of industrial origin in the solar photocatalytic detoxification of water containing 4-chlorophenol*. Catal. Today, 1999. **54(2-3)**: p. 217-228.
  23. Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W. and Bahnemann, D.W., *Environmental applications of semiconductor photocatalysis*. Chem. Rev., 1995. **95(1)**: p. 69-96.
  24. Alberici, R.M. and Jardim, W.F., *Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide*. Appl. Catal. B, 1997. **14:1-2**: p. 55-68.
  25. Ao, C.H., Lee, S.C., Yu, J.Z. and Xu, J.H., *Photodegradation of formaldehyde by photocatalyst TiO<sub>2</sub>: effects on the presences of NO, SO<sub>2</sub> and VOCs*. Appl. Catal. B, 2004. **54(1)**: p. 41-50.
  26. Lewandowski, M. and Ollis, D.F., *A Two-Site kinetic model simulating apparent deactivation during photocatalytic oxidation of aromatics on titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>)*. Appl. Catal. B, 2003. **43(4)**: p. 309-327.
  27. Lewandowski, M. and Ollis, D.F., *Extension of a Two-Site transient kinetic model of TiO<sub>2</sub> deactivation during photocatalytic oxidation of aromatics: concentration variations and catalyst regeneration studies*. Appl. Catal. B, 2003. **45(3)**: p. 223-238.
  28. Vorontsov, A.V. and Savinov, E.N., *The influence of the non-irradiated surface area on the kinetics of heterogeneous photocatalytic reaction in a static reactor*. Chemical Engineering Journal, 1998. **70(3)**: p. 231-235.
  29. Ohko, Y., Fujishima, A. and Hashimoto, K., *Kinetic Analysis of the Photocatalytic Degradation of Gas-Phase 2-Propanol under Mass Transport-Limited Conditions with a TiO<sub>2</sub> Film Photocatalyst*. J. Phys. Chem. B, 1998. **102(10)**: p. 1724-1729.
  30. Chang, H.T., Wu, N.-M. and Zhu, F., *A kinetic model for photocatalytic degradation of organic contaminants in a thin-film TiO<sub>2</sub> catalyst*. Water Res., 2000. **34(2)**: p. 407-416.

31. Chen, D., Li, F. and Ray, A.K., *External and internal mass transfer effect on photocatalytic degradation*. Catal. Today, 2001. **66**: p. 475-485.
32. Balasubramanian, G., Dionysiou, D.D., Suidan, M.T., Baudin, I. and Laine, J.-M., *Evaluating the activities of immobilized TiO<sub>2</sub> powder films for the photocatalytic degradation of organic contaminants in water*. Appl. Catal. B, 2004. **47**(2): p. 73-84.
33. Papp, J., Soled, S., Dwight, K. and Wold, A., *Surface Acidity and Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, and MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Photocatalysts*. Chem. Mater., 1994. **6**(4): p. 496-500.
34. Liu, Y.C., Griffin, G.L., Chan, S.S. and Wachs, I.E., *Photo-oxidation of methanol using MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>: Catalyst structure and reaction selectivity*. J. Catal., 1985. **94**: p. 108-119.
35. Cao, Y., Zhang, X., Yang, W., Du, H., Bai, Y., Li, T. and Yao, J., *A Bicomponent TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> Particulate Film for Photocatalysis*. Chem. Mater., 2000. **12**(11): p. 3445-3448.
36. Fu, X., Clark, L.A., Yang, Q. and Anderson, M.A., *Enhanced photocatalytic performance of titania-based binary metal oxides: TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>*. Environ. Sci. Technol., 1996. **30**(2): p. 647-653.
37. Yu, J.C., Lin, J. and Kwok, R.W.M., *Ti<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> solid solutions for the photocatalytic degradation of acetone in air*. J. Phys. Chem. B, 1998. **102**(26): p. 5094-5098.
38. Twesme, T.M., Tompkins, D.T., Anderson, M.A. and Root, T.W., *Photocatalytic oxidation of low molecular weight alkanes: Observations with ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> supported thin films*. Appl. Catal. B, 2006. **64**(3-4): p. 153-160.
39. Hernández-Alonso, M.D., Tejedor-Tejedor, I., Coronado, J.M., Soria, J. and Anderson, M.A., *Sol-gel preparation of TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> thin films supported on glass rings: Influence of phase composition on photocatalytic activity*. Thin Solid Films, 2006. **502**(1-2): p. 125-131.
40. Zorn, M.E., Tompkins, D.T., Zeltner, W.A. and Anderson, M.A., *Photocatalytic oxidation of acetone vapor on TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> thin films*. 1999. **23**(1): p. 1-8.
41. Zorn, M.E., Tompkins, D.T., Zeltner, W.A. and Anderson, M.A., *Catalytic and Photocatalytic Oxidation of Ethylene on Titania-Based Thin-Films*. Environ.Sci.Technol., 2000. **34**: p. 5206-5210.
42. Schwitzgebel, J., Ekerdt, J.G., Gerischer, H. and Heller, A., *Role of the oxygen molecule and of the photogenerated electron in TiO<sub>2</sub>-photocatalyzed air oxidation reactions*. 1995. **99**: p. 5633-5638.
43. Park, D.R., Zhang, J., Ikeue, K., Yamashita, H. and Anpo, M., *Photocatalytic oxidation of ethylene to CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O on ultrafine powdered TiO<sub>2</sub> photocatalysts in the presence of O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O*. J. Catal., 1999. **185**:1: p. 114-119.
44. Hamill, N.A., Weatherley, L.R. and Hardacre, C., *Use of a batch rotating photocatalytic contactor for the degradation of organic pollutants in wastewater*. Applied Catalysis B.Environmental, 2001. **30** (1-2): p. 49-60.
45. Raupp, G.B. and Junio, C.T., *Photocatalytic oxidation of oxygenated air toxics*. Appl. Surf. Sci., 1993. **72**(4): p. 321-327.
46. Demeestere, K., Dewulf, J. and Van Langenhove, H., *Heterogeneous photocatalysis as an advanced oxidation process for the abatement of chlorinated, monocyclic aromatic and sulfurous volatile organic compounds in air: State of the art*. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol., 2007. **37**(6): p. 489-538.
47. Belver, C., Lopez-Munoz, M.J., Coronado, J.M. and Soria, J., *Palladium enhanced resistance to deactivation of titanium dioxide during the photocatalytic oxidation of toluene vapors*. Appl. Catal. B, 2003. **46**(3): p. 497-509.
48. Fox, M.A. and Dulay, M.T., *Heterogeneous photocatalysis*. Chem. Rev., 1993. **93**(1): p. 341-357.
49. Matthews, R.W., *Photooxidation of organic impurities in water using thin films of*

- titanium dioxide*. J. Phys. Chem., 1987. **91**(12): p. 3328-3333.
50. Pelizzetti, E., Minero, C., Borgarello, E., Tinucci, L. and Serpone, N., *Photocatalytic activity and selectivity of titania colloids and particles prepared by the sol-gel technique: photooxidation of phenol and atrazine*. Langmuir, 1993. **9**(11): p. 2995-3001.
  51. Bahnemann, D., Bockelmann, D. and Goslich, R., *Mechanistic studies of water detoxification in illuminated TiO<sub>2</sub> suspensions*. Solar Energy Materials, 1991. **24**(1-4): p. 564-583.
  52. Pichat, P., Herrmann, J.-M., Disdier, J. and Mozzanega, M.-N., *Photocatalytic oxidation of propene over various oxides at 320 K. Selectivity*. J. Phys. Chem., 1979. **83**(24): p. 3122-3126.
  53. Fu, X., Clark, L.A., Zeltner, W.A. and Anderson, M.A., *Effects of reaction temperature and water vapor content on the heterogeneous photocatalytic oxidation of ethylene*. J. Photochem. Photobiol. A, 1996. **97**: p. 181-186.
  54. Obee, T.N. and Hay, S.O., *Effects of moisture and temperature on the photooxidation of ethylene on titania*. Environ.Sci.Technol., 1997. **31**: p. 2034-2038.
  55. Vorontsov, A.V., Savinov, E.N. and Kurkin, E.N., *Study of TiO<sub>2</sub> deactivation during gaseous acetona photocatalytic oxidation*. J. Catal., 1999. **186**:2: p. 318-324.
  56. Herrmann, J.-M., *Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*. Catal. Today, 1999. **53**(1): p. 115-129.
  57. Luo, Y. and Ollis, D.F., *Heterogeneous photocatalytic oxidation of trichloroethylene and toluene mixtures in air: kinetic promotion and inhibition, time-dependent catalyst activity*. J. Catal., 1996. **163**:1: p. 1-11.
  58. Dibble, L.A. and Raupp, G.B., *Fluidized-bed photocatalytic oxidation of trichloroethylene in contaminated airstreams*. Environ. Sci. Technol., 1992. **26**(3): p. 492-495.
  59. Peral, J. and Ollis, D.F., *Heterogeneous photocatalytic oxidation of gas-phase organics for air purification: Acetone, 1-butanol, butyraldehyde, formaldehyde, and m-xylene oxidation*. J. Catal., 1992. **136**: p. 554-565.
  60. Obee, T.N. and Brown, R.T., *TiO<sub>2</sub> Photocatalysis for indoor air applications: effects of humidity and trace contaminant levels on the oxidations rates of formaldehyde, toluene, and 1,3-butadiene*. Environ.Sci.Technol., 1995. **29**: p. 1223-1231.
  61. Paz, Y., *Preferential photodegradation - why and how?* C. R. Chim., 2006. **9**(5-6): p. 774-787.
  62. Kataoka, S., Tompkins, D.T., Zeltner, W.A. and Anderson, M.A., *Photocatalytic oxidation in the presence of microwave irradiation: observations with ethylene and water*. J. Photochem. Photobiol. A, 2002. **148**(1-3): p. 323-330.
  63. Maira, A.J., Yeung, K.L., Soria, J., Coronado, J.M., Belver, C., Lee, C.Y. and Augugliaro, V., *Gas-phase photo-oxidation of toluene using nanometer-size TiO<sub>2</sub> catalysts*. Applied Catalysis B.Environmental, 2001. **29**: p. 327-336.
  64. Vorontsov, A.V., Stoyanova, I.V., Kozlov, D.V., Simagina, V.I. and Savinov, E.N., *Kinetics of the photocatalytic oxidation of gaseous acetona over platinized titanium dioxide*. J. Catal., 2000. **189**:2: p. 360-369.
  65. Ameen, M.M., Raupp, G.B. and Tempe, A., *Reversible catalyst deactivation in the photocatalytic oxidation of dilute o-xylene in air*. J. Catal., 1999. **184**:1: p. 112-122.
  66. Vorontsov, A.V., Savinov, E.V., Davydov, L. and Smirniotis, P.G., *Photocatalytic destruction of gaseous diethyl sulfide over TiO<sub>2</sub>*. Appl. Catal. B, 2001. **32**(1-2): p. 11-24.
  67. Martyanov, I.N. and Klabunde, K.J., *Photocatalytic oxidation of gaseous 2-chloroethyl ethyl sulfide over TiO<sub>2</sub>*. Environ. Sci. Technol., 2003. **37**(15): p. 3448-3453.

68. Vorontsov, A.V., Lion, C., Savinov, E.N. and Smirniotis, P.G., *Pathways of photocatalytic gas phase destruction of HD simulant 2-chloroethyl ethyl sulfide*. J. Catal., 2003. **220**(2): p. 414-423.
69. González-García, N., Ayllon, J.A., Domenech, X. and Peral, J., *TiO<sub>2</sub> deactivation during the gas-phase photocatalytic oxidation of dimethyl sulfide*. Appl. Catal. B, 2004. **52**(1): p. 69-77.
70. Coronado, J.M., Kataoka, S., Tejedor-Tejedor, I. and Anderson, M.A., *Dynamic phenomena during the photocatalytic oxidation of ethanol and acetone over nanocrystalline TiO<sub>2</sub>: Simultaneous FTIR analysis of gas and surface species*. J. Catal., 2003. **219**(1): p. 219-230.
71. Araujo, P.Z., Mendive, C.B., Rodenas, L.A.G., Morando, P.J., Regazzoni, A.E., Blesa, M.A. and Bahnemann, D., *FT-IR-ATR as a tool to probe photocatalytic interfaces*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2005. **265**(1-3): p. 73-80.
72. El-Maazawi, M., Finken, A.N., Nair, A.B. and Grassian, V.H., *Adsorption and photocatalytic oxidation of acetone on TiO<sub>2</sub>: An in situ transmission FT-IR study*. J. Catal., 2000. **119**:1: p. 138-146.
73. Pilkenton, S., Hwang, S.J. and Raftery, D., *Ethanol photocatalysis on TiO<sub>2</sub> coated optical microfiber, supported monolayer, and powdered catalysts: An in situ NMR study*. Journal of Physical Chemistry B: Materials, Surfaces, Interfaces and Biophysical, 1999. **103**:50: p. 11152-11160.
74. Arsac, F., Bianchi, D., Chovelon, J.M., Conchon, P., Ferronato, C., Lair, A. and Sleiman, M., *Photocatalytic degradation of organic pollutants in water and in air. An analytical approach*. Materials Science and Engineering: C, 2008. **In Press, Corrected Proof**.
75. Kato, S., Hirano, Y., Iwata, M., Sano, T., Takeuchi, K. and Matsuzawa, S., *Photocatalytic degradation of gaseous sulfur compounds by silver-deposited titanium dioxide*. Appl. Catal. B, 2005. **57**(2): p. 109-115.
76. Kataoka, S., Lee, E., Tejedor-Tejedor, M.I. and Anderson, M.A., *Photocatalytic degradation of hydrogen sulfide and in situ FT-IR analysis of reaction products on surface of TiO<sub>2</sub>*. Appl. Catal. B, 2005. **61**(1-2): p. 159-163.
77. Nishikawa, H. and Takahara, Y., *Adsorption and photocatalytic decomposition of odor compounds containing sulfur using TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> bead*. J. Mol. Catal. A: Chem., 2001. **172**(1-2): p. 247-251.
78. Peral, J. and Ollis, D.F., *TiO<sub>2</sub> photocatalyst deactivation by gas-phase oxidation of heteroatom organics*. J. Mol. Catal. A: Chem., 1997. **115**: p. 347-354.
79. Canela, M.C., Alberici, R.M., Sofía, R.C.R., Eberlin, M.N. and Jardim, W.F., *Destruction of malodorous compounds using heterogeneous photocatalysis*. Environ.Sci.Technol., 1999. **33**: p. 2788-2792.
80. Beck, D.D., White, J.M. and Ratcliffe, C.T., *Catalytic reduction of carbon monoxide with hydrogen sulfide. 2. Adsorption of water and hydrogen sulfide on anatase and rutile*. J. Phys. Chem., 1986. **90**(14): p. 3123-3131.
81. Morterra, C., *An infrared spectroscopic study of anatase properties. Part 6.—Surface hydration and strong Lewis acidity of pure and sulphate-doped preparations*. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1988. **84**: p. 1617 - 1637.
82. Lindan, P.J.D., Harrison, N.M. and Gillan, M.J., *Mixed Dissociative and Molecular Adsorption of Water on the Rutile (110) Surface*. Phys. Rev. Lett., 1998. **80**(4): p. 762.
83. Henderson, M.A., *Structural Sensitivity in the Dissociation of Water on TiO<sub>2</sub> Single-Crystal Surfaces*. Langmuir, 1996. **12**(21): p. 5093-5098.
84. Bredow, T. and Jug, K., *Theoretical investigation of water adsorption at rutile and anatase surfaces*. Surf. Sci., 1995. **327**(3): p. 398-408.

85. Vichi, F.M., Tejedor-Tejedor, M.I. and Anderson, M.A., *Effect of Pore-Wall Chemistry on Proton Conductivity in Mesoporous Titanium Dioxide*. Chem. Mater., 2000. **12**(6): p. 1762-1770.
86. Bandosz, T.J., *On the Adsorption/Oxidation of Hydrogen Sulfide on Activated Carbons at Ambient Temperatures*. J. Colloid Interface Sci., 2002. **246**(1): p. 1-20.
87. Henderson, M.A., *The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects revisited*. Surf. Sci. Rep., 2002. **46**(1-8): p. 1-308.
88. Selloni, A., Vittadini, A. and Gratzel, M., *The adsorption of small molecules on the TiO<sub>2</sub> anatase (101) surface by first-principles molecular dynamics*. Surf. Sci., 1998. **402** (1-3): p. 219-222.
89. Meeyoo, V., Lee, J.H., Trimm, D.L. and Cant, N.W., *Hydrogen sulphide emission control by combined adsorption and catalytic combustion*. Catal. Today, 1998. **44**(1-4): p. 67-72.
90. Datta, A., Cavell, R.G., Tower, R.W. and George, Z.M., *Claus catalysis. 1. Adsorption of SO<sub>2</sub> on the alumina catalyst studied by FTIR and EPR spectroscopy*. J. Phys. Chem., 1985. **89**(3): p. 443-449.
91. Yanxin, C., Yi, J., Wenzhao, L., Rongchao, J., Shaozhen, T. and Wenbin, H., *Adsorption and interaction of H<sub>2</sub>S/SO<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub>*. Catal. Today, 1999. **50**(1): p. 39-47.
92. Abdullah, M., Low, G.K.C. and Matthews, R.W., *Effects of common inorganic anions on rates of photocatalytic oxidation of organic carbon over illuminated titanium dioxide*. J. Phys. Chem., 1990. **94**(17): p. 6820-6825.
93. Michael, J.V., Nava, D.F., Brobst, W.D., Borkowski, R.P. and Stief, L.J., *Temperature dependence of the absolute rate constant for the reaction of hydroxyl radical with hydrogen sulfide*. J. Phys. Chem., 1982. **86**(1): p. 81-84.
94. Wine, P.H., Kreutter, N.M., Gump, C.A. and Ravishankara, A.R., *Kinetics of hydroxyl radical reactions with the atmospheric sulfur compounds hydrogen sulfide, methanethiol, ethanethiol, and dimethyl disulfide*. J. Phys. Chem., 1981. **85**(18): p. 2660-2665.
95. Fox, M.A. and Abdel-Wahab, A.A., *Photocatalytic oxidation of multifunctional organic molecules. The effect of an intramolecular aryl thioether group on the semiconductor-mediated oxidation/dehydrogenation of a primary aliphatic alcohol*. J. Catal., 1990. **126**(2): p. 693-696.
96. Yamakata, A., Ishibashi, T.-A. and Onishi, H., *Water- and oxygen-induced decay kinetics of photogenerated electrons in TiO<sub>2</sub> and Pt/TiO<sub>2</sub>: A time-resolved infrared absorption study*. J. Phys. Chem. B, 2001. **105**(30): p. 7258-7262.
97. Backes, M.J., Lukaski, A.C. and Muggli, D.S., *Active sites and effects of H<sub>2</sub>O and temperature on the photocatalytic oxidation of 13C-acetic acid on TiO<sub>2</sub>*. Appl. Catal. B, 2005. **61**(1-2): p. 21-35.
98. Vidal, A. and Martin Luengo, M.A., *Inactivation of titanium dioxide by sulphur: photocatalytic degradation of Vapam(R)*. Appl. Catal. B, 2001. **32**(1-2): p. 1-9.
99. Shang, J., Zhu, Y., Du, Y. and Xu, Z., *Comparative Studies on the Deactivation and Regeneration of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles in Three Photocatalytic Oxidation Systems: C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>, SO<sub>2</sub>, and C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>-SO<sub>2</sub>*. J. Solid State Chem., 2002. **166**(2): p. 395-399.
100. Mills, A., Crow, M., Wang, J., Parkin, I.P. and Boscher, N., *Photocatalytic Oxidation of Deposited Sulfur and Gaseous Sulfur Dioxide by TiO<sub>2</sub> Films*. J. Phys. Chem. C, 2007.
101. Matthews, R.W., Sworski, T.J. and Mahlman, H.A., *Elementary processes in the radiolysis of aqueous sulfuric acid solutions. Determinations of both GOH and GSO<sub>4</sub>*. J. Phys. Chem., 1972. **76**(9): p. 1265-&.
102. Malato, S., Blanco, J., Richter, C., Braun, B. and Maldonado, M.I., *Enhancement of the rate of solar photocatalytic mineralization of organic pollutants by inorganic oxidizing species*. Applied Catalysis B.Environmental, 1998. **17**:4: p. 349-359.

## **5 Actividad de TiO<sub>2</sub> soportado sobre distintos materiales transparentes**

|            |   |            |
|------------|---|------------|
| <b>5.1</b> | <b>Introducción</b>   | <b>139</b> |
| <b>5.2</b> | <b>Efecto del tipo de sustrato y temperatura de calcinación</b> | <b>139</b> |
| 5.2.1      | Tratamiento de corrientes secas                                 | 139        |
| 5.2.2      | Tratamiento de corrientes húmedas                               | 141        |
| 5.2.3      | Absorción de radiación  | 143        |
| <b>5.3</b> | <b>Efecto del tipo de recubrimiento del polímero</b>            | <b>145</b> |
| <b>5.4</b> | <b>Cambios en la actividad del fotocatalizador</b>              | <b>147</b> |
| 5.4.1      | Activación  | 147        |
| 5.4.2      | Desactivación   | 149        |
| 5.4.3      | Recuperación de la actividad                                    | 150        |
| <b>5.5</b> | <b>Conclusiones</b>   | <b>155</b> |
| <b>5.6</b> | <b>Bibliografía</b>   | <b>156</b> |



## **5.1 Introducción**

En el capítulo anterior se analizó el mecanismo de eliminación fotocatalítica de sulfuro de hidrógeno y el efecto de múltiples variables sobre la eficiencia del proceso, para lo que se emplearon fotocatalizadores donde la fase activa,  $\text{TiO}_2$ , estaba soportada sobre anillos de vidrio borosilicato. Las principales desventajas del vidrio como soporte en aplicaciones fotocatalíticas del dióxido de titanio son su fragilidad y rigidez, que dificultan su manipulación durante la síntesis y la operación, y el peso y volumen de soporte necesarios por unidad de superficie, que redundan en un mayor tamaño de reactor por cantidad de fotocatalizador o mol de contaminante tratado. Una alternativa que carece de estas desventajas la constituyen los polímeros orgánicos. Sin embargo hasta el momento no se ha investigado su utilización más que de manera minoritaria, debido a la dificultad de recubrir estos materiales con una película bien adherida y con propiedades fotocatalíticas.

En este capítulo se investiga la posibilidad de emplear fotocatalizadores soportados sobre polímeros. Entre todos los materiales plásticos se seleccionaron para este estudio el acetato de celulosa y el poli(etilén tereftalato), porque tienen una transparencia elevada en el rango de activación del dióxido de titanio, son baratos, ligeros y fáciles de conformar y se hallan disponibles comercialmente en estructuras tipo panal de abeja. Estas configuraciones monolíticas de materiales transparentes -diseñadas para su uso como aislante térmico- permiten la circulación de caudales elevados de aire con baja pérdida de carga a través de sus canales, que pueden ser irradiados en sentido perpendicular al flujo. Las propiedades de estas estructuras las convierten en alternativa innovadora y muy interesante como soporte para aplicaciones fotocatalíticas en fase gaseosa. No hay ningún trabajo en la literatura que haya explorado el uso de estructuras con canales paralelos de materiales transparentes, como alternativa a los monolitos cerámicos o metálicos.

Gran parte de los materiales plásticos son sensibles a temperaturas elevadas, presentan escasa afinidad por el  $\text{TiO}_2$ , se disuelven en medios alcohólicos y se degradan cuando se exponen a radiación UV, lo que dificulta la deposición de titania fotoactiva sobre su superficie y limita la vida media del fotocatalizador. Mediante tecnología sol-gel se consiguió superar parte de estas dificultades y depositar titania cristalina sobre PET y CA, como se ha visto en el capítulo 3. El siguiente paso es investigar el comportamiento de los fotocatalizadores preparados en la eliminación fotocatalítica de  $\text{H}_2\text{S}$  y analizar el efecto que tiene el tipo de soporte sobre la actividad fotocatalítica.

## **5.2 Efecto del tipo de sustrato y temperatura de calcinación**

### **5.2.1 Tratamiento de corrientes secas**

Para comparar los tres tipos de materiales transparentes seleccionados como sustrato en las mismas condiciones se recurrió al reactor plano. Se redujo la altura interna del reactor de 12 mm a 3 mm colocando en su interior 9 placas planas de vidrio borosilicato de 1 mm de espesor, para evitar que gran parte del aire pasase por el reactor sin entrar en contacto con el fotocatalizador. Sobre la última placa se depositó PET ó CA impregnado con 3 capas de  $\text{TiO}_2$ -D secadas a  $50^\circ\text{C}$ . Asimismo, se realizaron ensayos donde la última placa tenía 3 capas de  $\text{TiO}_2$ -D depositadas directamente sobre el vidrio borosilicato por dip-coating y tratadas a  $90$  ó  $350^\circ\text{C}$ . En la Tabla 5.1 se indican las características de las muestras.

Tabla 5.1. Preparación de los fotocatalizadores depositados sobre placa plana

| Sustrato            | Tipo de sol         | T calcinación (° C) | TiO <sub>2</sub> (µg/cm <sup>2</sup> ) |
|---------------------|---------------------|---------------------|--|
| Vidrio borosilicato | TiO <sub>2</sub> -D | 350                 | 110                                    |
| Vidrio borosilicato | TiO <sub>2</sub> -D | 90                  | 130                                    |
| PET                 | TiO <sub>2</sub> -D | 50                  |  |
| CA                  | TiO <sub>2</sub> -D | 50                  | 70                                     |

Con estas muestras se estudió el efecto sobre la actividad del material del soporte y del tratamiento térmico, analizando su comportamiento durante el tratamiento de una corriente de 50 ml·min<sup>-1</sup> de aire seco contaminado con 15 ppm<sub>v</sub> de H<sub>2</sub>S. En estas condiciones, el  $t_r$  fue de 7,1 s y el  $t_s$  de  $3,5 \cdot 10^8$  s·m<sup>2</sup>·mol<sup>-1</sup>.

En la Figura 5.1 se muestra la conversión obtenida durante las 10 primeras horas de irradiación y se puede observar que las muestras de CA fueron más eficientes durante todo el ensayo. Durante el comienzo de la irradiación las diferencias en el comportamiento de los fotocatalizadores fueron muy significativas, sin embargo transcurridas varias horas la tendencia de la actividad de todos los fotocatalizadores fue similar, con una caída de la conversión desde las 8 hasta las 18 horas de operación de 2 ó 3 puntos porcentuales por hora.

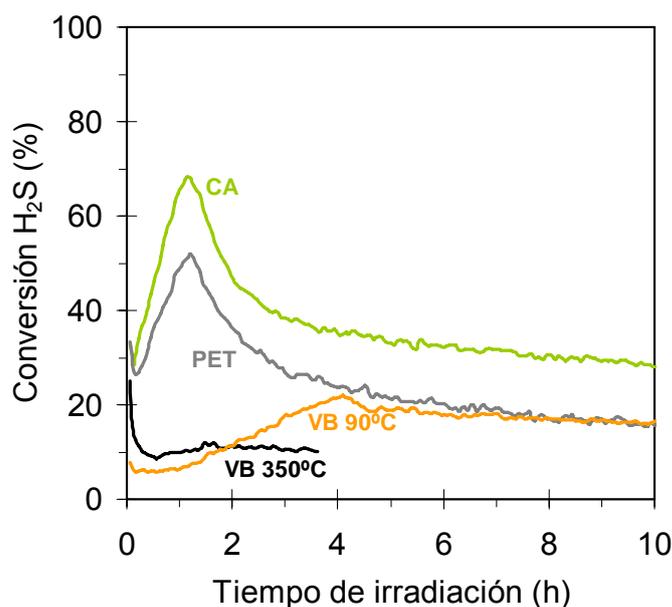


Figura 5.1. Tratamiento de aire seco con 15 ppm<sub>v</sub> de H<sub>2</sub>S con placas de vidrio (—), PET (—) y CA (—) sin calentar y vidrio calcinado (—) con 3 capas de TiO<sub>2</sub>-D.

La placa de vidrio tratada a 350° C apenas supera -salvo en los instantes iniciales- un 10% de conversión, muy inferior a la del resto de muestras. Debido a la baja velocidad de reacción la desactivación es lenta también. La presencia de una pequeña cantidad de fases rutilo o brookita no debería perjudicar a la actividad [1], de modo que la causa más probable de la baja conversión obtenida durante el tratamiento de aire seco es la baja hidroxilación superficial y porosidad de la muestra calcinada. No obstante, otros efectos del tratamiento

térmico, como la difusión de cationes del vidrio hacia la capa activa o la formación de enlaces Si-O-Ti pueden contribuir, junto con las diferencias morfológicas observadas por SEM (capítulo 3) al empeoramiento de las propiedades fotocatalíticas de esta muestra. La formación de enlaces entre el Ti y el Si a través del O favorece la adhesión de la película al sustrato, pero pueden perjudicar su actividad [2], [3]. Por otro lado, se ha demostrado que cationes como Na<sup>+</sup> o K<sup>+</sup> difunden fácilmente desde el vidrio hacia la capa fotoactiva, envenenándola [4], [5]. El vidrio borosilicato tiene un contenido muy bajo de cationes alcalinos, pero no se puede descartar esta posibilidad.

Las películas sin calcinar soportadas sobre los polímeros mostraron tras una hora una conversión máxima del 50 y 70%, tras lo cual comenzaron a perder actividad. Este periodo de activación inicial no tuvo lugar con la película calcinada depositada sobre vidrio, pero sí con la muestra sin calcinar, aunque de forma más gradual. Como consecuencia el máximo, que se alcanzó a las 4 horas, fue menos acusado, compensado en parte por la desactivación. A partir de ese momento la conversión fue similar a la que se obtuvo con la muestra de PET. Esta diferencia en el periodo de activación de la película no está clara, podría estar relacionada con diferencias en la porosidad de las capas, y por tanto en los fenómenos de difusión, o con la existencia de algunas interacciones Si-O-Ti. La activación tampoco había sido observada durante el tratamiento de corrientes secas con anillos de vidrio calcinados, pero sí, sin embargo, durante el tratamiento de corrientes húmedas con los mismos anillos (ver apartado 4.3.2.4, efecto del vapor de agua). Esta diferencia se achacó a la rápida desactivación que tiene lugar con muestras calcinadas en ausencia de vapor de agua, provocada por la escasez de hidroxilos disponibles, lo que concuerda con los resultados obtenidos en el reactor plano.

Estos resultados indican que el tratamiento térmico tiene una gran influencia en el comportamiento fotocatalítico de las películas preparadas por sol-gel. La calcinación no sólo no es necesaria en el caso de las películas cristalinas sintetizadas, sino que puede ser perjudicial para el tratamiento fotocatalítico de corrientes secas, aún cuando el incremento de tamaño de cristal esté en el rango favorable para la fotoactividad, como en este caso [6]. Si sólo se dispone del agua adsorbida contenida inicialmente en el fotocatalizador su consumo durante el tratamiento fotocatalítico conlleva una desactivación progresiva, como se ha visto también en el capítulo 4, que es más lenta cuanto más hidroxilada esté la superficie. La mayor cantidad de OH y/o de capacidad para retener moléculas de agua de las muestras no tratadas térmicamente favorece la degradación fotocatalítica de H<sub>2</sub>S en corrientes secas. La alta densidad de grupos funcionales carbono-oxígeno de los materiales celulósicos hace que el acetato de celulosa sea higroscópico [7], mientras que el PET es más hidrofóbico [8], y ésta puede ser la causa de la mayor eficiencia del CA durante todo el ensayo, de acuerdo con la argumentación previa.

## **5.2.2 Tratamiento de corrientes húmedas**

Para estudiar la actividad de muestras preparadas sobre plásticos con estructura monolítica y en condiciones de operación más reales se empleó el reactor anular. Se seleccionaron las preparaciones recogidas en la Tabla 5.2. Los monolitos, recortados a partir de las estructuras tipo panal comerciales de PET y CA, se ensayaron fotocatalíticamente en grupos de tres. Se trató un caudal de 925 ml·min<sup>-1</sup> con una concentración de H<sub>2</sub>S de 35 ppm. En estas condiciones el tiempo de residencia fue 7 s, similar al del reactor plano, y el tiempo espacial 2,2·10<sup>6</sup> s·m<sup>2</sup>·mol<sup>-1</sup>, mucho menor. Los ensayos se llevaron a cabo a unos 30° C de temperatura (en torno a 40° C en el interior del reactor) y 1 atm de presión.

Tabla 5.2. Monolitos ensayados fotocatalíticamente.

| Soporte | Tipo de sol           | Capas (nº) | T secado (°C) |
|---------|-----------------------|------------|---------------|
| PET     | TiO <sub>2</sub> -D   | 3          | 50            |
| PET     | (PDDA)                | (1)        | 50            |
|         | SiO <sub>2</sub>      | 1          |               |
|         | TiO <sub>2</sub> -D   | 3          |               |
| PET     | (PDDA 75% et.)        | (1)        | 50            |
|         | SiO <sub>2</sub>      | 1          |               |
|         | TiO <sub>2</sub> -DTr | 3          |               |
| PET     | (PDDA 75% et.)        | (1)        | 50            |
|         | SiO <sub>2</sub>      | 1          |               |
|         | TiO <sub>2</sub> -HT  | 3          |               |
| CA      | TiO <sub>2</sub> -D   | 3          | 50            |
| CA      | TiO <sub>2</sub> -DTr | 3          | 50            |
| CA      | TiO <sub>2</sub> -HT  | 3          | 50            |

Paralelamente, se realizaron ensayos en las mismas condiciones de operación con 110 anillos de vidrio borosilicato, que se corresponden con  $t_r=0,7$  s, diez veces menor que con los monolitos (por el gran volumen que ocupa el soporte), y  $t_s=1,2 \cdot 10^6$  s·m<sup>2</sup>·mol<sup>-1</sup>, del mismo orden la magnitud. Las diferencias de superficie recubierta (280 cm<sup>2</sup> de anillos por 540 cm<sup>2</sup> de monolitos), volumen de reactor (4 veces mayor en el caso de los monolitos), masa del fotocatalizador y sinterización o distribución del flujo impiden hacer una comparación absoluta, sin embargo se puede comparar cualitativamente el comportamiento de las muestras con diferente material y configuración del soporte en condiciones húmedas.

En la Figura 5.2 se observa el comportamiento de los anillos con 5 capas de TiO<sub>2</sub>-D calcinados a 350° C y el de 3 monolitos, tanto de PET como de CA, con 3 capas de TiO<sub>2</sub>-D secados a 50° C, sin calcinar.

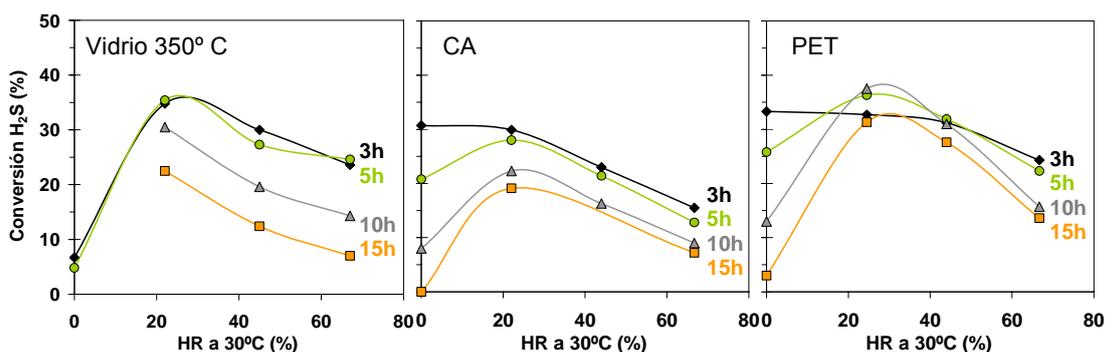


Figura 5.2. Efecto de la humedad en la eficiencia de fotocatalizadores soportados sobre anillos de vidrio borosilicato calcinados (izquierda), CA (medio) y PET (derecha). Conversión de H<sub>2</sub>S tras 3 (◆), 5 (●), 10 (▲) y 15 (■) horas de operación.

Durante el tratamiento de corrientes con humedades relativas entre 0 y 75% (a 30° C) se obtuvieron conversiones similares para mismos valores de humedad en la corriente, cuyo valor óptimo fue común, en torno al 20-25% de HR. La mayor diferencia se encontró durante el tratamiento de corrientes secas, como se observa en detalle en la Figura 5.3. El vidrio se

desactivó muy rápidamente, en concordancia con los resultados obtenidos en el reactor plano, y a las 3 horas de operación apenas podía convertir el 7% del H<sub>2</sub>S que entraba al reactor, mientras que el TiO<sub>2</sub> soportado sobre los plásticos se desactivó de forma más gradual.

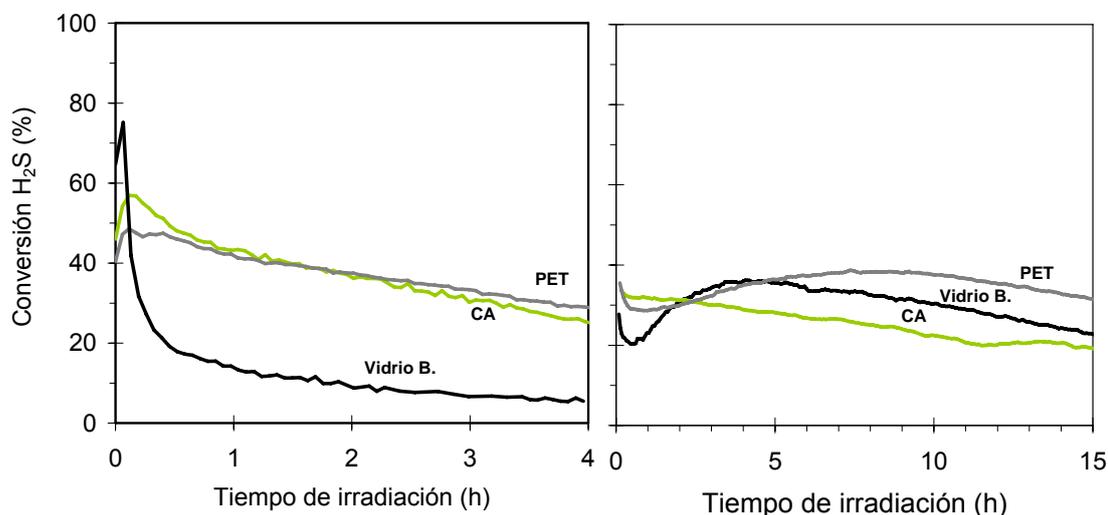


Figura 5.3. Actividad durante las primeras 4 horas con corrientes secas (izquierda) y 15 horas con corrientes húmedas (25% HR, derecha) con 3 capas de TiO<sub>2</sub>-D sobre anillos de vidrio (—), PET (—) y CA (—)

La existencia de una cantidad mayor de impurezas superficiales -que se eliminarían durante el tratamiento a temperaturas elevadas- explica que la conversión inicial fuese ligeramente menor y que la desactivación fuese más suave, compensada por la activación inicial (ver apartado 5.4.1), además de por la abundancia de hidroxilos superficiales. Como consecuencia no se obtuvieron las dos pendientes comentadas en el capítulo 4, sino una intermedia. El acetato de celulosa, que es altamente higroscópico, dio lugar a un fotocatalizador competitivo en el tratamiento de corrientes secas, pero que funcionó peor que el PET con corrientes húmedas. Aparentemente la cantidad de TiO<sub>2</sub> es menor, de acuerdo con la facilidad con se desprende, según los resultados de caracterización.

Al operar con 1 sola lámpara y  $t_s$  inferiores -concentraciones altas y poca superficie- a los del reactor plano, en estos ensayos la activación de la superficie es menos importante frente al efecto de la desactivación. Durante el tratamiento de corrientes secas apenas es perceptible, incluso empleando soportes poliméricos, y es más moderada en el tratamiento de corrientes húmedas.

### 5.2.3 Absorción de radiación

Cuando se opera con radiación solar, una fuente de energía gratuita y renovable pero de disponibilidad limitada, se pretende captar la máxima cantidad posible de radiación UVA mediante el diseño adecuado de reflectores y reactores. Cuando se irradia con lámparas, en cambio, el objetivo debe ser optimizar la operación, de modo que se alcancen la capacidad de tratamiento y de conversión necesarias con un consumo energético mínimo, que haga que siga siendo justificable el empleo de esta tecnología frente a sus competidoras. Desde el punto de vista del rendimiento cuántico, es conveniente operar en condiciones de irradiación que propicien velocidades de reacción lo más elevadas posibles dentro de la

zona de dependencia lineal con la intensidad, pues a medida que cobran importancia los procesos de recombinación disminuye el rendimiento cuántico. Sin embargo, en estas condiciones de baja irradiancia es posible que se requieran tiempos de residencia grandes para alcanzar conversiones elevadas. Por otro lado, la irradiancia disminuye con la distancia y el espesor de soporte y semiconductor atravesado, de modo que es necesario garantizar que la radiación alcanza todo el fotocatalizador y el rendimiento cuántico en el sistema es variable.

Entre las posibilidades que ofrece el mercado de los tubos fluorescentes se buscó una potencia baja y se desestimó el empleo de radiación ultravioleta de longitud de onda corta (B ó C), porque aunque el  $\text{TiO}_2$  absorbe totalmente en ese rango, según la literatura no se observa ninguna mejora en el proceso con el empleo de este tipo de lámparas respecto a la obtenida con UV-A [9], [10], así que sólo estaría justificado en caso de querer propiciar reacciones fotolíticas [11]. Por otro lado, la utilización de radiación más energética es más costosa y requiere limitar el acceso al fotorreactor para evitar daños a la salud. Los tubos fluorescentes de UV-A empleados tenían 8W de potencia y proporcionaban una irradiancia, una vez estabilizada, de  $2,7 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ , que permitió iluminar la totalidad de la sección anular del reactor, donde se encuentra el fotocatalizador. La variación de la irradiancia con la distancia y con el espesor de fotocatalizador atravesado sigue un comportamiento exponencial, como se ejemplifica en la Figura 5.4.

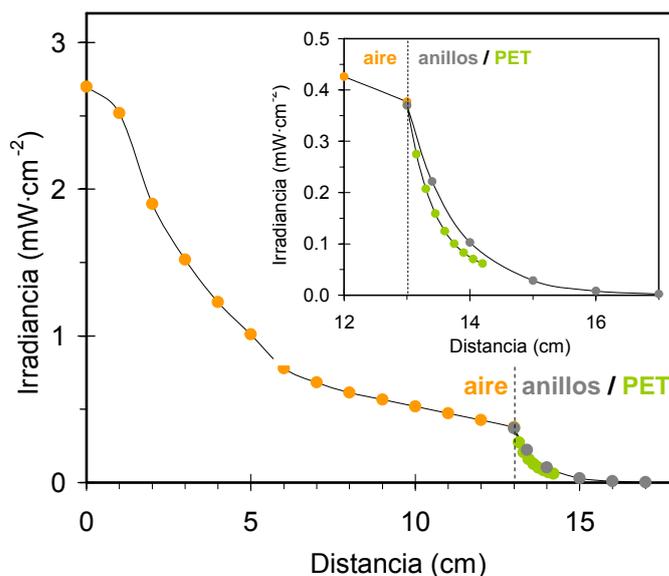


Figura 5.4. Variación de la irradiancia con la distancia (-●-). A 13 cm se colocaron anillos de vidrio con 5 capas de  $\text{TiO}_2$  (-●-) o placas de PET de 1,5 mm con 3 capas de  $\text{TiO}_2$  (-●-).

Durante los ensayos fotocatalíticos se calculó la proporción de radiación absorbida por el sistema por la diferencia de irradiancia en la pared del reactor entre las zonas con y sin catalizador. Los anillos de vidrio borosilicato con 5 capas de  $\text{TiO}_2$ , calcinados, absorbieron en torno al 80-85% de la radiación disponible, mientras que en el caso de los monolitos este valor fue menor, en torno al 65-80% en el caso del PET y al 40-50% en el del CA. La diferencia entre los valores está justificada si se tiene en cuenta la mayor cantidad de anillos atravesados y de  $\text{TiO}_2$  depositado sobre ellos y el mayor espesor y la menor transmitancia del PET frente al CA.

La variabilidad entre ensayos de estos valores está causada por las diferencias en la cantidad de fotocatalizador atravesado, que es función de la posición del sensor. Especialmente en el caso de los monolitos, por la mayor amplitud del canal y la flexibilidad de las paredes, que permite su ajuste de forma irregular a la sección anular. En la Figura 5.5 se muestra un ejemplo de lo que es más sorprendente, la variabilidad durante un ensayo. Durante las 3 primeras horas del ensayo el reactor estuvo irradiado, pero circuló únicamente aire húmedo, sin sulfuro de hidrógeno. La absorción de radiación disminuyó con el tiempo. Por el contrario, al hacer lo mismo con anillos la absorción se mantuvo constante hasta la entrada de sulfuro de hidrógeno en el reactor. La disminución observada en el PET se debe probablemente a la contribución que hacen a la absorción inicial los restos de la síntesis sol-gel del dióxido de titanio que quedan en la película, que como no han sido eliminados mediante calcinación se están mineralizando fotocatalíticamente. Cuando se introdujo  $H_2S$  en el reactor irradiado y tuvo lugar la reacción fotocatalítica la absorción de radiación aumentó paulatinamente. El hecho de que ocurra de modo similar con ambos soportes descarta que la degradación del PET sea responsable del aumento de absorción.

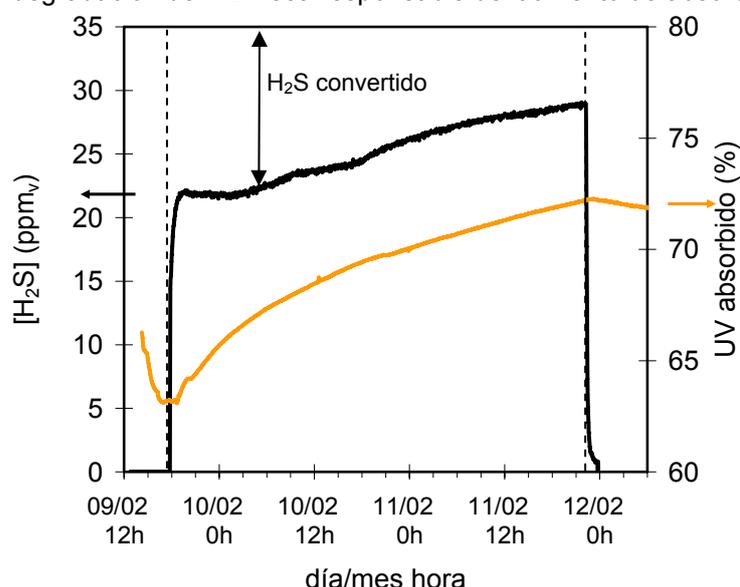


Figura 5.5. Variación de la absorción de radiación con el tiempo durante un ensayo fotocatalítico con monolitos de PET con 3 capas de  $TiO_2$ -D.

A medida que cayó la actividad el aumento de absorción se ralentizó, y al cortar el aporte de  $H_2S$  comenzó un lento descenso de la absorción (ver Figura 5.5) de modo que parece que el incremento en la absorción de radiación corresponde a la acumulación progresiva de un producto de la reacción. La transmitancia inicial se recuperó al lavar el fotocatalizador agua (ver apartado 5.4.2), lo que apoya esta teoría y descarta como contribución significativa al incremento de la absorción de radiación la del envejecimiento de los soportes plásticos o a el incremento de cristalinidad por hipotético curado de la titania con la radiación ultravioleta.

### 5.3 Efecto del tipo de recubrimiento del polímero

Además de los fotocatalizadores donde el polímero se recubrió directamente con  $TiO_2$ -D, se prepararon fotocatalizadores por rutas diferentes con varios objetivos, que incluyen incrementar la cristalinidad, homogeneidad y adherencia de la película fotoactiva o proteger el polímero de la fotodegradación durante su uso. Para comprobar el éxito de estas

preparaciones se midió la actividad fotocatalítica de aquéllos más prometedores en el reactor anular en las mismas condiciones que anteriormente, un caudal de  $925 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  y una concentración de  $\text{H}_2\text{S}$  de  $35 \text{ ppm}_v$ . La humedad de la corriente fue del 45%.

#### Empleo de surfactante:

La homogeneidad del recubrimiento se incrementó al añadir al sol una pequeña cantidad de Triton-X100. Los tensioactivos o surfactantes son moléculas compuestas por una parte hidrófila y un resto hidrófobo, lo que las hace solubles tanto en agua como en disolventes no polares. Esto las convierte en agentes humectantes de interés en la formación de películas delgadas, ya que si se añaden al sol, mediante la reducción de la tensión superficial se favorece la obtención de películas uniformes. Sin embargo, el surfactante no se puede eliminar de las muestras que no se calcinan. La actividad fotocatalítica se vio afectada por su presencia, pues ocupa parte de los sitios activos superficiales. La conversión inicial de  $\text{H}_2\text{S}$  de las muestras que contenían Triton-X100 fue muy baja y aunque se incrementó con las horas de irradiación, probablemente a medida que el Triton se fue degradando fotocatalíticamente, sólo en el caso del CA llegó a ser similar a la de las muestras sin surfactante (Figura 5.6). A las 7 horas la conversión comenzó a descender para ambos tipos de fotocatalizador.

Una vez finalizados los ensayos, se lavaron las muestras con agua destilada y se usaron por segunda vez (línea gris, Figura 5.6). En el caso del PET la actividad fue muy superior a la del primer uso, lo que indica que probablemente se eliminó parte del Triton fotocatalíticamente durante el primer uso y que el lavado fue efectivo en la recuperación de al menos gran parte de la actividad, aunque la desactivación fue rápida. En el caso del CA, parece que la película tenía peor adherencia y parte se desprendió durante el lavado.

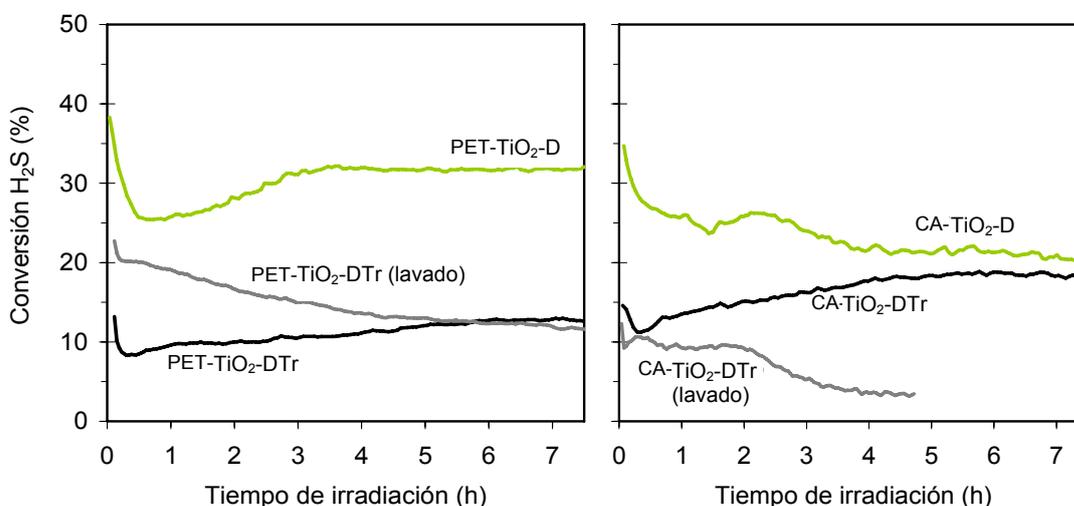


Figura 5.6. Efecto de la adición de tritón al sol de  $\text{TiO}_2\text{-D}$  en la actividad.

Los recubrimientos no homogéneos son menos controlables y dificultan la caracterización del material, pero dado que la adición del surfactante no mejoró la adherencia sobre el soporte y empeoró la eficiencia fotocatalítica, o al menos requiere el curado de los recubrimientos, se descartó el empleo de surfactantes para el recubrimiento de los soportes poliméricos.

### **Tratamiento hidrotermal:**

La eficiencia que se obtuvo con estos materiales fue muy baja, inferior al 10%, a pesar de la mayor cristalinidad del sol. A la vista de la caracterización superficial de los recubrimientos obtenidos con el sol TiO<sub>2</sub>-HT, es probable que la cantidad de TiO<sub>2</sub> depositado por este método sea muy pequeña. Adicionalmente, el etanol dañó los materiales poliméricos usados, al actuar como disolvente, lo que se comprobó introduciendo un monolito de CA y otro de PET en etanol puro durante 30 minutos. El monolito de CA no sólo se deformó ligeramente, como el de PET, sino que perdió el 7% de su masa.

### **Capa intermedia de SiO<sub>2</sub>:**

Se estudió la posibilidad de proteger los polímeros frente a la fotodegradación mediante deposición de una capa de SiO<sub>2</sub> entre el soporte y el TiO<sub>2</sub>. La deposición de la capa de SiO<sub>2</sub> sólo fue satisfactoria para el PET y el efecto protector buscado no se consiguió, a tenor de los resultados de los ensayos de envejecimiento. En cuanto a su actividad fotocatalítica, tampoco se vio incrementada. Al contrario, la eficiencia del fotocatalizador preparado con 3 capas de TiO<sub>2</sub>-D sobre SiO<sub>2</sub>, adherido mediante una capa de PDDA al PET, fue inferior al 10%. Para conocer los motivos que impiden una buena actividad habría que caracterizar exhaustivamente estas muestras, con el fin de conocer el efecto de la capa de sílice sobre la titania y el polímero e intentar entender porqué se produce una menor degradación del contaminante y una mayor degradación del soporte con las muestras que tienen la capa de SiO<sub>2</sub>. Aunque en la literatura se describe el efecto positivo de la mezcla SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> sobre la actividad fotocatalítica de las películas, incluso con PET como soporte [12], también se indica que depende de la cantidad de SiO<sub>2</sub> [13] y que el empleo de sílice como ligante limita la accesibilidad del TiO<sub>2</sub> [14]. Es posible que la existencia de interacciones Si-O-Ti tenga un efecto inhibitorio de la actividad [2]. El efecto del ensamblaje multicapa empleado en este trabajo no es comparable al de la síntesis conjunta de TiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>, y la interacción entre óxidos es menor que cuando se calcina [15], pero al no sinterizar las muestras la interacción entre las capas durante el proceso de impregnación se facilita.

## **5.4 Cambios en la actividad del fotocatalizador**

### **5.4.1 Activación**

La activación inicial observada en todos los ensayos hechos en presencia de vapor de agua y también durante el tratamiento de corrientes secas con materiales sin tratar térmicamente, que ha sido comentada en varias ocasiones (principalmente en el apartado 5.2.1) ha sido observada también por otros autores, por ejemplo durante la degradación de metilciclohexano [16]. La activación es consecuencia de las transformaciones que tienen lugar en la superficie por efecto de la radiación UV. Algunas hipotéticas causas son la fotodesorción -debida a los cambios en el entorno electrónico [17], [16]- el incremento de la cristalinidad -debido a la sinterización provocada por la irradiación [18]- o la degradación fotocatalítica de impurezas superficiales. Otra posibilidad es que la acumulación de sulfato en la superficie contribuya a la modificación de la capacidad de adsorción de los sitios adyacentes [19] o de la distribución electrónica. Ha sido demostrado que la sulfatación del TiO<sub>2</sub> conlleva la transferencia de electrones desde los átomos de Ti al sulfato, que actúan como trampas de electrones, favoreciendo la separación de cargas e incrementando el rendimiento cuántico [20], [21]. Sin embargo este efecto ha sido demostrado sólo para fotocatalizadores donde la sulfatación se produce durante la síntesis de los mismos. La razón más plausible parece la eliminación de la superficie de los fotocatalizadores de

remanentes de la síntesis sol-gel, que pueden estar presentes incluso en las muestras que han sido calcinadas, aunque en menor proporción. A temperaturas superiores a 300° C se eliminan los compuestos orgánicos, pero el tratamiento a 350° C durante 3 horas no es suficiente para conseguir eliminarlos en su totalidad, como han comprobado algunos autores, que observaron restos orgánicos en muestras calcinadas a menos de 450° C [22], [23].

La observación de los resultados obtenidos a lo largo de la investigación realizada da algunas claves para entender este proceso de activación. Durante el primer uso de los fotocatalizadores para el tratamiento de corrientes húmedas contaminadas la conversión alcanza el máximo a las 6-8 horas de irradiación, en el caso del PET, y a las 3-4 horas en el caso del vidrio calcinado. Cuando los fotocatalizadores se reutilizan tras haber sido regenerados mediante lavado (ver apartado 5.4.3) estos tiempos se reducen a menos de la mitad en todos los casos (observar la Figura 5.8 y la Figura 5.10). La reducción de tiempos tiene lugar también con la aparición de SO<sub>2</sub>, que se comienza a detectar en la corriente de salida a partir de aproximadamente 2 horas en los ensayos con los monolitos, pero una hora antes cuando el soporte son los anillos de vidrio, reduciéndose estos tiempos a la mitad en los siguientes usos, lo que permite inferir que la formación de SO<sub>2</sub> está ligada los fenómenos de activación/desactivación, lo que concuerda con que en su formación esté implicado el sulfato.

Estos datos indican que la activación es mucho mayor en el caso de muestras sin calcinar - más hidroxiladas, porosas e impuras- y que tiene lugar también en fotocatalizadores usados, aunque en mucha menor medida. Parece que gracias a la fotodegradación de las impurezas remanentes de la síntesis sol-gel y quizá a la fotodesorción o consumo de moléculas de agua adsorbidas en la superficie se produce la liberación progresiva de sitios activos, que quedan disponibles para la adsorción y fotooxidación del sulfuro de hidrógeno. Paralelamente se va produciendo el bloqueo de sitios activos por el sulfato generado, que aunque podría tener un ligero efecto positivo sobre los sitios adyacentes mientras la cobertura es pequeña, básicamente provoca la desactivación progresiva e impide que se alcance un estado estacionario. El período de activación es más largo cuando las muestras no han sido calcinadas, ya que durante el tratamiento a 350° C disminuye la superficie específica, que se bloqueará con mayor rapidez, y gran parte de estas especies se elimina por evaporación o combustión.

Las muestras reutilizadas ya han fotodegradado las impurezas durante el primer uso, lo que reduce el período de activación. Sin embargo todavía es necesario un tiempo para que el fotocatalizador trabaje al máximo de su capacidad, lo que indica que los remanentes de la síntesis sol-gel no son los únicos responsables de la activación, la reestructuración electrónica debe ser responsable de una parte. A modo de comprobación, se iluminaron durante 4-5 horas los monolitos de PET sin utilizar en una corriente de aire húmedo y transcurrido ese tiempo se introdujo H<sub>2</sub>S en la corriente. Las condiciones fueron las mismas que en ensayos anteriores. Al ser la introducción de H<sub>2</sub>S la única modificación del equilibrio del sistema, el máximo prácticamente desapareció, lo que descarta un posible efecto del sulfato (Figura 5.7). La elevada conversión inicial es sólo un valor aparente, consecuencia de la progresiva saturación con H<sub>2</sub>S de todo el sistema de ensayo.

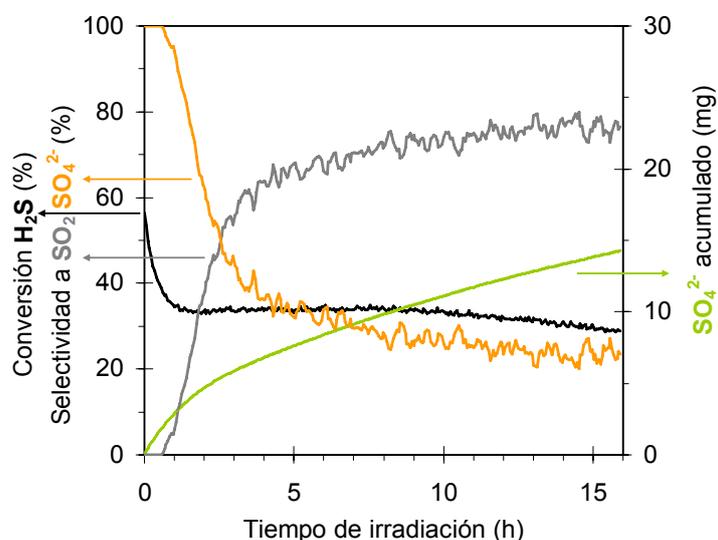


Figura 5.7. Efecto de la activación previa con radiación UV-A en una corriente de aire húmedo. Fotocatalizador soportado sobre PET. 25% de HR.

En el caso de los fotocatalizadores preparados sobre CA es difícil apreciar un máximo en las curvas de conversión. La causa de la ausencia de un máximo claro y de la menor actividad de CA puede encontrarse en que el efecto de la activación de la superficie se ve compensado por la pérdida de  $\text{TiO}_2$  -cuya adherencia es peor sobre este sustrato-, por la degradación fotocatalítica progresiva del acetato de celulosa -que además de perder transmitancia como el PET compete por las especies oxidantes-[24] o a la mayor hidrofiliidad de este sustrato.

#### 5.4.2 Desactivación

Los productos finales de la oxidación fotocatalítica de compuestos orgánicos volátiles son  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , compuestos gaseosos inocuos que pueden salir en la corriente de aire tratada, pero en el caso de contaminantes que contienen heteroátomos (N, P, S, Si...) la generación de otro tipo de productos suele complicar el proceso. Nitratos, fosfatos, sulfatos o silicatos son posibles productos finales no gaseosos que, aunque inocuos, se pueden acumular en la superficie del catalizador, desactivándolo y consecuentemente dificultando la aplicación práctica de la fotocatalisis para estos contaminantes. El problema de la desactivación es especialmente importante en fase gaseosa por dos razones:

- El empleo de fotocatalizadores soportados. La superficie específica es menor y por tanto más rápida la desactivación.
- La ausencia del efecto del lavado de la superficie debido a la circulación de agua, que podría disolver o arrastrar parte de los compuestos retenidos.

Al analizar por XEDS muestras que fueron ensayadas fotocatalíticamente para el tratamiento de sulfuro de hidrógeno aparece el S, lo que confirma la acumulación en la superficie de compuestos que lo contienen. La presencia de S en las muestras ensayadas se incrementa en las zonas con más cantidad de Ti. Mediante análisis por XPS de los recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  antes y después del tratamiento fotocatalítico de  $\text{H}_2\text{S}$  se comprobó que la especie que se acumula en la superficie de los fotocatalizadores empelados es

sulfato, de acuerdo con lo que ocurre durante la oxidación fotocatalítica de cualquier compuesto de S, ya sea orgánico [25] o uno de los pocos compuestos inorgánicos que se han estudiado, como sulfito [26] o tiosulfato [27], donde el  $\text{SO}_4^{2-}$  es siempre uno de los productos de reacción. Mientras que en el espectro del nivel 2p del S de los fotocatalizadores sin ensayar no se detectó ninguna señal de compuestos de azufre, como es lógico, en los espectros de todos los fotocatalizadores ensayados con  $\text{H}_2\text{S}$  se observa un pico centrado a 169,0 eV, que ha sido asignado al  $\text{SO}_4^{2-}$  [28]. En el nivel 2p del Ti apareció para ambos tipos de muestras un pico centrado a 458,6 eV, asignado al  $\text{TiO}_2$  [28]. En relación a estos picos, al hacer la deconvolución del espectro 1s del O aparecen dos picos centrados a 530,6 eV y 532,5 eV, que corresponden a  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ , respectivamente. Estos resultados descartan la presencia de otros compuestos de azufre, lo que refuerza la teoría de que el  $\text{SO}_2$  se forma a partir del sulfato y se desorbe, y no al revés. Kataoka y col. también detectaron mediante XPS la presencia de sulfato en el fotocatalizador usado con  $\text{H}_2\text{S}$  y mediante FT-IR in-situ comprobaron su acumulación progresiva durante el ensayo fotocatalítico [29]. La desactivación que tiene lugar durante el tratamiento de  $\text{H}_2\text{S}$  puede ser achacada, por tanto, a la formación de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Por un lado, la acumulación de sulfato disminuiría la cantidad de sitios activos disponibles para la adsorción del  $\text{H}_2\text{S}$ , de acuerdo con lo propuesto por Canela y col. [30] y con lo observado en fotocatalisis en fase acuosa, donde la adición de sulfato al agua provocó su rápida adsorción y una pérdida de actividad del 20-70% [31]. Por otro lado, se puede hipotetizar que el incremento de la acidez superficial podría inhibir la posible adsorción disociativa del sulfuro de hidrógeno [32].

### 5.4.3 Recuperación de la actividad

En todos los ensayos realizados, con varios caudales, concentraciones y contenidos de humedad y diferentes cantidades de catalizador, se produjo la pérdida progresiva de actividad del fotocatalizador, de modo que no se puede obviar el estudio de la posibilidad de regeneración de la actividad con los 3 tipos de soportes empleados.

La desactivación puede ser reversible o irreversible. Si su origen se encuentra en la acumulación de productos sólo parcialmente oxidados y/o débilmente adsorbidos puede revertirse, recuperando la actividad fotocatalítica mediante tratamiento térmico [33] - elevando la temperatura para favorecer la desorción o combustión de los productos adsorbidos- o fotocatalítico [34] -proporcionando un tiempo extra de tratamiento sin alimentar el reactor, para favorecer la oxidación total de los productos intermedios acumulados-. Sin embargo, cuando el contaminante contiene heteroátomos como nitrógeno [35], azufre [17], fósforo o silicio [36], la formación de productos no volátiles totalmente oxidados obliga a recurrir a otro tipo de técnicas para su eliminación de la superficie [35].

En general, las estrategias que pueden conseguir regenerar la actividad de los fotocatalizadores son las siguientes:

1. Hacer pasar por el reactor un flujo continuo de aire durante un tiempo determinado. Este aire puede estar seco o húmedo, caliente o frío, e ir acompañado de irradiación UV o no.
2. Lavar el fotocatalizador, dentro o fuera del reactor, con una determinada cantidad de agua durante el tiempo necesario, con o sin agitación, con o sin irradiación y con incremento de temperatura o no. El agua de lavado se puede acidificar, basificar o añadirle agentes oxidantes, como  $\text{H}_2\text{O}_2$ , para incrementar la eficiencia del lavado.
3. Calcinar el fotocatalizador.
4. Combinar varias estrategias.

La selección depende del origen de la desactivación. Durante la degradación de  $\text{H}_2\text{S}$  la desactivación ha sido achacada a la formación de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ver apartado 5.4.2), pero antes de descartar directamente la posibilidad de una regeneración basada en la fotocatalisis, se intentó recuperar la actividad del fotocatalizador mediante el paso de un caudal de aire húmedo no contaminado bajo radiación UV. Como era previsible, por la naturaleza de la desactivación, esta estrategia no fue exitosa, de modo que se recurrió a la técnica más prometedora -si se tiene en cuenta la buena solubilidad del  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - pero más agresiva para el recubrimiento, que se puede desprender si su adherencia no es buena, la regeneración mediante lavado con agua. Para investigar su efectividad en primer lugar se lavaron 112 anillos recubiertos con 5 capas de  $\text{TiO}_2$  y calcinados a  $350^\circ\text{C}$  con los que se había tratado una corriente de  $0,6\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$  conteniendo  $35\text{ ppm}_v$  de  $\text{H}_2\text{S}$  y una humedad relativa del 20% a  $30^\circ\text{C}$ . Cuando la conversión inicial se redujo a la más de la mitad (transcurridas unas 24 horas desde el comienzo del ensayo) se sacaron los anillos, que se introdujeron en frascos de 100 ml de capacidad. Los frascos se enrasaron con agua destilada y se agitaron, tras lo cual se vació el agua y se repitió el procedimiento de lavado varias veces. Finalmente se secaron los anillos a  $90^\circ\text{C}$ .

En los análisis por XEDS de los anillos lavados no se detectó S y sí siguió apareciendo titanio, lo que indica el lavado consiguió eliminar los compuestos de azufre acumulados sin arrastrar el recubrimiento. En el análisis morfológico de la película no se observó ningún cambio respecto a las muestras recién preparadas, sin embargo al analizar el agua de lavado se detectó una pequeña cantidad de  $\text{TiO}_2$ . Cuando los anillos se ensayaron de nuevo en el fotorreactor se comprobó que con este procedimiento se consiguió recuperar la práctica totalidad de la actividad fotocatalítica inicial. Este ciclo desactivación-reactivación se repitió varias veces, con resultados similares, como se puede observar en la Figura 5.8.

El lavado con agua consiguió reducir la acidez acumulada en la superficie -como confirmó el incremento del pH del agua tras el lavado- e incrementar la disponibilidad de sitios activos – el análisis del agua por ICP-AES confirmó la eliminación de sulfato con el lavado-, y ambos efectos pueden ser teóricamente positivos [32].

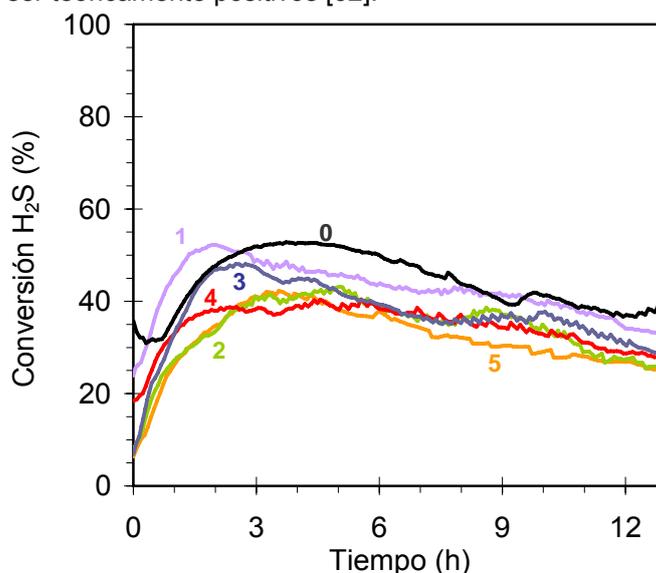


Figura 5.8. Regeneración de la actividad de los anillos de vidrio con  $\text{TiO}_2$ -D calcinado. Conversión alcanzada con el catalizador fresco y después de 1, 2, 3, 4 y 5 lavados.

El buen resultado obtenido indica que el lavado es una técnica de regeneración adecuada. Se decidió optimizarlo, evaluando el efecto de algunas variables sobre la eficacia de la recuperación según se indica en la Tabla 5.3. Los anillos, desactivados durante el mismo ensayo fotocatalítico, se enjuagaron varias veces.

Tabla 5.3. Condiciones de lavado probadas en la regeneración.

| Lavado | V <sub>agua</sub> por enjuague (ml) | Cantidad de anillos (número) | Velocidad agitación (rpm) | Tiempo (min) | T <sup>a</sup> (°C) | pH  |
|--------|-------------------------------------|------------------------------|---------------------------|--------------|---------------------|-----|
| A      | 25                                  | 30                           | 150                       | 4            | 25                  | 5,6 |
| B      | 10                                  | 30                           | 150                       | 4            | 25                  | 5,6 |
| C      | 50                                  | 30                           | 150                       | 4            | 25                  | 5,6 |
| D      | 50                                  | 60                           | 150                       | 4            | 25                  | 5,6 |
| E      | 75                                  | 90                           | 150                       | 4            | 25                  | 5,6 |
| F      | 25                                  | 30                           | 50                        | 4            | 25                  | 5,6 |
| G      | 25                                  | 30                           | 0                         | 0            | 25                  | 5,6 |
| H      | 25                                  | 30                           | 150                       | 1            | 25                  | 5,6 |
| I      | 25                                  | 30                           | 150                       | 2            | 25                  | 5,6 |
| J      | 25                                  | 30                           | 150                       | 8            | 25                  | 5,6 |
| K      | 25                                  | 30                           | 150                       | 4            | 50                  | 5,6 |
| L      | 25                                  | 30                           | 150                       | 4            | 25                  | 9,2 |
| M      | 10                                  | 30                           | 150                       | 4            | 25                  | 9,2 |
| N      | 25                                  | 30                           | 150                       | 4            | 25                  | 2,4 |
| O      | 25                                  | 30                           | 0                         | 0            | 25                  | 2,4 |

En principio, una agitación más intensa y una mayor cantidad y duración de enjuagues podrían al facilitar el contacto, un aumento del volumen y temperatura del agua podría incrementar la cantidad de sulfato que se puede solubilizar y una modificación del pH del

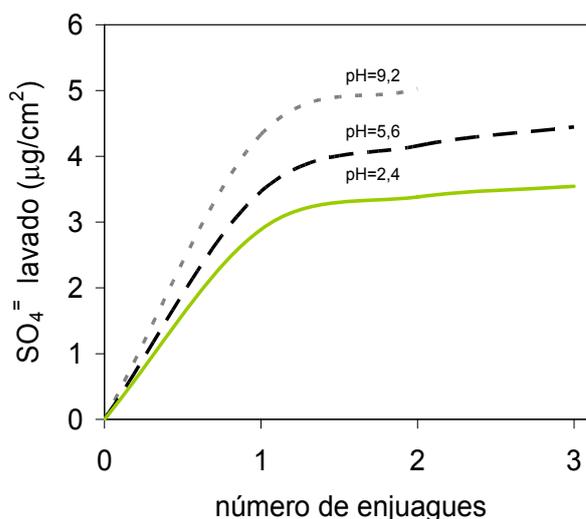


Figura 5.9 Optimización de la regeneración. Sulfato eliminado por superficie de fotocatalizador lavada en función del pH: pH=2,4 (—), pH=5,6 (---), pH=9,2 (---).

agua podría incrementar la afinidad del agua por el sulfato. En la práctica, ni la duración del lavado, ni la intensidad de la agitación parecen ser parámetros críticos para la regeneración, pues el sulfato eliminado en los ensayos F al J es similar al A, excepto en el ensayo G, en donde al igual que en el O, en el primer enjuague se eliminó en torno a un 15-20% menos de sulfato que en los ensayos donde hubo algo de agitación. En los siguientes enjuagues esta diferencia se fue compensando. Incrementar el volumen de agua empleada tampoco mejoró sustancialmente el lavado. Estos son resultados coherentes con el hecho de que en torno al 80% del sulfato se lavó en el primero de los tres enjuagues, mientras que el

tercero contribuyó a la eliminación de menos del 5% del sulfato. Se puede observar este comportamiento en la Figura 5.9, donde se representa el sulfato recuperado a diferentes valores de pH. Se comprobó que un pH elevado favorece la eliminación de sulfato, ya que en medio básico la superficie del dióxido de titanio se carga negativamente y presenta menor afinidad por los aniones, mientras que a pH ácido el dióxido de titanio retiene más el sulfato. Asimismo, elevar la temperatura del agua de lavado a 50° C incrementó la eficiencia en torno a un 10%, aunque este incremento, así como el originado por el cambio de la acidez, pueden resultar insuficientes para justificar el mayor coste de inversión y de mantenimiento requerido por un sistema de calefacción o la adición de reactivos, a no ser que ya se disponga de agua caliente o con pH básico en la instalación donde se implante el sistema fotocatalítico.

Los fotocatalizadores soportados sobre CA y PET se desactivaron con el tiempo al igual que los soportados sobre vidrio. Se demostró que los anillos calcinados recuperaron la práctica totalidad de la fotoactividad inicial aún después de varios lavados con agua, pero es necesario comprobar si las películas sobre sustratos poliméricos resisten el lavado igualmente, debido a las diferencias en la interacción de la fase activa con el soporte y en las propiedades de la película, originadas por el tipo de sustrato y de tratamiento térmico. Para ello, una vez finalizados los ensayos con los monolitos poliméricos que tenían 3 capas de TiO<sub>2</sub>-D -los cuales presentaron buena actividad fotocatalítica- se introdujeron los 3 monolitos en frascos de 500 ml y se enjuagaron con 250 ml de agua destilada, sin más agitación que la generada por la propia agua al llenar el frasco, ya que apenas mejora la cantidad de sulfato disuelto -como se vio durante el lavado de los anillos- e incrementa el riesgo de desprendimiento del TiO<sub>2</sub>. Se enjuagaron los monolitos 3 veces antes de ser secados y reutilizados. Este ciclo se repitió varias veces y en ensayos realizados en distintas condiciones de humedad. Siempre se consiguió recuperar una parte importante de la actividad inicial, como se puede observar en el ejemplo mostrado en la Figura 5.10.

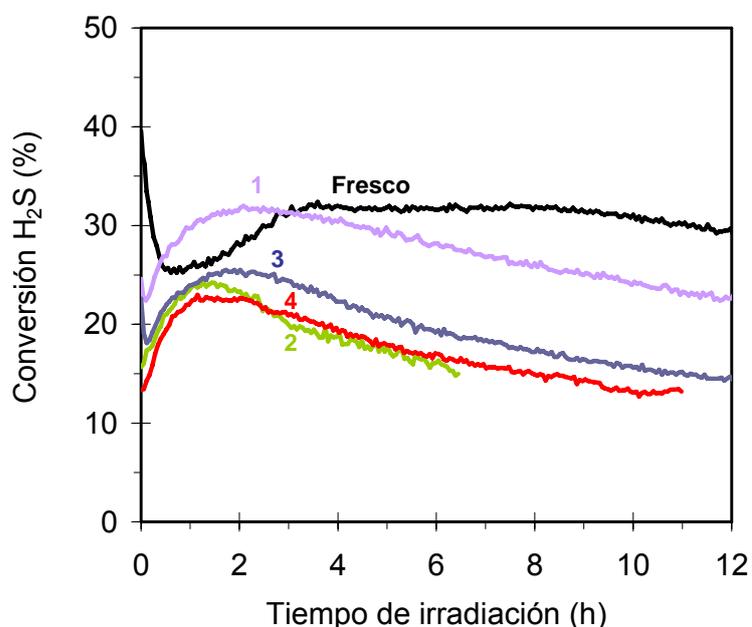


Figura 5.10. Regeneración de la actividad del fotocatalizador soportado sobre PET. Conversión con el catalizador fresco y después de 1, 2, 3 y 4 lavados durante el tratamiento de aire con un 45% de HR.

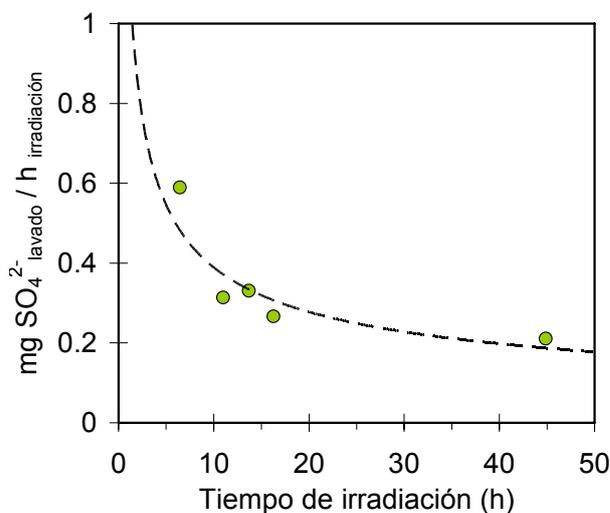


Figura 5.11. Cantidad de sulfato retirada de la superficie mediante lavado en función del tiempo de uso del fotocatalizador.

En la Figura 5.11 se representa la cantidad de sulfato que se arrastró con el agua de lavado de la superficie de catalizadores empleados durante diferente tiempo. Con el tiempo de operación se incrementa la cobertura de los sitios activos y cae la actividad, lo que implica que se acumula menos sulfato por unidad de tiempo. Esta tendencia no es constante, sino que se frena debido a la formación y desorción de SO<sub>2</sub>. Si se acepta la tercera vía propuesta en el análisis del mecanismo hecho en el Capítulo 4, la reacción del sulfato con el H<sub>2</sub>S para dar SO<sub>2</sub> se volvería competitiva a medida que se incrementa la cantidad de sulfato en la superficie y disminuye la de hidroxilos, liberando parte de los sitios activos al mismo tiempo que están siendo bloqueados.

En la Figura 5.12 se representa la conversión en el momento en que han transcurrido 5 horas desde el encendido de la lámpara en el primero y sucesivos usos del fotocatalizador con tres tipos de soporte, aunque sólo las condiciones de operación de PET y CA son comparables. Mediante análisis por XRF de las muestras depositadas sobre PET se observó que el lavado eliminó gran parte del S, pero quedó un remanente que no había sido observado en anillos lavados y que puede ser responsable del descenso de actividad del primer uso a los posteriores, enmascarado en esta representación por el desplazamiento del máximo, pero observable en la Figura 5.10. En el agua de lavado la cantidad de Ti está normalmente por debajo del límite de detección (0,05 mg·l<sup>-1</sup>), de modo que la menor efectividad de la regeneración en el caso del CA puede deberse a la pérdida de TiO<sub>2</sub> durante el uso o también a la degradación del sustrato. El CA recupera únicamente en torno al 70% de la eficiencia en cada lavado y continúa perdiendo un 30% aún en el tercer y cuarto usos, mientras que PET y vidrio pierden un 10% y 5%, aproximadamente. Vorontsov y col. [37] emplearon un procedimiento similar de regeneración durante la oxidación fotocatalítica de sulfuro de dietilo con TiO<sub>2</sub> Hombikat UV 100 depositado en la superficie interna de una bobina de Pyrex y también encontraron una pequeña proporción de desactivación permanente.

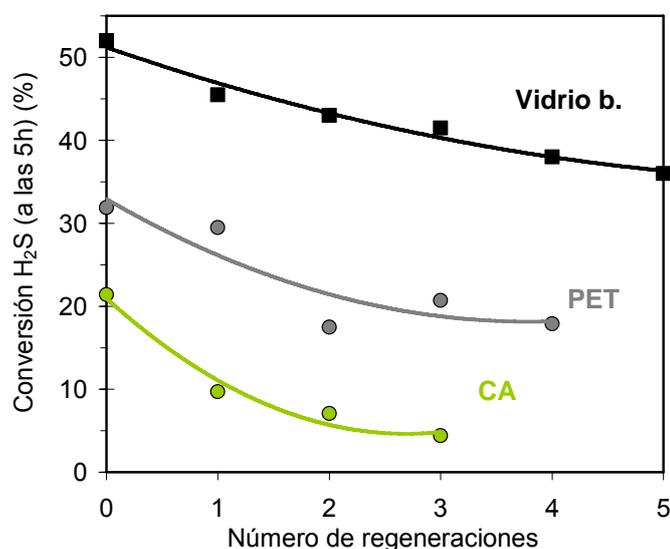


Figura 5.12. Regeneración de la actividad. PET y CA con 3 capas de  $\text{TiO}_2\text{-D}$  (caudal de  $925 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ) y vidrio con 5 capas de  $\text{TiO}_2\text{-D}$  tratado a  $350^\circ \text{C}$  (caudal  $625 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ )

## 5.5 Conclusiones

La acumulación de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en los sitios activos durante la degradación de  $\text{H}_2\text{S}$  provoca la desactivación progresiva de las superficies fotocatalíticas, impidiendo que se alcance un estado estacionario. Paralelamente, al comienzo de la operación tiene lugar la activación del fotocatalizador, como consecuencia de las transformaciones superficiales inducidas por la radiación UV. La principal causa de este fenómeno es la fotodegradación de restos de la síntesis sol-gel, que ocupan parte de los centros activos y compiten en las reacciones de oxidación. La reestructuración electrónica de la superficie bajo irradiación conlleva otras alteraciones, como la modificación de la adsorción, que deben contribuir a este efecto. Ambos fenómenos contrapuestos dan lugar a la formación de un máximo de actividad, más importante con fotocatalizadores sin calcinar y menos importante, aunque existente, con fotocatalizadores que han sido usados previamente.

El tratamiento térmico afecta notablemente a la actividad de los fotocatalizadores, y no sólo no es necesario si las películas sintetizadas por sol-gel son cristalinas, sino que la mayor hidroxilación superficial y porosidad de las películas sin calcinar es favorable para el tratamiento de aire seco y ralentiza la desactivación. Los fotocatalizadores preparados sobre CA presentan menor actividad, salvo para tratar corrientes secas, para lo que algunas explicaciones posibles son la pérdida de  $\text{TiO}_2$  o la degradación fotocatalítica progresiva del sustrato. También es peor la actividad de las muestras preparadas con la ayuda de un surfactante, con la deposición de una película intermedia de  $\text{SiO}_2$  o en las que el sol de  $\text{TiO}_2$  se sometió a tratamiento hidrotérmico e intercambio con etanol.

El lavado con agua de los fotocatalizadores consigue eliminar la acidez y el sulfato acumulados en la superficie sin arrastrar la película de  $\text{TiO}_2$ , con lo que se incrementa la disponibilidad de sitios activos y se regenera la actividad fotocatalítica. En un solo enjuague, sin importar la duración o la intensidad de la agitación, se elimina gran parte del sulfato total que se puede lavar. Aunque esta cantidad se incrementa con el pH y la temperatura del agua, este efecto se puede compensar simplemente realizando más enjuagues.

Los fotocatalizadores soportados sobre PET y vidrio soportan múltiples ciclos de operación-regeneración, pero las películas de TiO<sub>2</sub> depositadas directamente sobre CA pierden un 30% de eficiencia con cada uso. Las muestras de PET recuperan en torno al 90% de la actividad en cada ciclo, mientras que el vidrio, calcinado, pierde apenas un 5% de eficiencia. En todos los casos existe una pequeña proporción de desactivación permanente.

## 5.6 Bibliografía

1. Hernández-Alonso, M.D., Tejedor-Tejedor, I., Coronado, J.M., Soria, J. and Anderson, M.A., *Sol-gel preparation of TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> thin films supported on glass rings: Influence of phase composition on photocatalytic activity*. Thin Solid Films, 2006. **502**(1-2): p. 125-131.
2. Puzenat, E. and Pichat, P., *Studying TiO<sub>2</sub> coatings on silica-covered glass by O<sub>2</sub> photosorption measurements and FTIR-ATR spectrometry: Correlation with the self-cleaning efficacy*. J. Photochem. Photobiol. A, 2003. **160**(1-2): p. 127-133.
3. Gärtner, M., Dremov, V., Müller, P. and Kisch, H., *Bandgap Widening of Titania through Semiconductor Support Interactions*. ChemPhysChem, 2005. **6**(4): p. 714-718.
4. Fernandez, A., Lassaletta, G., Jimenez, V.M., Justo, A., Gonzalez-Elipe, A.R., Herrmann, J.-M., Tahiri, H. and Ait-Ichou, Y., *Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification*. Appl. Catal. B, 1995. **7**(1-2): p. 49-63.
5. Paz, Y. and Heller, A., *Photo-oxidatively self-cleaning transparent titanium dioxide films on soda lime glass: The deleterious effect of sodium contamination and its prevention*. J. Mater. Res., 1997. **12**(10): p. 2759-2766.
6. Maira, A.J., Yeung, K.L., Soria, J., Coronado, J.M., Belver, C., Lee, C.Y. and Augugliaro, V., *Gas-phase photo-oxidation of toluene using nanometer-size TiO<sub>2</sub> catalysts*. Applied Catalysis B.Environmental, 2001. **29**: p. 327-336.
7. Wallner, G.M., Hausner, R., Hegedys, H., Schobermayr, H. and Lang, R.W., *Application demonstration and performance of a cellulose triacetate polymer film based transparent insulation wall heating system*. Solar Energy, 2006. **80**(11): p. 1410-1416.
8. Lunawat, P.S., Senapati, S., Kumar, R. and Gupta, N.M., *Visible light-induced splitting of water using CdS nanocrystallites immobilized over water-repellant polymeric surface*. Int. J. Hydrogen Energy, 2007. **32**(14): p. 2784-2790.
9. Jacoby, W.A., Maness, P.C., Wolfrum, E.J. and Blake, D.M., *Mineralization of bacterial cell mass on a photocatalytic surface in air*. Environmental Science & Technology, 1998. **32**:17: p. 2650-2654.
10. Alberici, R.M. and Jardim, W.F., *Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide*. Appl. Catal. B, 1997. **14**:1-2: p. 55-68.
11. Mills, A., Crow, M., Wang, J., Parkin, I.P. and Boscher, N., *Photocatalytic Oxidation of Deposited Sulfur and Gaseous Sulfur Dioxide by TiO<sub>2</sub> Films*. J. Phys. Chem. C, 2007.
12. Zhou, L., Yan, S., Tian, B., Zhang, J. and Anpo, M., *Preparation of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> film with high photocatalytic activity on PET substrate*. Mater. Lett., 2006. **60**(3): p. 396-399.
13. Guan, K., *Relationship between photocatalytic activity, hydrophilicity and self-cleaning effect of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> films*. Surf. Coat. Technol., 2005. **191**(2-3): p. 155-160.
14. Enríquez, R., Agrios, A.G. and Pichat, P., *Probing multiple effects of TiO<sub>2</sub> sintering*

- temperature on photocatalytic activity in water by use of a series of organic pollutant molecules.* Catal. Today, 2007. **120**(2): p. 196-202.
15. Nakayama, T., *Structure of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Multilayer films.* J.Electrochem.Soc., 1994. **141** (1): p. 237-241.
  16. Fresno, F., Coronado, J.M., Tudela, D. and Soria, J., *Influence of the structural characteristics of Ti<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> nanoparticles on their photocatalytic activity for the elimination of methylcyclohexane vapors.* Appl. Catal. B, 2005. **55**(3): p. 159-167.
  17. González-García, N., Ayllon, J.A., Domenech, X. and Peral, J., *TiO<sub>2</sub> deactivation during the gas-phase photocatalytic oxidation of dimethyl sulfide.* Appl. Catal. B, 2004. **52**(1): p. 69-77.
  18. Yang, J.-H., Han, Y.-S. and Choy, J.-H., *TiO<sub>2</sub> thin-films on polymer substrates and their photocatalytic activity.* Thin Solid Films, 2006. **495**(1-2): p. 266-271.
  19. Morterra, C., *An infrared spectroscopic study of anatase properties. Part 6.—Surface hydration and strong Lewis acidity of pure and sulphate-doped preparations.* J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1988. **84**: p. 1617 - 1637.
  20. Gomez, R., Lopez, T., Ortiz-Islas, E., Navarrete, J., Sanchez, E., Tzompanctzi, F. and Bokhimi, X., *Effect of sulfation on the photoactivity of TiO<sub>2</sub> sol-gel derived catalysts.* J. Mol. Catal. A: Chem., 2003. **193**(1-2): p. 217-226.
  21. Keller, N., Barraud, E., Bosc, F., Edwards, D. and Keller, V., *On the modification of photocatalysts for improving visible light and UV degradation of gas-phase toluene over TiO<sub>2</sub>.* Appl. Catal. B, 2007. **70**(1-4): p. 423-430.
  22. Zhu, J., Yang, J., Bian, Z.-F., Ren, J., Liu, Y.-M., Cao, Y., Li, H.-X., He, H.-Y. and Fan, K.-N., *Nanocrystalline anatase TiO<sub>2</sub> photocatalysts prepared via a facile low temperature nonhydrolytic sol-gel reaction of TiCl<sub>4</sub> and benzyl alcohol.* Appl. Catal. B, 2007. **76**(1-2): p. 82-91.
  23. Deng, X., Yue, Y. and Gao, Z., *Gas-phase photo-oxidation of organic compounds over nanosized TiO<sub>2</sub> photocatalysts by various preparations.* Appl. Catal. B, 2002. **39**(2): p. 135-147.
  24. Langlet, M., Kim, A., Audier, M., Guillard, C. and Herrmann, J.M., *Liquid phase processing and thin film deposition of titania nanocrystallites for photocatalytic applications on thermally sensitive substrates.* J. Mater. Sci., 2003. **38**(19): p. 3945-3953.
  25. Demeestere, K., Dewulf, J. and Van Langenhove, H., *Heterogeneous photocatalysis as an advanced oxidation process for the abatement of chlorinated, monocyclic aromatic and sulfurous volatile organic compounds in air: State of the art.* Crit. Rev. Environ. Sci. Technol., 2007. **37**(6): p. 489-538.
  26. Frank, S.N. and Bard, A.J., *Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders.* J. Phys. Chem., 1977. **81**(15): p. 1484-1488.
  27. Herrmann, J.-M., Disdier, J. and Pichat, P., *Photocatalytic deposition of silver on powder titania: Consequences for the recovery of silver.* J. Catal., 1988. **113**(1): p. 72-81.
  28. Moulder JF, S.W., Sobol PE, Bomben KD, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy (2nd ed).* Chastain J (editor). Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division: Eden Prairie, MN (USA),, 1992.
  29. Kataoka, S., Lee, E., Tejedor-Tejedor, M.I. and Anderson, M.A., *Photocatalytic degradation of hydrogen sulfide and in situ FT-IR analysis of reaction products on surface of TiO<sub>2</sub>.* Appl. Catal. B, 2005. **61**(1-2): p. 159-163.
  30. Canela, M.C., Alberici, R.M. and Jardim, W.F., *Gas-phase destruction of H<sub>2</sub>S using TiO<sub>2</sub>/UV-VIS.* J. Photochem. Photobiol. A, 1998. **112**: p. 73-80.
  31. Abdullah, M., Low, G.K.C. and Matthews, R.W., *Effects of common inorganic anions on rates of photocatalytic oxidation of organic carbon over illuminated titanium*

- dioxide. *J. Phys. Chem.*, 1990. **94**(17): p. 6820-6825.
32. Bandosz, T.J., *On the Adsorption/Oxidation of Hydrogen Sulfide on Activated Carbons at Ambient Temperatures*. *J. Colloid Interface Sci.*, 2002. **246**(1): p. 1-20.
  33. Cao, L., Gao, Z., Suib, S.L., Obee, T.N., Hay, S.O. and Freihaut, J.D., *Photocatalytic Oxidation of Toluene on Nanoscale TiO<sub>2</sub> Catalysts: Studies of Deactivation and Regeneration*. *J. Catal.*, 2000. **196**(2): p. 253-261.
  34. Peral, J. and Ollis, D.F., *Heterogeneous photocatalytic oxidation of gas-phase organics for air purification: Acetone, 1-butanol, butyraldehyde, formaldehyde, and m-xylene oxidation*. *J. Catal.*, 1992. **136**: p. 554-565.
  35. Chang, C.P., Chen, J.N., Lu, M.C. and Yang, H.Y., *Photocatalytic oxidation of gaseous DMF using thin film TiO<sub>2</sub> photocatalyst*. *Chemosphere*, 2005. **58**(8): p. 1071-1078.
  36. Peral, J. and Ollis, D.F., *TiO<sub>2</sub> photocatalyst deactivation by gas-phase oxidation of heteroatom organics*. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1997. **115**: p. 347-354.
  37. Vorontsov, A.V., Savinov, E.N., Lion, C. and Smirniotis, P.G., *TiO<sub>2</sub> reactivation in photocatalytic destruction of gaseous diethyl sulfide in a coil reactor*. *Appl. Catal. B*, 2003. **44**(1): p. 25-40.

## **6 Propuesta de fotorreactor para eliminación de H<sub>2</sub>S del aire**

|            |                                    |            |
|------------|------------------------------------|------------|
| <b>6.1</b> | <b>Criterios de diseño</b>         | <b>161</b> |
| <b>6.2</b> | <b>Fuente de radiación</b>         | <b>162</b> |
| 6.2.1      | Selección de la lámpara            | 162        |
| 6.2.2      | Diseño del captador solar          | 164        |
| 6.2.3      | Selección del material reflector   | 166        |
| <b>6.3</b> | <b>Estructura del fotorreactor</b> | <b>167</b> |
| 6.3.1      | Material de las paredes            | 168        |
| 6.3.2      | Cierres                            | 168        |
| <b>6.4</b> | <b>Bibliografía</b>                | <b>171</b> |



## 6.1 Criterios de diseño

Se quiere diseñar un sistema para la eliminación del H<sub>2</sub>S del aire de depuradoras de aguas residuales que permita mantener buena eficiencia durante periodos largos. En la Tabla 6.1 se resumen los criterios que se consideraron para el diseño y las estrategias propuestas a partir del conocimiento acumulado.

Tabla 6.1. Criterios de diseño para un sistema de tratamiento fotocatalítico de H<sub>2</sub>S en aire

| <b>Criterios</b>  | <b>Propuestas</b>  |
|---|--|
| Se requiere un sistema sencillo y rápido de lavado del fotocatalizador para su regeneración. Además, la reposición del mismo al final de vida útil ha de ser fácil.   | Sistema de lecho múltiple que opere de modo semi-continuo, alternando en cada lecho etapas de actividad y regeneración.  |
| Optimización energética y económica:<br>1. Tiro natural: baja pérdida de carga<br>2. Lavado por gravedad<br>3. Reutilización de agua para lavado<br>4. Mínima generación de residuos<br>5. Utilización de energía renovable<br>6. Poco requerimiento de espacio | 1. Fotocatalizador de estructura abierta y flujo ascendente del aire<br>2. Flujo descendente del agua de lavado<br>3. Uso del agua condensada o de la propia EDAR<br>4. Reimpregnación o reciclaje del catalizador<br>5. Captador solar, reactor transparente<br>6. Soporte barato y poco voluminoso |
| Buen contacto aire - TiO <sub>2</sub>   | Elevada superficie de contacto, distribución del flujo, régimen turbulento (aspiración si el tiro natural no es suficiente)  |
| Optimización de la eficiencia:<br>1. Temperaturas moderadas<br>2. Elevada masa de fotocatalizador<br>3. Tiempo de residencia suficiente<br>4. Humedad apropiada   | 1. Captador solar sin concentración<br>2. Impregnación multicapa con el sol de TiO <sub>2</sub><br>3. Dimensionado suficiente<br>4. Secado previo mediante retención de condensados a la entrada   |
| Capacidad para tratar la concentración y caudal requeridos y flexibilidad para adaptarse a las fluctuaciones.   | 1. Medida y control de caudal y concentración a la entrada.<br>2. Diseño modular (reactores en paralelo)<br>3. Acoplamiento con adsorción  |
| Funcionamiento ininterrumpido   | a) Lámparas<br>b) Acumulación mediante adsorción   |
| Eliminación de subproductos   | a) Combinación fotocatalisis-adsorción<br>b) Regeneración frecuente  |

Teniendo en cuenta las consideraciones hechas, un posible prototipo que podría trabajar en la eliminación fotocatalítica de H<sub>2</sub>S consistiría en varios reactores tubulares de vidrio borosilicato en paralelo situados en captadores del tipo CPC con orientación vertical. Cada uno de ellos tendría varias entradas y salidas para distribuir el flujo y una válvula que permitiría alternar el paso de aire (flujo ascendente, durante la operación) y agua (flujo descendente, durante el lavado). En el eje del tubo se situarían lámparas UVA, que permitirían operar en periodos de oscuridad. El fotocatalizador consistiría en TiO<sub>2</sub>

depositado en múltiples capas sobre un soporte transparente a la radiación ultravioleta y con estructura abierta. La corriente gaseosa pasaría por un condensador antes de dividirse para entrar en los reactores que en ese momento estuviesen en etapa de actividad, y el agua condensada se reciclaría para el lavado (se complementaría con una toma de agua de la propia depuradora). Las tapas del reactor han de resistir la corrosión y permitir la estanquidad, cerrando bien con el vidrio de las paredes y la lámpara, además de poder sacarse fácilmente para recambio de la lámpara y del catalizador. Un lecho adsorbente, con una válvula que permita o bien alimentarlo con la corriente de salida del fotorreactor o bien alimentar el fotorreactor con la salida del lecho, completaría el sistema, corrigiendo su funcionamiento en las situaciones en que el sistema fotocatalítico no fuese suficiente para el tratamiento de la corriente de aire. Normalmente el lecho adsorbente estaría alimentado por la salida del fotorreactor, y retendría el SO<sub>2</sub> generado y el H<sub>2</sub>S no convertido. Una vez saturado, el lecho adsorbente se podría regenerar mediante lavado o, al menos parcialmente, por desorción con aire, aire que podría tratarse fotocatalíticamente.

## 6.2 Fuente de radiación

La fuente de radiación más económica y sostenible que se conoce es el sol, pero las limitaciones que la baja proporción de radiación UV en su distribución espectral, su intermitencia y su disponibilidad variable imponen, incitan al empleo de lámparas como fuente de irradiación más adecuada para su empleo en el tratamiento fotocatalítico de aire. Sin embargo, la irradiación mediante lámparas, que resuelve todos los problemas derivados del empleo del sol, reduce la ventaja competitiva de la fotocatalisis de ser una tecnología limpia y barata: es necesario un aporte energético no renovable, que normalmente constituye la mayoría del coste del proceso [1]. Por este motivo resulta necesario seleccionar adecuadamente el tipo de lámpara, su potencia y la distribución espectral. Sin embargo, se decidió no renunciar al aprovechamiento de la radiación solar en los periodos diurnos, y con este fin se diseñó un reactor versátil e innovador que emplea ambos tipos de fuente de radiación, tanto de modo simultáneo como individualmente. Este reactor será más eficiente que un reactor con radiación artificial únicamente y podrá operar en continuo sin las restricciones de la disponibilidad de radiación solar.

### 6.2.1 Selección de la lámpara

Entre las fuentes de radiación artificiales que pueden ser apropiadas para fotocatalisis cabe destacar las siguientes:

1. **Lámpara de arco de Xe:** Aunque se trata de una lámpara muy poco eficiente, pues disipa gran cantidad de calor (lo que suele obligar a refrigerar el fotorreactor), se trata de una lámpara muy estable y que con los filtros adecuados emite un espectro muy parecido al solar. Estas características la hacen adecuada para ensayos estandarizados y/o simulación del sol en el laboratorio, aunque no para su aplicación industrial.
2. **UV-LED:** Los LED (*Light Emitting Diode*) que emiten en la zona UV del espectro llevan poco tiempo en el mercado y su precio es relativamente elevado. Sus principales ventajas residen en que son menos frágiles que las lámparas convencionales, muy eficientes y emiten en un rango de longitudes de onda muy estrecho y prácticamente a la carta [2]. Cabe resaltar que son pequeños y soportan continuos encendidos y apagados sin merma de su vida media, lo que abre nuevas posibilidades de configuración de reactores e irradiación intermitente [3]. Una desventaja importante es su gran sensibilidad a la temperatura, ya que pequeñas variaciones provocan

inestabilidad y reducción de su vida útil (cada 10° C se reduce a la mitad).

3. **Lámpara UV fluorescente:** Aunque su duración es moderada y requiere volúmenes relativamente grandes en relación a la potencia emitida [4], es bastante eficiente y estable y su consumo es reducido. Se pueden seleccionar varios rangos y máximos de emisión y pueden representar adecuadamente al sol en el rango UV. Las lámparas fluorescentes son, de momento, las más adecuadas para las necesidades del sistema fotocatalítico.

Aunque normalmente en la literatura no se menciona el tipo de reactancia empleada su selección es importante. En el caso de tubos fluorescentes las reactancias electrónicas mejoran el rendimiento y duración de la lámpara significativamente. La eficiencia, duración, coste y tamaño de la fuente de radiación vienen determinados no sólo por el tipo de lámpara, sino también por el mecanismo de encendido que requieren.

Se debe seleccionar la potencia de la lámpara tratando de optimizar el rendimiento del proceso, de modo que se minimice el consumo de energía alcanzando la eficiencia fotocatalítica requerida, pero la disponibilidad limita las posibilidades, ya que lámparas más potentes suelen tener dimensiones mayores y la variación en potencia por unidad de superficie no es grande. Se ha hecho una revisión intensa de las lámparas tubulares fluorescentes que hay en el mercado (Philips y Osram) que permiten trabajar con un reactor tubular de dimensiones aceptables a escala piloto y se han seleccionado tres, con las características recogidas en la Tabla 6.2.

Tabla 6.2. Características de los 3 tubos fluorescentes seleccionados (marca Philips)

| Modelo  | CLEO Effect<br>70W SLV | Actinic BL<br>15W/10 SLV                              | TL<br>80W/10-R SLV                                    |
|---|------------------------|---|---|
| Aplicación Principal                              | Bronceado              | Reprografía<br>Fotopolimerización<br>Trampas insectos | Reprografía<br>Fotopolimerización<br>Trampas insectos |
| Potencia Técnica (W)                              | 70                     | 15  | 80  |
| Vida útil (h)                                     | 500                    | 5000  | 1000  |
| Peso Neto (g)                                     | 233                    | 76  | 360   |
| UV-A 100 h IEC (W)                                | 24                     | 3,5   | 20,5  |
| Diámetro (mm)                                     | 28                     | 28  | 40,5  |
| Longitud A (mm)                                   | 1500                   | 437,4   | 1500  |
| UV-A/P <sub>técnica</sub> (%)                     | 34,3                   | 23,3  | 25,6  |
| P <sub>técnica</sub> /área (mW·cm <sup>-2</sup> ) | 53,1                   | 39,0  | 41,9  |
| UV-A/área (mW·cm <sup>-2</sup> )                  | 18,2                   | 9,1   | 10,7  |

Se calculó qué fracción de la energía que consumen es emitida en forma de radiación UV-A ( $UV-A/P_{técnica}$ ) y a través de qué superficie, con el objetivo de seleccionar el tubo fluorescente más rentable. La lámpara CLEO Effect tiene la mejor proporción de UV-A y la mayor potencia por unidad de superficie, de modo que es la más eficiente y la que menor espacio ocupa. Cabe destacar también el elevado porcentaje de la radiación UV emitida que tiene una longitud de onda inferior a 360 nm en comparación con el resto de lámparas, como se observa en los espectros de emisión de la Figura 6.1. Si bien el TiO<sub>2</sub> absorbe algo de radiación de menor energía, es en ese rango en el que su capacidad de absorción es importante, como se ha visto en el capítulo 2. La desventaja de esta lámpara reside en su

menor vida útil, la mitad que la TL 80W/10 y hasta 10 veces menor que lámparas de pequeña potencia. El empleo de una reactancia electrónica se hace indispensable en este caso y de momento en España es necesario importarla (Vossloh tipo ELXc170.205, Alemania).

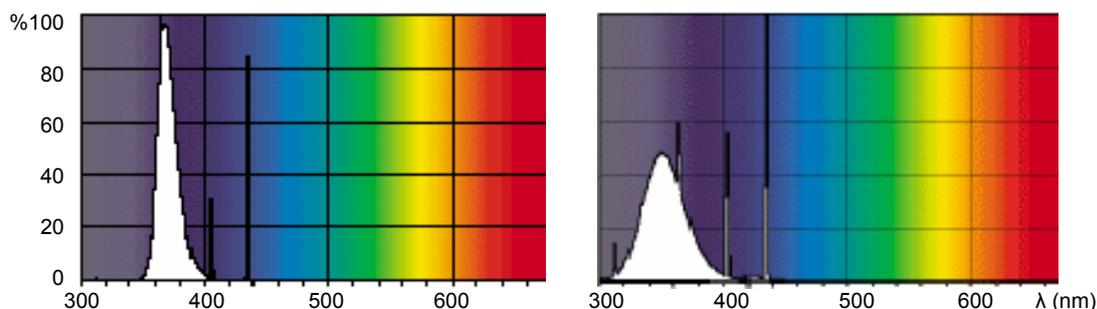


Figura 6.1. Espectro de emisión. Actinic BL/10 y TL/10 (izquierda) y CLEO Effect (derecha).

Las lámparas Actinic BL 15W/10 y TL 80W/10 tienen prestaciones similares; la diferencia es que la Actinic BL tiene un diámetro menor, igual al de la CLEO Effect, e irradia un tercio de la superficie irradiada por la TL 80W, pero su vida media es mayor. Se decidió diseñar el reactor para la lámpara CLEO Effect, y dado que el diámetro es el mismo que el de la lámpara Actinic BL 15W podrá ser usado también con ésta, para lo se diseñó de tal modo que sea compatible con ambas longitudes.

## 6.2.2 Diseño del captador solar

Se decidió emplear un CPC, que es el mejor reflector desde un punto de vista óptico, como se ha visto en el capítulo 1. El CPC sin concentración es el más conveniente para aplicaciones de fotocatalisis y aunque supone una de las mejores opciones para el tratamiento fotocatalítico de aguas utilizando luz solar, hasta el momento no se ha empleado para el tratamiento de aire.

Para el diseño de CPCs (Figura 6.2) se describe un punto genérico S del perfil mediante el ángulo  $\theta$ , sostenido por líneas originadas en O (centro del tubo reactor) y los puntos R (tangente al tubo reactor trazada desde S) y A (apoyo del tubo en el CPC), y la distancia de R a S, denominada  $\rho$ . El ángulo de aceptación  $2\theta_a$  es el rango angular dentro del cual todos los rayos incidentes en el plano de apertura del colector van a incidir sobre el fotorreactor, bien directamente o bien reflejados sobre él. La solución a la curva del CPC viene dada por dos porciones separadas, una involuta ordinaria para la curva AB y una porción exterior para la curva que va desde B a C:

Parte AB de la curva:

$$\rho = r\theta \quad \text{para} \quad |\theta| \leq \theta_a + \frac{\pi}{2} \quad \text{ec. 6.1}$$

Parte BC de la curva:

$$\rho = r \left[ \frac{\theta + \theta_a + \pi - \cos(\theta - \theta_a)}{1 + \sin(\theta - \theta_a)} \right] \quad \text{para} \quad \theta_a + \frac{\pi}{2} \leq \theta \leq \frac{3\pi}{2} - \theta_a \quad \text{ec. 6.2}$$

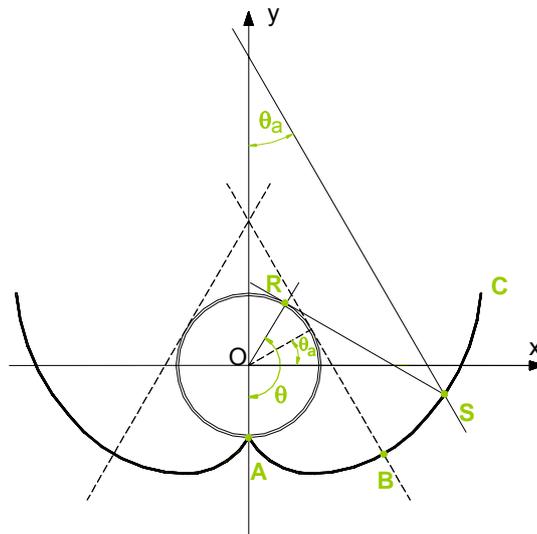


Figura 6.2. Diseño de un reactor Cilindro-Parabólico Compuesto (CPC).

La razón de concentración es:

$$C = \frac{1}{\sin \theta_a} = \frac{a}{2r} \quad \text{ec. 6.3}$$

donde r es el radio del tubo receptor y a la apertura del captador.

En el caso de  $\theta_a = 90^\circ$ , no hay concentración, los puntos B y C son coincidentes y la curva del CPC se traza a partir de la ecuación para la parte AB. En este caso  $2\theta_a = 180^\circ$ , lo que quiere decir que cualquier fotón que llegue al plano de apertura del colector, sea cual sea su dirección, va a poder ser aprovechado en el reactor. Este hecho es especialmente importante, ya que permite aprovechar la radiación solar UV difusa. Además, este amplio ángulo de aceptación permite absorber posibles errores de alineación y reflexión del conjunto.

La curva de un CPC con  $C=1$  para un receptor de 90 mm de diámetro externo es la de la Figura 6.3. Este diámetro de tubo receptor permite situar un tubo interno de 34 mm de diámetro y 2 mm de pared en cuyo interior se puede alojar el tubo fluorescente, y dejar un espacio interanular de 25 mm de distancia entre tubos para alojar el catalizador. El error cometido en el diseño al no tener en cuenta el efecto de la pared del reactor, de 3 mm, es despreciable [5].

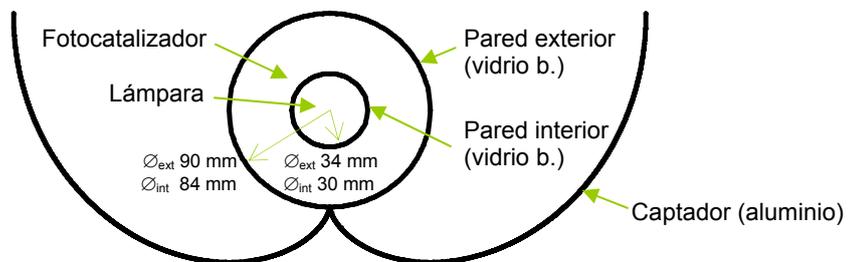


Figura 6.3. Trazado del CPC para fotorreactor anular mixto solar/lámparas.

La eficiencia máxima de captación anual para colectores sin concentración se consigue un ángulo de inclinación del colector sobre la horizontal equivalente a la latitud del lugar de emplazamiento y orientación hacia el hemisferio opuesto, de modo que el CPC se fijó a un soporte con una inclinación fija de 40,40° (latitud de Madrid) hacia el hemisferio sur. No se prevé el ajuste de la posición del colector, de manera el ángulo de inclinación sea siempre igual al ángulo cenital para ese momento, ya que el beneficio obtenido respecto al captador estático es pequeño [6]. La dirección del eje del fotorreactor puede ser norte-sur o este-oeste. Aunque los CPCs para tratamiento de aguas suelen tener orientación este-oeste, para facilitar el bombeo y evitar la sedimentación del catalizador, para esta aplicación de tratamiento de gases se optó por la orientación norte-sur: favorece el tiro natural, la limpieza del CPC y evita la estratificación del flujo.

### 6.2.3 Selección del material reflector

Los captadores solares deben ser de un material de precio razonable y reflectancia elevada en el rango de activación del fotocatalizador y, para aplicaciones en intemperie, resistente a la abrasión y a las condiciones ambientales. Los espejos tradicionales basados en plata tienen una elevada reflectancia en el visible, pero no en el intervalo de longitudes de onda entre 300 y 400 nm, por lo que en aplicaciones fotocatalíticas se recurre a espejos a base de aluminio [7], que han desbancado a otros materiales probados en los noventa [8]. Si embargo, el aluminio se oxida y se degrada rápidamente, perdiendo la capacidad reflectante, por lo que es necesario protegerlo. Existen varias opciones:

- Proteger el aluminio mediante una capa de anodizado (delgada capa de óxido). Cuanto mayor es esta capa, mayor es la resistencia a la abrasión y agentes externos, pero también menor la reflectancia.
- Proteger el aluminio con una lámina de un material de elevada resistencia que transmita la radiación deseada, normalmente copolímeros obtenidos a partir de politetrafluoretileno y etileno [7].
- Proteger el aluminio y, simultáneamente, mejorar su reflectancia en el UV utilizando el efecto de interferencia, recubriéndolo mediante técnicas sol-gel. La máxima reflectancia que se puede obtener para cada longitud de onda es función del espesor de la capa y el índice de refracción de la misma. Para poder producir reflectores UV de alta eficiencia es necesario alternar capas con un material de alto índice de refracción, como el  $\text{TiO}_2$ , con capas de otro material de bajo índice de refracción, como el  $\text{SiO}_2$ .

Entre todas las posibilidades, el aluminio que fabrica especialmente para aplicaciones solares la compañía Alanod Aluminium GmbH ([www.alanod.com](http://www.alanod.com) Ennepetal, Alemania) presenta muy buenas propiedades. En base a las hojas técnicas de los materiales reflectantes disponibles se seleccionaron tres, el 320G, el 4270AG (Miro Silver) y el 4270KKS (Miro Sun), a los que se les midió la reflectancia antes y después de someterlos a envejecimiento acelerado en la cámara QV-Panel, con el objetivo de estimar su resistencia a la intemperie. Los resultados se muestran en la Figura 6.4.

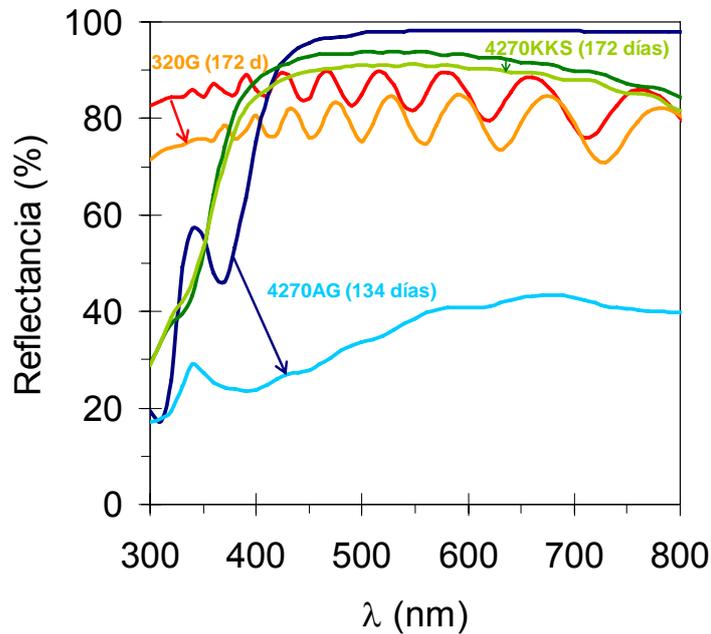


Figura 6.4. Reflectancia del aluminio **320G**, **4270AG** y **4270KKS** (Alanod Aluminium GmbH) y pérdida sufrida después de varios meses de envejecimiento en la cámara QUV.

En el rango de activación del  $\text{TiO}_2$  el material que presenta unas propiedades ópticas más favorables es el 320G, pero la pérdida del 12% de la reflectancia tras 172 días de envejecimiento en la cámara climática desaconseja su empleo en aplicaciones a intemperie. El aluminio 4270AG sufre pérdidas aún mayores, del 50%, de modo que aún teniendo una reflectancia intermedia, se seleccionó el aluminio 4270KKS por su durabilidad (el fabricante garantiza que ha pasado varios tests anticorrosión). Este material tiene 0,5 mm de espesor y está constituido por las capas esquematizadas en la Figura 6.5

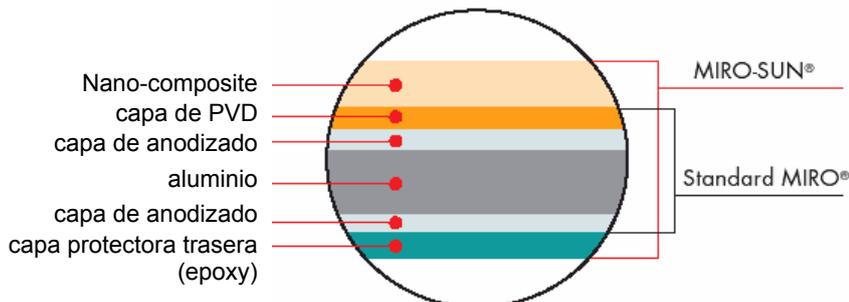


Figura 6.5. Aluminio para aplicaciones solares (4270KKS-Miro Sun, Alanod Aluminium).

### 6.3 Estructura del fotorreactor

Como se esquematiza en la Figura 6.3, el reactor consiste en dos tubos concéntricos transparentes entre los cuales se sitúa el fotocatalizador. El diseño del reactor, con un espacio interanular amplio y de fácil accesibilidad al interior, permite introducir varios tipos de fotocatalizadores y es apto para el empleo tanto de los monolitos poliméricos como los anillos de vidrio borosilicato. La longitud del tubo interno es de 1.500 mm -la longitud de la

lámpara CLEO Effect- y la del externo ligeramente menor, para facilitar el cierre y la sujeción. El diámetro del tubo externo son 90 mm -dimensión que permite tratar caudales elevados y aprovechar la radiación incidente evitando la existencia de zonas oscuras- y el espesor de pared de 3 mm, con el que se busca un compromiso entre resistencia mecánica y transmitancia. La lámpara está situada en posición axial en el interior del tubo interno, cuyo diámetro es 34 mm -el mínimo para alojar la lámpara, con una ligera holgura que evite dificultades durante el recambio-. El espesor se redujo hasta 2 mm para intentar aprovechar al máximo la radiación de la lámpara, que cae exponencialmente con la distancia.

### 6.3.1 Material de las paredes

Las paredes del fotorreactor han de estar fabricadas con materiales que sean:

1. Resistentes, para soportar la presión del paso del fluido y, en aplicaciones exteriores, las incidencias climatológicas y la abrasión.
2. Inertes, para resistir el ataque de los contaminantes.
3. Transparentes en el rango de activación del fotocatalizador, cuando se emplee una fuente de radiación externa, como es el caso de los reactores solares y la mayoría de los reactores que emplean lámparas.
4. Económicos y fácilmente conformables en la geometría buscada.

Las posibilidades que cumplen estos requisitos son limitadas. El cuarzo tiene excelentes propiedades (resistencia química y transmitancia), pero su precio hace inviable su aplicación real. La utilización de materiales plásticos, como algunos fluoropolímeros [8] o materiales acrílicos [9], [10], es una alternativa interesante. Existen diversos materiales transparentes, inertes, con adecuada resistencia térmica, que pueden ser extruídos y que, en principio, podrían soportar la intemperie. Sin embargo, para aguantar presiones medias son necesarios grandes espesores de pared, lo que repercute en la transmitancia, y la falta de rigidez del material complica el cierre. La alternativa más interesante, finalmente, es el vidrio. De nuevo, como en su empleo como soporte, el vidrio borosilicato es el adecuado, debido a su elevada transmitancia. La compañía Schott ([www.schott.com](http://www.schott.com), Mainz, Alemania) fabrica este tipo de vidrio, tras años de investigación y desarrollo en busca de un material de alta calidad [11].

### 6.3.2 Cierres

Los cierres del fotorreactor tienen como función aislar el sistema gaseoso de reacción y fijar el tubo interno en el eje del tubo externo. Al tratar corrientes gaseosa, tóxicas y corrosivas y emplear paredes de vidrio, cerrar el fotorreactor perfectamente constituye un desafío, pues las fugas no son tolerables y los materiales han de ser resistentes. Los cierres empleados normalmente en reactores para aguas no son válidos, de modo que se diseñaron dos tipos de cierres alternativos. El primer tipo -dibujado en la figura Figura 6.6- cierra atornillando dos piezas entre las que se encuentra el extremo del tubo externo y el segundo -dibujado en la Figura 6.7- mediante presión sobre juntas tóricas que abrazan ambos tubos.

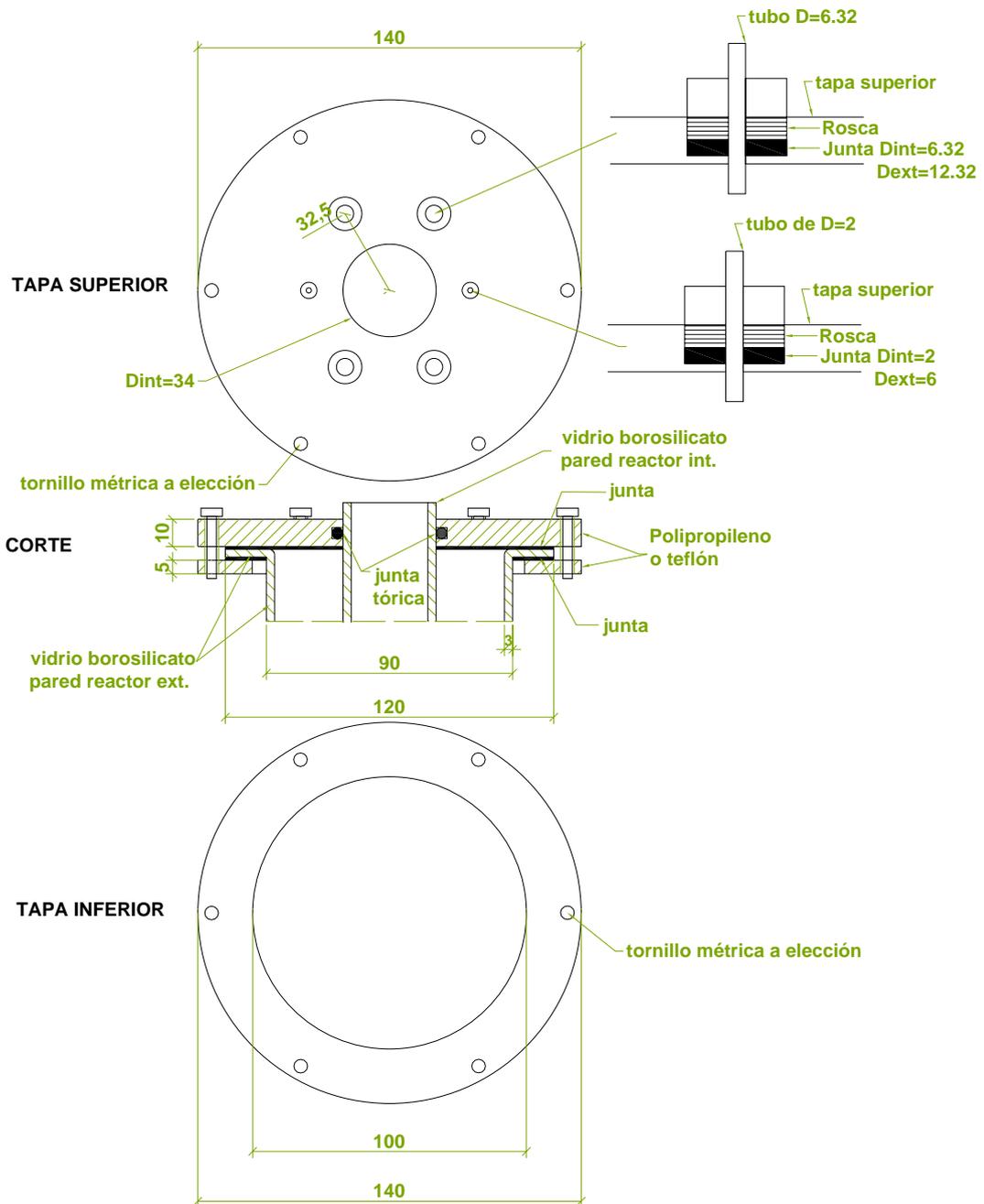


Figura 6.6. Cierre atornillado para fotorreactor de vidrio borosilicato.

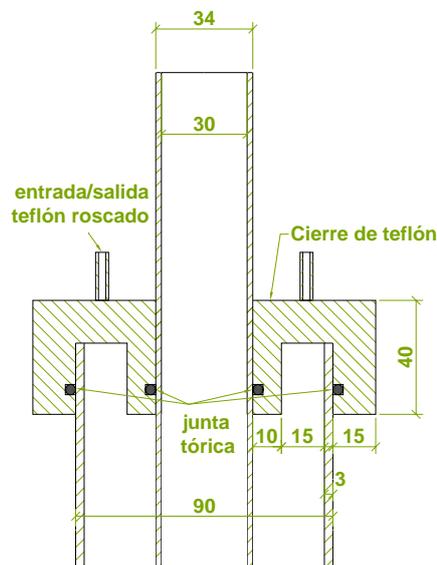


Figura 6.7. Cierre a presión para fotorreactor de vidrio borosilicato.

En la Figura 6.8 se muestra una foto del fotorreactor ya construido con el cierre a presión. Se comprobó que gracias a las juntas ambos sistemas de cierre mantienen el fotorreactor estanco a presiones medias. El empleo de polipropileno o teflón asegura la resistencia a la corrosión, según se indicó en el apartado 2.4 del capítulo 2, y al tratarse materiales blandos no dañan el vidrio. En las tapas se conectan roscadas varias entradas/salidas de fluido -que permitan una buena distribución del flujo- cuya función, permitir el paso de agua o de aire, se debe regular mediante una válvula de 3 vías. Un filtro que se encargará de eliminar cualquier tipo de partícula que pueda acumularse sobre la superficie del catalizador o en las paredes del reactor, restando eficiencia al sistema.

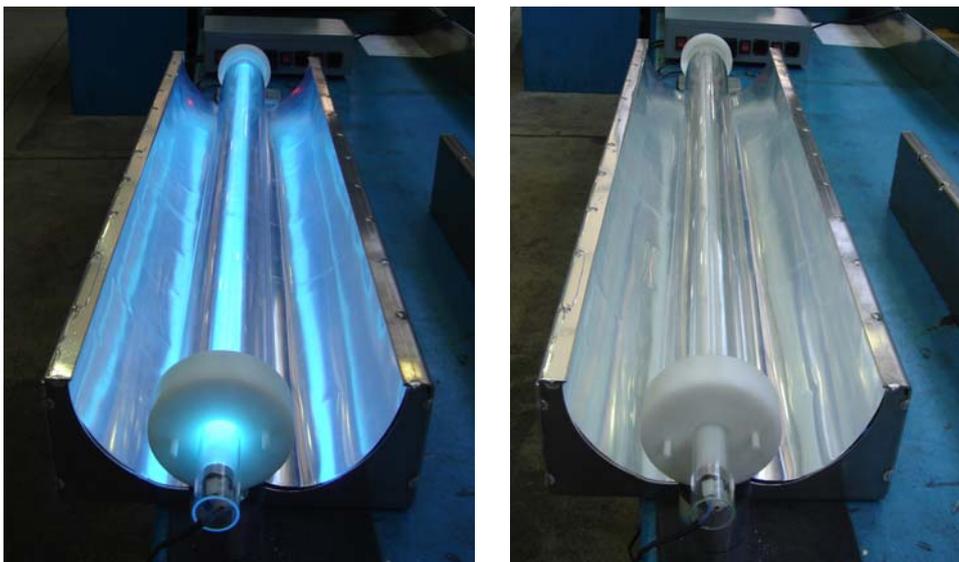


Figura 6.8. Fotorreactor híbrido para empleo de fotocatalizadores soportados transparentes con irradiación solar y/o artificial. Lámpara encendida (izquierda) y apagada (derecha).

## 6.4 Bibliografía

1. Turchi, C.S., Wolfrum, E.J. and Miller, R.A., *Gas-phase photocatalytic oxidation: cost comparison with other air pollution control technologies*. 1994.
2. Wang, W.-Y. and Ku, Y., *Photocatalytic degradation of Reactive Red 22 in aqueous solution by UV-LED radiation*. *Water Res.*, 2006. **40**(12): p. 2249-2258.
3. Chen, H.-W., Ku, Y. and Irawan, A., *Photodecomposition of o-cresol by UV-LED/TiO<sub>2</sub> process with controlled periodic illumination*. *Chemosphere*, 2007. **69**(2): p. 184-190.
4. Ray, A.K., *A new photocatalytic reactor for destruction of toxic water pollutants by advanced oxidation process*. *Catal. Today*, 1998. **44**(1-4): p. 357-368.
5. Rabl, A., Goodman, N.B. and Winston, R., *Practical design considerations for CPC solar collectors*. *Solar Energy*, 1979. **22**(4): p. 373-381.
6. Ajona, J.I. and Vidal, A., *The use of CPC collectors for detoxification of contaminated water: Design, construction and preliminary results*. *Solar Energy*, 2000. **68**(1): p. 109-120.
7. Jorgensen, G. and Govindarajan, R., *Ultraviolet reflector materials for solar detoxification of hazardous waste*. 1991. Size: Pages: (14 p).
8. Blake, D.M., Magrini, K. and Wolfrum, E.J., *Materials issues in solar detoxification of air and water*. *SPIE*, 1997. **3138**: p. 154-162.
9. Nam, W., Kim, J. and Han, G., *Photocatalytic oxidation of methyl orange in a three-phase fluidized bed reactor*. *Chemosphere*, 2002. **47**(9): p. 1019-1024.
10. Bouzaza, A., Vallet, C. and Laplanche, A., *Photocatalytic degradation of some VOCs in the gas phase using an annular flow reactor: Determination of the contribution of mass transfer and chemical reaction steps in the photodegradation process*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2006. **177**(2-3): p. 212-217.
11. Blanco, J., Malato, S., Fernandez, P., Vidal, A., Morales, A., Trincado, P., Oliveira, J.C., Minero, C., Musci, M., Casalle, C., Brunotte, M., Tratzky, S., Dischinger, N., Funken, K.-H., Sattler, C., Vincent, M., Collares-Pereira, M., Mendes, J.F. and Rangel, C.M., *Compound parabolic concentrator technology development to commercial solar detoxification applications*. *Solar Energy*, 1999. **67**(4-6): p. 317-330.



## **Conclusiones**



La propuesta de emplear la fotocatalisis heterogénea como alternativa novedosa a las tecnologías actualmente disponibles para la eliminación del sulfuro de hidrógeno del aire se presenta como una opción no sólo viable sino muy interesante de cara a resolver el problema originado por el mal olor, la aguda toxicidad y la rapidez con que el H<sub>2</sub>S provoca la corrosión de equipos electrónicos, acero y hormigón en múltiples instalaciones industriales, por ejemplo plantas de tratamiento de aguas residuales.

Mediante sol gel se pueden sintetizar soles con nanopartículas de TiO<sub>2</sub> anatasa, por peptización ácida en medio acuoso con isopropóxido de titanio como precursor. Este método permite preparar películas fotoactivas relativamente homogéneas de 3,9 nm de tamaño cristal por impregnación directa del soporte y secado a temperatura ambiente, tanto sobre vidrio borosilicato como sobre poli(etilén tereftalato) y acetato de celulosa, térmicamente sensibles.

Este método de síntesis ha hecho posible la utilización de monolitos poliméricos transparentes comerciales como soporte innovador para esta u otras aplicaciones fotocatalíticas del TiO<sub>2</sub>. El empleo de soluciones alcohólicas mejora el mojado de los polímeros, pero a costa de actuar como disolvente y dañar sus propiedades. Si se emplean surfactantes durante la síntesis para incrementar la homogeneidad del recubrimiento, éstos interfieren en la actividad fotocatalítica, al no poder ser eliminados mediante calcinación.

Con la ayuda de tensioactivos se puede depositar una capa de SiO<sub>2</sub> entre el recubrimiento fotoactivo y el PET, pero como resultado se reduce la capacidad de degradación fotocatalítica del contaminante y se incrementa la fotodegradación del sustrato, que se produce por efecto de la radiación absorbida, a la que el SiO<sub>2</sub> es transparente.

Los métodos ensayados no permiten depositar SiO<sub>2</sub> sobre CA. Es interesante seguir trabajando en conseguir adherir ésta u otro tipo de capas intermedias, que puedan mejorar la adherencia del TiO<sub>2</sub> e impedir la fotodegradación del CA, la cual sólo es importante bajo el efecto fotocatalítico del recubrimiento de TiO<sub>2</sub>.

El tratamiento térmico de las películas afecta a sus características, y por tanto a la actividad de los fotocatalizadores. La sinterización del recubrimiento sobre vidrio mediante tratamiento durante 3 horas a 350° C incrementa hasta los 7,3 nm el tamaño de cristal, pero el tratamiento no sólo no es necesario, sino que la mayor hidroxilación superficial y porosidad de las películas sin calcinar -el espesor se reduce en un 20% con la calcinación- puede ser beneficiosa.

Mediante múltiples inmersiones se modifica el espesor de la película, que es proporcional al número de capas hasta que a partir de 5 el incremento de cantidad de fotocatalizador y de absorción de radiación conseguido con más inmersiones empieza a ser poco rentable. La conversión de H<sub>2</sub>S obtenida se incrementa linealmente con el espesor de TiO<sub>2</sub> en este tipo de láminas delgadas, transparentes y porosas en el rango de espesores alcanzado. Ni la difusión interna de los reactivos, ni la disponibilidad de radiación son limitantes. Las películas mixtas de TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> son más finas que las obtenidas con el sol de TiO<sub>2</sub>, y en ningún caso mejoran la conversión alcanzada con TiO<sub>2</sub>.

El H<sub>2</sub>S se oxida fotocatalíticamente a temperatura ambiente y presión atmosférica en presencia del fotocatalizador irradiado. La reacción del sulfuro de hidrógeno adsorbido se inicia con la formación de radicales (probablemente HS\*) por reacción con OH\* -que se forman por reacción del agua adsorbida con los huecos fotogenerados-, aunque no se puede descartar la reacción directa del H<sub>2</sub>S con los huecos. El H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> es el único producto

de reacción al comienzo de la irradiación y su acumulación en los sitios activos provoca la desactivación progresiva del fotocatalizador, impidiendo que se alcance un estado estacionario.

A medida que se satura la superficie la hipotética formación de  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  y su reacción con  $\text{H}_2\text{S}$  para formar  $\text{SO}_2$  -que se desorbe y sale en la corriente gaseosa- se ve favorecida. Esta reacción permite explicar el mantenimiento de cierta actividad fotocatalítica en ausencia de humedad o cuando los sitios activos comienzan a estar bloqueados y el incremento progresivo de la selectividad a  $\text{SO}_2$ , hasta su estabilización en torno al 50-70%. Es necesario continuar investigando los fenómenos superficiales durante la reacción fotocatalítica para entender totalmente el mecanismo.

La presencia de humedad en el aire incrementa la hidroxilación superficial, que favorece la captura de los huecos y la formación de especies oxidantes, pero el vapor de  $\text{H}_2\text{O}$  compite fuertemente con el  $\text{H}_2\text{S}$  por los sitios activos. Como consecuencia de estos dos efectos contrapuestos existe una concentración de agua, el 1% molar, que optimiza la actividad. La temperatura modula los procesos de adsorción-desorción, incrementos a temperaturas cercanas a la ambiental favorecen la degradación de  $\text{H}_2\text{S}$ .

Durante los instantes iniciales del tratamiento de corrientes secas con concentración moderada de  $\text{H}_2\text{S}$  la capacidad de adsorción no limita la cinética. Al analizar la conversión obtenida se deduce que, en estos casos, a caudales bajos es la transferencia de materia externa la que controla la cinética y a caudales moderados la cinética intrínseca; la velocidad de reacción responde a un modelo cinético de primer orden. Sin embargo, lo más frecuente es que la velocidad de reacción dependa principalmente de la disponibilidad de centros activos. Es la consecuencia de la escasez de sitios activos y de su ocupación parcial, bien por reactivos -a concentración y/o humedad elevadas-, bien por los productos de reacción -a tiempos de iluminación elevados- o bien por los restos de la síntesis sol-gel -al inicio de la operación-.

Paralelamente a la continua acumulación de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , al comienzo de la irradiación tienen lugar otras transformaciones superficiales inducidas por la incidencia de radiación UV. Las principales son la progresiva fotodegradación de las impurezas orgánicas, que libera centros activos y disminuye la competencia por las especies oxidantes, y la modificación de las propiedades de adsorción. Como consecuencia de estos fenómenos contrapuestos la velocidad de reacción pasa por un máximo con el tiempo, salvo cuando la desactivación es mucho más importante que la activación inicial. Del balance entre ambos procesos -activación y desactivación- depende la intensidad y posición del máximo. El balance se inclina hacia la desactivación cuando se emplean fotocatalizadores calcinados o que ya han sido usados previamente, cuando se tratan corrientes secas y cuando el tiempo espacial es pequeño, donde la escasez de sitios activos y de hidroxilación superficial es mayor y la cantidad de impurezas menor. También cuando se emplea CA, para lo que posibles explicaciones son el desprendimiento de parte de la película de  $\text{TiO}_2$ , cuya resistencia es menor que sobre PET, o la degradación fotocatalítica progresiva del sustrato.

La actividad fotocatalítica se puede regenerar mediante el lavado de los fotocatalizadores con agua, de modo que alternar entre flujo ascendente de aire -durante la operación- o flujo descendente de agua -durante la regeneración- permite operar de modo semi-continuo. Los fotocatalizadores soportados sobre PET y vidrio soportan múltiples ciclos de operación-regeneración con una pequeña proporción de desactivación irreversible, pero las películas de  $\text{TiO}_2$  depositadas directamente sobre CA pierden un 30% de eficiencia con cada uso. Ambos polímeros, con un recubrimiento de  $\text{TiO}_2$  aplicado directamente sobre el sustrato,

presentan buena actividad fotocatalítica en la eliminación de  $H_2S$  y soportan meses de irradiación y múltiples ciclos operación-regeneración, pero el fotocatalizador basado en PET es más resistente y eficiente, por lo que es más apropiado para su empleo si durante la operación no se supera su temperatura de transición vítrea ( $75^\circ C$ ). Este material constituye una alternativa interesante y competitiva al vidrio borosilicato, ya que aporta una mayor ligereza y facilidad para su manipulación.

La formación de  $SO_2$  constituye un problema para la aplicación de esta tecnología para cuya solución se hacen varias propuestas. En primer lugar, el empleo de un lecho adsorbente acoplado a la salida del sistema fotocatalítico. Habría que estudiar la posible regeneración del lecho por desorción con aire, que podría tratarse fotocatalíticamente, o mediante lavado. En segundo, emplear una frecuencia de ciclos de operación-regeneración que permita operar en condiciones favorables. En tercer lugar, investigar el empleo de otro tipo de fotocatalizadores que impidan su desorción, por ejemplo el empleo de materiales que conjuguen buenas propiedades fotocatalíticas con una mayor capacidad de adsorción y/o con la capacidad de transformar el  $SO_2$ .

La fotoactivación del  $TiO_2$  con radiación solar está condicionada por la disponibilidad e intermitencia de la radiación UV solar, de modo que de cara al empleo de la fotocatalisis heterogénea para la eliminación de  $H_2S$  del aire de plantas de tratamiento de aguas residuales se propone un diseño de un fotorreactor híbrido. La novedad reside es que puede operar, de forma simultánea o alternativa, con radiación solar – captada por un CPC, en cuyo foco se sitúa el reactor anular de vidrio borosilicato- y artificial –proporcionada por el tubo fluorescente UV situado en el eje del reactor-. El diseño de fotorreactores que conjuguen buenas condiciones de irradiación y de flujo para el tratamiento de gases está condicionado por el tipo de soporte sobre el que se deposita el  $TiO_2$  y es un campo donde es necesario profundizar.



## **Conclusions**



The proposal of the use of heterogeneous photocatalysis as an innovative alternative to currently available technologies for hydrogen sulfide elimination from air streams is not only a feasible option, but a very interesting one, in order to cope with the problem of the bad odor, acute toxicity and fast corrosion of electronic devices, steel and concrete due to H<sub>2</sub>S in a number of industrial facilities, for example wastewater treatment plants.

By sol-gel technology, sols containing TiO<sub>2</sub>-anatase nanoparticles may be synthesized, by means of acid peptization in aqueous conditions using titanium isopropoxide as precursor. Quite homogeneous photoactive films of TiO<sub>2</sub> with 3.9 nm of crystal size may be prepared by this method, by directly coating the substrate and drying at room temperature. Both borosilicate glass and thermally sensitive substrates, like poly(ethilen terephthalate) and cellulose acetate, may be coated.

This synthesis method allows the use of commercial transparent polymeric monoliths as innovative support of TiO<sub>2</sub> for different photocatalytic applications. Alcoholic solutions improve the support wettability, but act as solvent as well and damage the polymers properties. If surfactants are employed during the synthesis procedure in order to improve the film homogeneity, interferences during photocatalytic operation are found, because their elimination by calcination is not possible.

A SiO<sub>2</sub> layer between the PET and the photoactive coating may be deposited with the help of surfactants, but as a result, pollutant photocatalytic degradation capacity is reduced while substrate photodegradation is enhanced. Photodegradation of the polymer after radiation absorption is not hindered by the SiO<sub>2</sub> layer, which is transparent in this range.

SiO<sub>2</sub> failed to be adhered to CA by the methods tested. More research with this aim would be interesting, in order to coat CA with this or other kind of intermediate layer that may improve the adherence of the TiO<sub>2</sub> film and prevent the photodegradation of CA, important only under the photocatalytic effect of the TiO<sub>2</sub>-coating.

The thermal treatment of the films affects their characteristics, and therefore their photocatalytic activity. Film sintering during the treatment at 350° C for 3 hours of glass materials resulted in crystalline domain growth up to 7.3 nm. However the thermal treatment was not only unnecessary, but also the higher hydroxylation and porosity of the untreated films –film thickness is reduced by a 20% through calcination- may be beneficial.

The film thickness, increased by a multilayer procedure, is proportional to the number of layers until 5 impregnations. From this point, further increase in photocatalyst quantity and radiation absorption achieved with more deposited layers is not worthy. Within the range tested, H<sub>2</sub>S conversion increased linearly with TiO<sub>2</sub> thickness in this kind of thin-films, which are transparent and porous. Neither external diffusion nor radiation availability is limiting the reaction rate. Mixed TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> films are thinner, and therefore the conversion attained worse, compared to TiO<sub>2</sub> films.

H<sub>2</sub>S is photocatalytically oxidized at room temperature and atmospheric pressure when an irradiated photocatalyst is present. Reaction of adsorbed hydrogen sulfide begins with formation of radicals (probably HS<sup>\*</sup>) through reaction with OH<sup>\*</sup> -formed by reaction of adsorbed water with photogenerated holes-, but a direct reaction of H<sub>2</sub>S with holes cannot be discarded. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> is the only reaction product in the beginning of the reaction and its accumulation on active sites results in progressive deactivation of the catalyst, making the stationary state impossible to reach.

As long as the surface becomes saturated, the hypothetical  $\text{SO}_4^{\bullet -}$  formation and its reaction with  $\text{H}_2\text{S}$  to generate  $\text{SO}_2$  -which desorbs and exits with the air stream- becomes favored. This reaction explains that certain photocatalytic activity is maintained in absence of humidity or when the active centers become almost blocked, and the gradual increase of the selectivity towards  $\text{SO}_2$  until stabilization at around 50-70%. More research is needed in order to better understand the phenomena on the surface and the complete reaction mechanism.

Surface hydroxylation increases in the presence of humidity in the air and hydroxylation favors holes trapping and the formation of oxidizing species, but water vapor strongly competes for active sites with  $\text{H}_2\text{S}$ . As a consequence of these opposite effects there is a water concentration, 1%, that optimizes the activity. Temperature modulates adsorption-desorption processes and moderate increase favors  $\text{H}_2\text{S}$  degradation.

During initial operation in the treatment of dry air streams with moderate  $\text{H}_2\text{S}$  concentration adsorption capacity is not limiting the reaction rate. From analysis of initial conversion data it may be deduced that in these cases, the external mass transfer controls the kinetics at low flow-rate and the intrinsic kinetics are the limiting step at moderate flow-rate, following the reaction rate a first order kinetic model. More frequently, the reaction rate depends mainly on the active sites availability. This is the consequence when active sites are scarce or partially covered, by reactants – when the pollutant and/or water vapor concentration are high-, by reaction products –at long irradiation times- or by impurities from the sol-gel synthesis –in the beginning of the operation-.

As well as continuous accumulation of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  takes place, other transformations of the surface occur, as a result of UV irradiation. The main ones are the gradual photodegradation of organic impurities, with the consequent liberation of active sites and reduction of the competition for oxidizing species, and the modification of the adsorption properties. As a consequence of these opposite phenomena, reaction rates go through a maximum with time, unless deactivation is much faster than initial activation. Intensity and position of this maximum depends on the activation-deactivation processes balance. Deactivation is more important when heat-treated or previously used photocatalysts are employed, the air stream has no humidity or space time is small. In these cases, active sites and surface hydroxyls are scarce and little impurities are present. This happens when CA is employed as support as well. A possible explanation may be the low resistance of the  $\text{TiO}_2$ -film resulting in semiconductor loss or the substrate degradation.

Photocatalytic activity may be recovered by simply washing the photocatalysts with water. Therefore, alternation of upwards air flux during operation and downwards water flux during regeneration makes semi-continuous operation regime possible. PET- and glass-supported photocatalysts withstand multiple operation-regeneration cycles, with only a small proportion of irreversible deactivation, but CA-supported photocatalysts loose 30% of their activity after each use. Both polymers with a  $\text{TiO}_2$  film directly attached to the substrate have a good photocatalytic performance during the treatment of  $\text{H}_2\text{S}$  and may withstand irradiation for months and multiple operation-regeneration cycles, but PET-based materials are more resistant and efficient, and therefore more appropriate for operational temperatures below the glass transition temperature of PET. PET represents a competitive and interesting alternative to borosilicate glass as  $\text{TiO}_2$ -support, which can be advantageous because it is light weighted and easy to handle.

$\text{TiO}_2$  photoactivation with solar radiation is limited by the availability and cyclic behavior of the sun and therefore, in order to use heterogeneous photocatalysis for  $\text{H}_2\text{S}$  removal from

the air of wastewater treatment plants a hybrid photoreactor design is proposed. The innovation lies on the fact that it may operate, simultaneously or not, either with solar radiation –collected through a CPC into a borosilicate glass reactor tube placed in the focus- or artificial radiation –provided by a fluorescent UV lamp placed in the reactor axis-. Designing photoreactors with good irradiation and flow distribution for the treatment of gases must take into account the kind of support that is being used and more research is needed in this field.



## **Lista de publicaciones**



## 1.1 Artículos en revistas dentro del SCI

- Arconada, N., Castro, Y., Durán, A., Suárez, S., **Portela, R.**, Coronado, J.M. y Sánchez, B. (2008). "Synthesis and photocatalytic properties of dense and porous TiO<sub>2</sub>-anatase thin films prepared by sol-gel." *J.Mater. Chem. Enviado*.
- Coronado, J.M., Suárez, S., **Portela, R.** and Sánchez, B. (2008). "Preparation of photocatalytic coatings adapted to the elimination of airborne pollutants: influence of the substrate on the degradation efficiency." *JAOTs. Enviado*.
- Suárez, S., Coronado, J.M., **Portela, R.**, Martín, J.C., Yates, M., Ávila, P. y Sánchez, B. (2008). "On the preparation of TiO<sub>2</sub>-sepiolite hybrid materials for the photocatalytic degradation of TCE: influence of TiO<sub>2</sub> distribution in the mineralization." *Environ. Sci. Technol. Aceptado*.
- Portela, R.**, Canela, M.C., Sanchez, B., Marques, F.C., Stumbo, A M., Tessinari, R.F., Coronado, J.M. y Suarez, S. (2008). "H<sub>2</sub>S photodegradation by TiO<sub>2</sub>/M-MCM-41 (M=Cr or Ce): deactivation and by-product generation under UV-A and visible light." *Appl. Catal. B, Enviado*.
- Coronado, J.M., Sánchez, B., Fresno, F., Suárez, S. y **Portela, R.** (2008). "Influence of catalysts properties and reactor configuration on the photocatalytic degradation of trichloroethylene under sunlight irradiation." *J.Solar Energy Eng. En prensa*.
- Coronado, J.M., Sánchez, B., **Portela, R.** y Suárez, S. (2008). "Solar photocatalysis for the elimination of trichloroethylene in the gas phase." *J.Solar Energy Eng., 103. En prensa*.
- Campos, J.L., Carvalho, S., **Portela, R.**, Mosquera-Corral, A. y Méndez, R. (2008) "Kinetics of denitrification using sulphur compounds: Effects of S/N ratio, endogenous and exogenous compounds." *Bioresour.Technol., 99(5), 1293-1299*.
- Portela, R.**, Sánchez, B. y Coronado, J.M. (2007). "Photocatalytic oxidation of H<sub>2</sub>S on TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> thin films." *JAOTs, 10(2), 375-380*.
- Portela, R.**, Sanchez, B., Coronado, J.M., Candal, R. y Suarez, S. (2007). "Selection of TiO<sub>2</sub>-support: UV-transparent alternatives and long-term use limitations for H<sub>2</sub>S removal." *Catal. Today, 129(1-2), 223-230*.
- Sánchez, B., Coronado, J.M., Candal, R., **Portela, R.**, Tejedor, I., Anderson, M.A., Tompkins, D. y Lee, T. (2006). "Preparation of TiO<sub>2</sub> coatings on PET monoliths for the photocatalytic elimination of trichloroethylene in the gas phase." *Appl. Catal. B, 66(3-4), 295-301*.

## 1.2 Contribuciones a congresos

### 1.2.1 Internacionales

**R. Portela**, B. Sánchez, S. Suárez, J.M. Coronado y M.C. Canela. "Odor and corrosion control by TiO<sub>2</sub>-Photocatalysis in wastewater treatment plants". Comunicación oral. *11<sup>th</sup> Conference on Solar Energy and Applied Photochemistry Solar '08. El Cairo (Egipto). Enero 2008.*

**R. Portela**, B. Sánchez, J.M. Coronado y S. Suárez "Emissions control in wastewater treatment plants: H<sub>2</sub>S photocatalytic elimination". Comunicación oral. *II International Congress on Wastewater Treatment in Small Communities (SmallWat07). Sevilla (España). Noviembre 2007.*

**R. Portela**, B. Sánchez, S. Suárez y J.M. Coronado. "Influence of irradiation in gas-phase photoreactors: selection of a support" *COST 540 "Photocatalytic technologies and novel nanosurfaces materials - critical issues (PHONASUM)". WG1 "New Photocatalytically Active Nanomaterials and Coatings". 2<sup>nd</sup> European Seminar on "Light Sources and New Nanostructures for Photocatalysis". Toulouse (Francia). Noviembre 2007.*

M.C. Canela, **R. Portela**, F.C. Marques, A.M. Stumbo, R.F. Tessinari, J.M. Coronado, S. Suárez y B. Sánchez. "H<sub>2</sub>S photodegradation by TiO<sub>2</sub>-Cr-MCM-41: Deactivation and by-product generation under UV-A and visible light". Comunicación oral cambiado en el curriculum. *12<sup>th</sup> International Conference on TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Fundamentals & Applications (TiO2-12). Niágara (EE.UU.). Octubre 2007.*

N. Arconada, Y. Castro, A. Durán, S. Suárez, **R. Portela**, J.M. Coronado y B. Sánchez. "Synthesis and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub>-anatase sol/gel films". Póster. *XIV International Sol-Gel Conference. Montpellier (Francia). Septiembre 2007.*

S. Suárez, J.M. Coronado, **R. Portela**, J.C. Martín, P. Ávila y B. Sánchez. "Influence of the substrate on the performance and durability of photocatalytic coatings cambiado aquí y en el curriculum". Comunicación oral. *EUROPACAT VII. Turku (Finlandia). Agosto 2007.*

J.M. Coronado, B. Sánchez, S. Suárez, P. Ávila y **R. Portela**. "Influence of the substrate on the performance and durability of photocatalytic coatings" Comunicación oral. *2<sup>nd</sup> Internacional Conference on Semiconductor Photochemistry. Aberdeen, (Reino Unido). Julio 2007.*

**R. Portela**, B. Sánchez, J.M. Coronado y S. Suárez. "Odour and corrosion control in wastewater treatment plants: H<sub>2</sub>S photocatalytic destruction by UV-radiation". Comunicación oral. *4<sup>th</sup> European Conference on Pesticides and Related Organic Micropollutants in the Environment and the 10<sup>th</sup> Symposium on Chemistry and Fate of Modern Pesticides. Almería (España). Noviembre 2006.*

J.M. Coronado, B. Sánchez, F. Fresno, S. Suárez, J. Soria y **R. Portela**. "Solar photocatalysis for trichloroethylene elimination: influence of the catalysts properties and the type of reactor on the activity. Comunicación oral. 4<sup>th</sup> *Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (SPEA4)*. Las Palmas de Gran Canaria (España) Noviembre (2006).

**R. Portela**, B. Sánchez, J.M. Coronado y Roberto Candal. "TiO<sub>2</sub>-support selection: UV-transparent alternatives and long-term use limitations in the case of H<sub>2</sub>S removal". Comunicación oral. 4<sup>th</sup> *Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (SPEA4)*. Las Palmas de Gran Canaria (España). Noviembre (2006).

S. Suárez, J.M. Coronado, B. Sánchez, P. Ávila, J.C. Martín, **R. Portela** y Malcolm Yates. "Preparation of Photocatalytic Coatings on Ceramic Supports for Degradation of Trichloroethylene". Póster. 4<sup>th</sup> *Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (SPEA4)*. Las Palmas de Gran Canaria (España). Noviembre (2006).

**R. Portela**, J.M. Coronado y B. Sánchez. "Odour control in wastewater treatment facilities by solar radiation: H<sub>2</sub>S photocatalytic destruction". Comunicación oral. *Conferencia Internacional sobre Energías Renovables y Tecnologías del Agua (CIERTA 2006)*. Almería (España). Octubre 2006.

**R. Portela**, Roberto Candal, J.M. Coronado y B. Sánchez. "New UV-transparent polymeric supports for TiO<sub>2</sub> photocatalysis". 11<sup>th</sup> *International Conference on TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Fundamentals & Applications (TiO<sub>2</sub>-11)*. Pittsburg (USA). Septiembre 2006.

J.M. Coronado, **R. Portela**, B. Sánchez, Roberto Candal y S. Suárez. "Sol-gel preparation of photocatalytic coatings on UV-transparent substrates". Comunicación oral. *III International Sol-Gel Science and Applications Congress*. Guanajuato (México). Septiembre 2006.

J.M. Coronado, B. Sánchez, y **R. Portela**. "Solar photocatalysis for the elimination of VOC's: Opportunities and drawbacks". Comunicación oral. 13<sup>th</sup> *International Symposium on Concentrating Solar Power and Chemical Energy Technologies (Solar Paces)*. Sevilla (España). Junio 2006.

J.M. Coronado, B. Sánchez, y **R. Portela**. "Application of solar photocatalysis to the elimination of VOC's". Póster. 9<sup>th</sup> *Conference on Solar Energy and Applied Photochemistry (Solar'06)*. El Cairo (Egipto). Enero 2006.

**R. Portela**, B. Sánchez, y J.M. Coronado. "Photocatalytic oxidation of H<sub>2</sub>S on TiO<sub>2</sub> thin films". Comunicación oral. 10<sup>th</sup> *International Conference on TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Fundamentals and Applications*. Chicago (EE.UU.). Octubre 2005.

J.M. Coronado, B. Sánchez, **R. Portela**, Roberto Candal, Isabel Tejedor, Marc A. Anderson, Dean Tompkins y Timothy Lee. "Preparation of TiO<sub>2</sub> thin-film coatings on polymeric monoliths for the elimination of trichloroethylene in the gas phase". Comunicación oral. *Second European Conference on Oxidation and Reduction Technologies for Ex-Situ and In-Situ treatment of Water, Air And Soil (ECOR-2)*. Göttingen (Alemania). Junio 2005.

B. Sánchez, M.A. Anderson, J.M. Coronado, M.I. Tejedor, D. Tompkins, T. Lee, S. Kataoka y **R. Portela**. "Reversible photocatalytic deactivation of H<sub>2</sub>S to SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> in air". Comunicación oral. *8<sup>th</sup> Conference on Solar Energy and Applied Photochemistry 5th Training workshop on Environmental Sciences and 2<sup>nd</sup> International Workshop on Nanotechnology. Luxor (Egipto). Febrero 2005.*

B. Sánchez, M.A. Anderson, J.M. Coronado, M.I. Tejedor, S. Kataoka, D. Tompkins y **R. Portela**. "Photocatalytic oxidation of H<sub>2</sub>S in gas-phase". Comunicación oral. *9<sup>th</sup> International Conference on TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Fundamentals and Applications (TiO<sub>2</sub>-9). San Diego (USA). Octubre 2004.*

B. Sánchez, M.A. Anderson, I. Tejedor, T. Lee, D. Tompkins y **R. Portela**. "Oxidación fotocatalítica de H<sub>2</sub>S en fase gaseosa". Comunicación oral. *XII Congreso Ibérico y VII Iberoamericano de energía solar. Vigo (España) Septiembre 2004.*

B. Sánchez, J.M. Coronado, T. Lee, I. Tejedor, R. Candal, D. Tompkins, **R. Portela**, M.D. Hernández y M.A. Anderson. "Development of photocatalytic thin-film coatings on polymeric monoliths for VOC's elimination. Comunicación oral. *3<sup>rd</sup> European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (SPEA3). Barcelona (España). Julio 2004.*

J.L. Campos, **R. Portela**, A. Mosquera-Corral y R. Méndez. "Autotrophic denitrification using sulphur compounds". Póster. *4<sup>th</sup> European Congress of Chemical Engineering (ECCE-4). Granada (España). Septiembre 2003.*

## 1.2.2 Nacionales

J.M. Coronado, S. Suárez, **R. Portela**, J. C. Martín, B. Sánchez, P. Ávila. "Preparación de recubrimientos fotocatalíticos sobre soportes cerámicos para la eliminación de contaminantes en aire". Póster. *Reunión de la Sociedad Española de Catálisis (SECAT'07). Bilbao. Junio 2007.*

**R. Portela**, B. Sánchez, M.A. Anderson, T. Lee y A. Garrido. "Eliminación de malos olores producidos por H<sub>2</sub>S en plantas de tratamiento de aguas mediante radiación solar". Comunicación técnica. *VII Congreso Nacional del Medio Ambiente: Cumbre del desarrollo sostenible (VII CONAMA). Madrid (España). Noviembre 2004.*

