MODELOS CINÉTICOS Y DE RADIACIÓN EN SISTEMAS FOTOCATALÍTICOS

Jaime Giménez Farreras y David Curcó

1. INTRODUCCIÓN

El diseño de fotoreactores es apreciablemente más complejo que el de reactores térmicos, especialmente cuando el absorbedor de luz constituye una de las fases de un sistema heterogéneo, como ocurre en una suspensión acuosa de dióxido de titanio. El presente capítulo describe un enfoque de tipo estocástico para modelar fotoreactores, mientras que el Capítulo 10 explora un modelo analítico. Ambos enfoques se encuentran bien ilustrados en las referencias.

El modelado de la velocidad de reacción R es un ingrediente fundamental en el modelado de un reactor fotoquímico. De manera genérica, se debe escribir la velocidad de reacción en función de las concentraciones de reactivos (contaminantes, oxidantes) y de la disponibilidad de fotocargas (fotohuecos, fotoelectrones), disponibilidad que también puede expresarse en términos de "concentraciones". Para el caso más sencillo, la ecuación cinética será de la forma de la ecuación (1), aunque en el caso general será más complicada (ver Sección 4 y Capítulo 4).

 $\mathbf{R} = \mathbf{k} \cdot [\text{concentración de reactivos}] \cdot [\text{concentración de cargas}]$ (1)

En principio, el valor de la constante cinética k debería ser el mismo independientemente de dónde se lleve a cabo la reacción fotocatalítica. No sucede lo mismo con la concentración de cargas en el semiconductor, que dependerá del flujo de fotones absorbidos por el catalizador. Este flujo fotónico absorbido dependerá de múltiples factores, como se verá a continuación, pero básicamente de tres de ellos: naturaleza de la fuente de radiación, geometría del sistema fuente de radiación-reactor y características ópticas del medio de reacción.

El objetivo último será expresar el término [concentración de cargas] en función de toda una serie de parámetros de operación y diseño (variables del sistema) que puedan ser conocidos, para de este modo disponer de la imprescindible ecuación cinética que permita el diseño de cualquier reactor fotocatalítico. Para ello, se utilizarán dos tipos de modelos:

i) Modelos de emisión: Permitirán conocer para cualquier sistema el flujo fotónico que llega al reactor (ver Figura 1).

ii) Modelos de absorción: Permitirán conocer la relación entre flujo absorbido por el catalizador y flujo entrante en el reactor (ver Figura 1).



Figura 1. Esquema de un sistema fotocatalítico. Los modelos de emisión permiten predecir el comportamiento de la luz desde la lámpara hasta llegar al reactor. Los modelos de absorción predicen qué ocurre con la luz una vez entra en el reactor.

Se estudiarán los procesos fotocatalíticos con partículas de óxido de titanio en suspensión por ser el sistema más comúnmente utilizado. También se supondrá que la etapa controlante del proceso es la reacción química (procesos de transferencia de materia rápidos).

2. MODELOS DE EMISIÓN

El cálculo del flujo de fotones que entra (llega) en el reactor debe enfocarse de manera diferente según la fuente de radiación sea el sol o sean lámparas. Dado que existen múltiples tipos de geometrías fuente de radiación - reactor y que pueden haber elementos en el sistema (por ejemplo reflectores) que compliquen notablemente la resolución analítica del problema, se ha optado por una metodología general de tipo estocástico (simulaciones Monte Carlo) mediante la cual será posible abordar cualquier tipo de solución sin tener que realizar ninguna aproximación. A título de ejemplo, se desarrolla el caso para un reactor tubular situado en un simulador solar, aunque los modelos aquí explicados son generalizables para cualquier sistema y geometría. Un simulador solar consiste en una "caja" que contiene una lámpara cilíndrica de xenón (ver Figura 2). La lámpara está situada en el foco de la parábola y el sistema puede modificarse un poco colocando una segunda superficie reflectora en la parte inferior de la caja que concentre la radiación que le llega hasta el reactor. Este sistema es complejo debido sobre todo a la presencia de los elementos reflectores.



Figura 2. Representación esquemática del "simulador solar" con el microrreactor.

El problema consiste en determinar el flujo fotónico que penetra en el reactor una vez conocidas las características geométricas de la caja y del reactor, así como las características ópticas de la lámpara y de las paredes del reactor. El método se basa en descomponer un problema complicado en un conjunto de problemas sencillos y en utilizar la idea de que parámetros ópticos tales como reflectividad o absortividad son parámetros estadísticos. Por ejemplo, decir que un material posee una reflectividad del 60% equivale a decir que el 60% de los fotones que inciden sobre este material se reflejan o, lo que es lo mismo, equivale a decir que un fotón que incida sobre el material tiene un 60% de probabilidad de ser reflejado).

El método requiere la utilización de un algoritmo como el que se muestra en la Figura 3.



Figura 3. Algoritmo de cálculo utilizable en los modelos de emisión.

El paso [1] consiste en hacer actuar un contador que hará que el programa actúe el número de veces Nmax que se fije. El paso [2] consiste en seleccionar una longitud de onda para el "fotón simulado". La selección se hace en base al espectro de la lámpara (dato suministrado por el fabricante). Supóngase una fuente de radiación que emite en tres longitudes de onda: λ_1 , λ_2 y λ_3 . Para λ_1 se emiten 300 eins/s, para λ_2 200 eins/s y para λ_3 500 eins/s. Esta distribución indica que el 30% [300×100 /(300+200+500)] de los fotones son emitidos con una longitud λ_1 , un 20% con la longitud de onda λ_2 y un 50% con la longitud de onda λ_3 , o expuesto en "términos estocásticos", la probabilidad de que un fotón emitido desde la lámpara posea una longitud de onda λ_1 es de 0,3, la probabilidad de que posea una longitud de onda λ_3 es de 0,5.

Al "generar" un fotón se le asigna a éste una longitud de onda de acuerdo con la probabilidad de que posea esta longitud de onda, según el siguiente algoritmo:

i) Generar un número aleatorio R0 entero entre 1 y 3.

ii) Generar un número aleatorio R1 entre 0 y 1.

iii) Si R1>(Probabilidad de que el fotón posea una longitud de onda R0), entonces ir a paso 1, si no, considerar que el fotón posee la longitud de onda R0. De hecho, para acelerar el método conviene normalizar las probabilidades con respecto a la probabilidad máxima. Entonces, la instrucción debería ser: si R1>(Probabilidad de que el fotón posea una longitud de onda R0) / (Probabilidad para la longitud de onda con máxima probabilidad).

El método estocástico sirve, pues, en primer lugar para escoger una propiedad en función de una distribución de probabilidades. En segundo lugar, el método permite decidir si un determinado evento tendrá o no lugar. Para ello conviene considerar que en realidad un gran número de leyes físicas tienen su traducción en leyes de probabilidad, idea base de la mecánica estadística. Para el caso estudiado, se considera que el fotón viaja desde la lámpara a través del sistema y choca sobre el reflector. ¿Cómo decidir qué es lo que sucede con el fotón? Si se ha asignado anteriormente una longitud de onda al fotón en cuestión y se conoce la reflectividad del material para esa longitud de onda, entonces, por definición de reflectividad, se conocerá el porcentaje de fotones con esa longitud de onda que, incidiendo sobre el material son reflejados. Este porcentaje se puede expresar como la probabilidad de que un fotón particular sea reflejado. Para esta situación se tendría el algoritmo siguiente:

i) Generar un número aleatorio comprendido entre 0 y 1 (R1)

ii) Si R1>Probabilidad de reflexión, el fotón ha sido absorbido. En caso contrario, el fotón ha sido reflejado

Continuando con el algoritmo, en el paso [3], a partir de la definición previa de un sistema cartesiano de coordenadas con centro en la lámpara, se seleccionan unas coordenadas iniciales que van a depender de un modelo determinado. Puede suponerse que todos los fotones son emitidos desde el centro de la lámpara, desde la superficie de ésta o bien en cualquier punto de la lámpara (*modelo de fuente extensa*). Este último modelo parece ser que es el que mejor describe la realidad y también el que más difícil resulta de incorporar en una formulación analítica del problema. En este paso también se elige una dirección aleatoria (un vector director) para el fotón.

El paso [4] consiste en determinar, a partir de geometría analítica sencilla, si el fotón llega al reactor. En caso afirmativo actúa el contador correspondiente y se genera un nuevo fotón. En caso contrario, se decide que el fotón va a parar a una de las paredes del simulador solar y se decide si es reflejado o no de acuerdo con lo explicado anteriormente (paso [5]).

El paso [6] consiste en determinar la nueva trayectoria del fotón. Éste es un punto interesante pues muestra toda la potencia del método estocástico. Puede suponerse que las paredes del reflector son perfectas, reflejando los fotones especularmente, de acuerdo con las leyes de la óptica geométrica clásica (ángulo de reflexión = ángulo de incidencia), o puede suponerse que las paredes son "rugosas" reflejando el fotón en cualquier dirección con la misma probabilidad, o bien suponer una combinación de los dos casos, por ejemplo, una probabilidad 0,4 de que el fotón se refleje especularmente y una probabilidad 0,6 de que la reflexión sea difusa. En cualquier caso se obtiene una nueva dirección y se "reexplora" cuál va a ser el nuevo punto de impacto del fotón.

Realizando este procedimiento un gran número de veces, puede determinarse cuántos fotones llegan al reactor y además es posible determinar cómo se distribuye la radiación a lo largo de las paredes del reactor, con qué inclinación entran los rayos, etc. En las Figuras 4 y 5 se muestran un par de ejemplos.



Figura 4. Simulación con modelo de fuente extensa y reflexión especular en las paredes.



Figura 5. Simulación con modelo de fuente extensa y reflexión difusa. Como puede verse la cantidad de luz que incide sobre el reactor es mucho menor que en el caso anterior.

Estos modelos pueden ser corroborados, con ciertas limitaciones, a partir de medidas actinométricas. Por ejemplo, si se mide el grado de degradación de una sustancia absorbente

en el reactor con y sin los reflectores. La relación entre un grado de degradación y otro debería estar correlacionado con la relación entre el número de fotones que por simulación se ha obtenido que entran en el reactor cuando hay reflectores y los que entrarían suponiendo una reflectividad cero en estas simulaciones. La proporción será diferente si se supone reflexión especular o difusa y, por tanto, las medidas actinométricas podrían ayudar a decidir por ejemplo "cómo se refleja la radiación en las paredes".

A título de ejemplo, la Figura 6 muestra cómo se distribuye la radiación en unos colectores cilíndrico parabólicos. Estos reactores aprovechan la radiación solar, parte de la cual incide de forma directa sobre los colectores (de forma diferente según la hora, el día y la localización geográfica del reactor) y otra parte lo hace de forma difusa. Ambas fracciones de radiación se aprovechan de manera distinta y el método estocástico permite obtener estos grados de aprovechamiento.



Figura 6. En el caso (a) se muestra cómo incide la radiación directa en un CPC para una situación particular de la posición del sol (casi toda la radiación es aprovechada pero la distribución de radiación es "mala"). En el caso (b) hay muchas más pérdidas de radiación, pero la radiación se distribuye bastante uniformemente en las paredes.

3. MODELOS DE ABSORCIÓN

Los modelos de absorción tienen por objetivo determinar qué fracción de los fotones que penetran en un reactor son absorbidos por el catalizador y además, cómo se distribuye esta radiación absorbida a lo largo del reactor. El método de Monte Carlo sigue siendo aplicable. No obstante, hay que tener en cuenta, como se verá, que la cantidad de parámetros a considerar es mayor que en el caso de los modelos de emisión. Se abordará el caso más habitual (y complicado) en fotocatálisis, que es el de los sistemas heterogéneos con partículas en suspensión.

Los puntos más importantes del razonamiento estocástico son los siguientes:

i) Al atravesar una determinada distancia a través de la suspensión un fotón cualquiera puede:

- a) ser absorbido por el medio líquido de la suspensión
- b) ser "dispersado" por las partículas de catalizador
- c) ser absorbido por las partículas del catalizador

ii) El método estocástico debe permitir también obtener la distribución de fotones absorbidos a lo largo del reactor.

El problema de partida se basa en disponer de un modelo que describa cómo están dispuestas las partículas de catalizador en un reactor cualquiera. Para simplificar la discusión que sigue, se supone un reactor de paredes planas y anchura infinita en el que incide luz monocromática perpendicularmente. Se supondrá que las partículas están distribuidas con un desorden máximo. Esto lleva a un modelo de "celdas", ya establecido por Yokota, según el cual un sistema de partículas puede descomponerse en elementos de volumen (celdas) tales que cada celda contiene una partícula (ver Figura 7).



Figura 7. El sistema de partículas puede descomponerse en una serie de celdas con una longitud de arista h, conteniendo, cada una de ellas, una sola partícula.

Puede deducirse fácilmente que la longitud de la arista de esta celda viene dada por la ecuación (2), donde D es el diámetro de partícula (para simplificar se suponen partículas monodispersas y esféricas), ρ_s es la densidad del catalizador en suspensión y c_p es la concentración de catalizador. Como es lógico, a medida que la concentración aumenta, el volumen de celda disminuye.

$$h = \left(\frac{\pi \rho_s}{6c_p}\right)^{1/3} D$$
 (2)

Se supondrá que un fotón incide perpendicularmente sobre esta celda y se calculará la probabilidad de que el fotón "se encuentre" con la partícula. Si se obvia la naturaleza ondulatoria de la luz y se desprecia la absorción de radiación por el medio líquido, la probabilidad de interacción vendrá dada por el cociente entre la sección de la partícula y la sección de la celda:

$$P'_{x} = \frac{\pi D^2}{4h^2}$$
(3)

Esta fórmula se puede corregir introduciendo un factor adicional $Q_e(\lambda)$ que tenga en cuenta la naturaleza ondulatoria de la luz y que suministre realmente el valor de la probabilidad de interacción entre el fotón y la partícula. Entonces, se define $P_x(\lambda)$ como la "verdadera" probabilidad de interacción:

$$P_{x}(\lambda) = P'_{x}Q_{e}(\lambda)$$
(4)

Para la computación posterior conviene preguntarse cuál será la distancia que un fotón puede recorrer a través de la suspensión sin interaccionar con ninguna partícula con una probabilidad de 0,5 (considerando que el medio líquido no absorbe radiación). La respuesta se obtiene fácilmente considerando que la probabilidad (P_{λ}) de que un fotón pase a través de " n_h " celdas sin interaccionar viene dada por la ecuación (5) y, si se supone $P_{\lambda}=0,5$, se obtiene la ecuación (6).

$$P_{\lambda} = (1 - P_x(\lambda))^{nh}$$
(5)

$$n_{h} = \ln(0,5) / \ln(1 - P_{x}(\lambda)) \tag{6}$$

La distancia media recorrida por el fotón sin interaccionar, d_h , será entonces sencillamente:

 $\mathbf{d}_{\mathbf{h}} = \mathbf{n}_{\mathbf{h}} \mathbf{h} \tag{7}$

El problema de la probabilidad de absorción y modo de dispersión de los fotones que interactúan con las partículas es complejo, ya que la interacción depende fuertemente de la forma de las partículas y de su tamaño con respecto la longitud de onda de la radiación incidente. De hecho sólo hay expresiones físicamente rigurosas en unos pocos casos: partículas perfectamente esféricas mucho más pequeñas que la longitud de onda (dispersión de Rayleigh), partículas perfectamente esféricas de tamaño comparable al de la longitud de onda (dispersión de Mie) o bien partículas mucho mayores que la longitud de onda (para las cuales puede aplicarse la óptica geométrica clásica) (ver Capítulo 5). Además, para aplicar estas ecuaciones es preciso disponer de parámetros ópticos (básicamente las componentes real y compleja del índice de refracción), que difícilmente se encuentran en la bibliografía. Existe un segundo método basado en la evaluación de las probabilidades de absorción y dispersión, y del modo de dispersión a partir de medidas espectrofotométricas de absorbancia, reflectividad y sedimentación, en función de la posición de las cubetas y de la concentración de partículas. Con estos métodos, pueden obtenerse estimaciones razonables de Pabs (probabilidad de que un fotón incidente sobre una partícula sea absorbido por ésta) y de $P_{dis} = 1 - P_{abs}$ (probabilidad de que un fotón incidente sobre una partícula sea desviado de su trayectoria por ésta). Las mediciones deben realizarse con suspensiones que contengan diferentes concentraciones de partículas de catalizador, cuidando que el tamaño de partícula sea invariable con la concentración. Deben evitarse los fenómenos de coagulación, que hacen depender el tamaño de las partículas de la concentración de catalizador de manera más o menos fuerte según el pH de trabajo.

Tomando como razonables los parámetros de probabilidad mencionados y habiendo estimado el modo en que los fotones se dispersan (modo que debe ser expresado también en forma de función de distribución de probabilidades, p. ej., probabilidad de dispersión hacia atrás de 0,2 y probabilidad de dispersión hacia adelante de 0,8), puede plantearse un algoritmo de resolución del problema como el que se muestra en la Figura 8.



Figura 8. Algoritmo de cálculo utilizable en los modelos de absorción.

Como puede observarse, el método resuelve secuencialmente una serie de pequeñas cuestiones, que una vez integradas en un todo permitirán obtener una respuesta numérica a un problema complejo.

4. ECUACIÓN CINÉTICA

Llegados a este punto, hay que introducir los datos obtenidos anteriormente en una expresión cinética. Se sigue aprovechando el modelo de celdas utilizado anteriormente, modelo que se complementa con las siguientes suposiciones:

- 1- La reacción está controlada por la etapa de radiación (así debe ser ya que siempre se puede disponer de un reactor lo suficientemente profundo como para que existan partículas mal iluminadas donde ésta sea la etapa controlante).
- 2- No existen reacciones oscuras. Se considera que la velocidad de recombinación huecoelectrón es tan elevada que cuando una partícula pase de una zona "iluminada" a una "oscura" la concentración de cargas activadas se hace instantáneamente nula.

- 3- La velocidad extensiva total es la suma de las velocidades de reacción extensivas en cada celda.
- 4- El modelo de reactor es de tipo tanque agitado, es decir, la concentración de especies en cualquier punto del reactor es la misma.

En estas condiciones, en cualquier celda (i,j) (ver Figura 7), se cumple la ecuación (8); (i,j) son las coordenadas de una celda, k es una constante que idealmente dependerá únicamente de la reacción considerada y f(c) es una función de la concentración de los reactivos que, por hipótesis de modelo de mezcla perfecta, será independiente de la posición considerada. F(i,j) es el flujo fotónico absorbido por la partícula en la posición (i,j) y β un parámetro comprendido entre 0 y 1 que será más grande cuanta menos radiación absorba la partícula considerada. Este parámetro surge de considerar que, si una partícula está muy iluminada, la etapa limitante de la reacción no será la luminosa y, por más radiación que absorba, la velocidad de reacción será la misma. Para una cantidad de radiación absorbida muy baja, la etapa controlante de la reacción deberá ser la luminosa y el coeficiente β deberá ser la unidad. Estos límites en el coeficiente β han sido corroborados experimentalmente por diversos autores.

$$R(i,j) = k f(c) F^{p}(i,j)$$
(8)

Por simetría, a una determinada profundidad del reactor, las velocidades extensivas de reacción en cada celda son las mismas. Supóngase que el reactor presenta una superficie $S_f y$ que en él penetra una densidad de flujo fotónico F_f (eins cm⁻² s⁻¹). El modelo de absorción presentado en el apartado anterior permite conocer la fracción de fotones f(i) que ha sido absorbido en una capa "i" de partículas. Suponiendo que β es constante, se llega a la ecuación (9), donde n_{pc} es el número de partículas que existen en una capa.

$$R(i,j) = k f(c) \left[F_f S_f f(i)/n_{pc}\right]^{p}$$
(9)

Por simetría, todas las capas contienen el mismo número de partículas, dado por la ecuación (10).

$$n_{pc} = S_f / h^2 \tag{10}$$

Para una capa "i" y para todo el sistema se cumplen las ecuaciones (11) y (12), respectivamente.

$$R(i) = k f(c) n_{pc} [F_f S_f f(i)/n_{pc}]^{\beta} = k f(c) n_{pc}^{(1-\beta)} [F_f S_f f(i)]^{\beta}$$
(11)

$$R = k f(c) n_{pc}{}^{(1-\beta)} F^{\beta}{}_{f} S^{\beta}{}_{f} \Sigma_{i} f^{\beta}(i)$$
(12)

En resumen, se ha obtenido una ecuación que expresa la influencia de la radiación sobre la cinética de reacción en forma de un producto de términos, dependientes de la fuente de radiación, la geometría del reactor y las características ópticas de la suspensión. Conociendo todos estos factores, es posible obtener k y f(c) para un sistema cualquiera, por ejemplo, un reactor a escala de laboratorio. También es posible evaluar teóricamente el factor $(n_{pc}^{(1-\beta)}F^{\beta}{}_{f}S^{\beta}{}_{f}\Sigma_{i}f^{\beta}(i))$ para otro sistema cualquiera, por ejemplo, un reactor a escala industrial. De esa forma, a partir de los datos cinéticos de laboratorio y los teóricos de radiación, es posible evaluar la velocidad de reacción para este segundo sistema.

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. O.M. Alfano, R.L. Romero y A.E. Cassano, Chem. Eng. Sci., 41, 1137-1153 (1986).
- [2]. O.M. Alfano, M.I. Cabrera y A.E. Cassano, J. Catal., 172(2), 370-379 (1997).
- [3]. V. Augugliaro, L. Palmisano y M. Schiavello, AIChE Journal, 37(7), 1096-1100, (1991).
- [4]. R.J. Brandi, O.M. Alfano y A.E. Cassano, J. Adv. Oxid. Technol., 3(3), 213-219 (1998).
- [5]. R.J. Brandi, O.M. Alfano y A.E. Cassano, Chem. Eng. Sci., 54(13-14), 2817-2827 (1999).
- [6]. M.I. Cabrera, O.M. Alfano y A.E. Cassano, J. Phys. Chem., 100(51), 20043-20050 (1996).
- [7]. A.E. Cassano, A.E. Martín, R.J. Brandi y O.M. Alfano, Ind. Eng. Chem. Res., 34, 2155-2201 (1995).
- [8]. D. Curcó, S. Malato, J. Blanco, J. Giménez. y P. Marco, *Solar Energy*, **56(5)**, 387-400 (1996).
- [9]. J. Giménez, D. Curcó y P. Marco, Wat. Sci. Tech., 35(4), 207-213 (1997).
- [10]. J. Giménez, D. Curcó y M.A. Queral, Catalysis Today, 54, 229-243 (1999).
- [11]. H.L. Griffith y J.W. Halloran, J. Appl. Phys., 81(6), 2536-2546 (1997).
- [12]. Landolt-Börnstein, "Numerical Data and Functional Realtionships in Science and Technology", 17, 431, New Series, ed. O. Madelung, "Semiconductors", ed. O. Madellung, M. Schulz y H. Weiss, Subvol. g, "Physics of Non-Tethraedrally Bonded Binary Compounds III", ed. O. J.B. Goodenoug, A. Hammet, G. Huber, F. Mulliger, M. Leiss, S.K. Ramasesha y H. Werheit, Springer-Verlag, Berlin (1984).
- [13]. M.N. Özisik, "Radiative Transfer and Interaction with conduction and Convection", (cap. 2), Webel & Peck, NewYork (1973).
- [14]. J.L. Pankove, "Optical Processes in Semiconductors", cap. 4, Dover Publications Inc., New York (1971).
- [15]. R.L. Romero, O.M. Alfano y A.E. Cassano, J. Adv. Oxid. Technol., 4(1), 27-34 (1999).
- [16]. M. Schiavello, V. Augugliaro, V. Loddo, M.J. Lopez-Munoz y L. Palmisano, Res. Chem. Intermed., 25(2), 213-227 (1999).
- [17]. R. Siegel y J. Howell, "Thermal Radiation Heat Transfer", 3rd ed., Hemisphere, Bristol, PA (1992).
- [18]. L. Sun y J.R. Bolton, J. Phys Chem., 100, 4127-4134 (1996).
- [19]. H.C. Van de Hulst, "Light Scattering by Small Particles", Sec. 2.6, J. Wiley, New. York (1957).
- [20]. T. Yokota, Y. Takahata, H. Nanjo y K. Takahashi, J. Chem. Eng. Japan, 22(5), 537 (1989).
- [21]. P.L. Yue, "Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air", 495-510, ed. D. Ollis and H. Al-Ekabi, Elsevier Science Publishers, Amsterdam (1993).