

---

---

**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL**  
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA



---

---

*Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral  
para la obtención del grado académico de:*

**DOCTOR EN TECNOLOGÍA QUÍMICA**

*Título de la Tesis:*

**MODELADO DE UN REACTOR FOTOCATALÍTICO PARA LA  
ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES DEL AIRE**

*Autor:*

**ING. CLAUDIO PASSALÍA**

*Institución donde se realizó:*

**Instituto de Desarrollo Tecnológico para la  
Industria Química, INTEC (CONICET – UNL)**

*Director:*

**Dr. Rodolfo J. Brandi**

*Codirector:*

**Dr. Orlando M. Alfano**

*Miembros del Jurado:*

**Ing. Laura M. Cornaglia**

**Dr. Roberto J. Candal**

**Ing. Osvaldo M. Martínez**

*Santa Fe, Abril de 2010*





*A mi esposa Erica*

*A mi abuela María Rosa*

*A mis familiares y amigos*

## **AGRADECIMIENTOS**

Quiero darle gracias por estar a todas aquellas personas y entidades que colaboraron en el desarrollo y concreción de esta Tesis.

A mis directores, el Dr. Rodolfo J. Brandi y el Dr. Orlando M. Alfano por su orientación en los aspectos científicos y en la planificación del trabajo.

A los miembros del Jurado por haberse prestado con disposición a participar en la evaluación de la presente Tesis.

Al Ing. Gerardo Rintoul y al Sr. Antonio Negro por su participación y predisposición en el trabajo de laboratorio.

A mis compañeros de oficina y laboratorio por permitirme acercarme a ellos más allá de la relación laboral: Cristina Zalazar, María Sol Herrero, María Lucila Satuf y Gustavo Imoberdorf.

Al CONICET, la Universidad Nacional del Litoral y la Agencia de Promoción Científica y Tecnológica por el apoyo financiero recibido.

Por último, y especialmente, a mi esposa Erica, sin cuyo sacrificio y apoyo me hubiera resultado difícil llegar hasta aquí.



## RESUMEN

La contaminación de ambientes cerrados representa un problema de magnitud para la salud humana, debido en gran medida a que la mayor parte de nuestro tiempo desarrollamos actividades en este tipo de ambientes. La necesidad de minimizar la exposición a este tipo de polución –caracterizado en general por las bajas concentraciones de contaminantes–, ha llevado al estudio de diversos procesos avanzados de oxidación, entre los cuales la fotocatalisis heterogénea ha probado ser eficiente en la eliminación de muchos compuestos.

En la presente tesis doctoral se realizó el diseño, montaje y modelado de un reactor fotocatalítico para la degradación de contaminantes del aire. Entre una gran variedad de contaminantes típicos de ambientes confinados, se eligió el formaldehído. Éste es uno de los compuestos que se encuentran más habitualmente, ya que es de gran uso a escala industrial y se encuentra presente en muchos productos domésticos y materiales de construcción; su presencia puede provocar efectos adversos aun en muy bajas concentraciones y fue declarado cancerígeno en 2004 por la OMS.

En una primera etapa de trabajo se estudió la cinética del proceso de degradación fotocatalítica de formaldehído en un reactor de geometría sencilla, en el

que se empleó como material fotocatalítico al dióxido de titanio inmovilizado sobre placas de acero inoxidable.

El punto de partida para este modelado cinético fue un esquema de reacción basado en material publicado, con el cual se obtuvo una expresión analítica para la velocidad de reacción en función de la concentración de formaldehído, la humedad relativa y el nivel de radiación. Para poder determinar los parámetros cinéticos de esta expresión se realizaron ensayos experimentales en un reactor de placa plana, construido de acrílico.

La radiación fue provista por dos conjuntos de lámparas de luz negra a cada lado del reactor. Se obtuvo una serie de corridas experimentales en las que se variaron la concentración de formaldehído a la entrada del reactor, la humedad relativa y el nivel de radiación. La expresión resultante de la combinación del balance de materia para el reactor junto a la expresión analítica de la velocidad de reacción, fue resuelta mediante un algoritmo de optimización no lineal; de este modo se estimaron los parámetros cinéticos.

En la segunda etapa, los datos obtenidos en el reactor de placa plana fueron utilizados para el modelado de un reactor de pared corrugada.

Experimentalmente, el reactor de pared corrugada está conformado por un marco, en cuyo interior se colocó una placa plegada de acero inoxidable recubierta con  $\text{TiO}_2$ . El aire conteniendo el formaldehído circula en forma sucesiva por los canales triangulares que conforman la placa plegada con las ventanas del reactor.



El modelado completo de este reactor incluyó, por un lado, el cálculo del campo de radiación incidente mediante el método de trazado de rayos y el modelo de emisión superficial de lámparas. Por otro lado, la resolución del intercambio radiativo entre las paredes que conforman los canales triangulares. Finalmente, todo esto fue incorporado a un paquete comercial de fluidodinámica computacional (Fluent®) en donde se obtuvo la solución numérica de los campos de velocidades y concentraciones.

A partir del análisis de los resultados alcanzados, se comprueba la factibilidad de la eliminación en forma eficiente del formaldehído gaseoso en el reactor estudiado. El modelo riguroso del reactor mediante las herramientas utilizadas mostró ser ajustado y capaz de predecir el comportamiento en pos de la simulación y optimización de reactores fotocatalíticos aplicados a la eliminación de contaminantes del aire.

## INDICE GENERAL

<b>INTRODUCCION</b>	<b>1</b>
<b>1.1 La polución ambiental.</b>	<b>2</b>
<b>1.2 La contaminación de ambientes interiores.</b>	<b>4</b>
<b>1.3 Tecnologías de control y descontaminación.</b>	<b>5</b>
1.3.1 Procesos fotoquímicos. Fotocatálisis heterogénea.	7
<b>1.4 El formaldehído como contaminante del aire.</b>	<b>9</b>
1.4.1 Generalidades y características del compuesto	10
1.4.2 Usos y aplicaciones	11
1.4.3 Implicancias ambientales del formaldehído gaseoso	13
1.4.4 Efectos sobre la salud humana	14
<b>1.5 Eliminación fotocatalítica de formaldehído en fase gas.</b>	<b>15</b>
<b>1.6 Objetivos y Metodología</b>	<b>18</b>

<b>REACTORES FOTOCATALÍTICOS: APLICACIÓN EN FASE GAS</b>	<b>19</b>
<b>2.1 Aspectos del diseño de fotorreactores</b>	<b>22</b>
2.1.1 Características del fotocatalizador	23
2.1.2 Fuente de radiación	27
2.1.3 Escala de la aplicación	29
2.1.4 Configuración del reactor fotocatalítico	30
<b>2.2 Etapas en el modelado de reactores fotocatalíticos.</b>	<b>31</b>
<b>2.3 Tipos de reactores fotocatalíticos</b>	<b>32</b>
2.3.1 Reactor fotocatalítico de placa plana	33
2.3.2 Reactor fotocatalítico monolítico	34
2.3.3 Reactor fotocatalítico anular	35
2.3.4 Reactor fotocatalítico de lecho fluidizado	36
2.3.5 Reactor de fibra óptica	37
2.3.6 Reactor de mallas	38
2.3.7 Reactor fotocatalítico corrugado	39
<b>2.4 CFD aplicada a reactores fotocatalíticos</b>	<b>40</b>
<b>MATERIALES Y METODOS</b>	<b>42</b>
<b>3.1 Reactor de placa plana: Dispositivo experimental para el estudio cinético.</b>	<b>43</b>
3.1.1 Descripción del reactor	44
3.1.2 Sistema emisor de radiación.	45
3.1.3 Sistema de circulación de la corriente gaseosa.	46
3.1.4 Generación de formaldehído gaseoso	47
<b>3.2 Inmovilización del catalizador.</b>	<b>50</b>
<b>3.3 Determinación de formaldehído en aire</b>	<b>58</b>
<b>3.4 Ensayos experimentales.</b>	<b>60</b>

<b>3.5 Reactor de pared corrugada.</b>	<b>62</b>
3.5.1 Descripción del reactor	62
3.5.2 Prueba fluidodinámica.	63
3.5.3 Materiales y métodos.	65
<b>ESTUDIO CINETICO: REACTOR DE PLACA PLANA</b>	<b>66</b>
<b>4.1 Configuración del reactor de placa plana.</b>	<b>67</b>
<b>4.2 Teoría</b>	<b>68</b>
4.2.1 Velocidad de reacción	68
4.2.2 Balance de materia	74
4.2.3 Modelo del campo de radiación	78
<b>4.3 Análisis de Resultados</b>	<b>88</b>
4.3.1 Determinación del régimen de control cinético	88
4.3.2 Corridas experimentales	89
4.3.3 Determinación de parámetros cinéticos	91
4.3.4 Discusión	95
<b>CAMBIO DE ESCALA: REACTOR CORRUGADO</b>	<b>98</b>
<b>5.1 Descripción del reactor</b>	<b>99</b>
<b>5.2 Consideraciones generales sobre CFD</b>	<b>101</b>
5.2.1 Ecuaciones de gobierno	104
<b>5.3 Modelado de la transferencia de radiación</b>	<b>106</b>
5.3.1 Intercambio de radiación entre superficies. Factores de visión	106
5.3.2 Factor de visión para el reactor de pared catalítica corrugada	114
<b>5.4 Resultados computacionales</b>	<b>123</b>
5.4.1 Desarrollo de geometría y malla en GAMBIT	123
5.4.2 Solución numérica en FLUENT.	126

<b>5.5 Comparación entre resultados experimentales y modelo</b>	<b>141</b>
<b>CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS</b>	<b>144</b>
<b>NOMENCLATURA</b>	<b>149</b>
<b>APENDICES</b>	<b>153</b>
<b>Apéndice 1: Desarrollo de la expresión cinética</b>	<b>154</b>
<b>Apéndice 2: Validación experimental modelo de emisión de lámpara</b>	<b>160</b>
<b>Apéndice 3: Cálculo de factores de visión.</b>	<b>165</b>
<b>Apéndice 4: Reportes de FLUENT (Fluent Summary)</b>	<b>169</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>179</b>

## Índice de tablas

Tabla 1-1. Propiedades del formaldehído _____	11
Tabla 1-2. Efectos del formaldehído sobre la salud humana _____	15
Tabla 4-1. Dimensiones del reactor y condiciones de operación _____	89
Tabla 4-2. Resumen de corridas experimentales _____	90
Tabla 4-3. Parámetros cinéticos obtenidos _____	94
Tabla 5-1. Comparación modelo-experimento. Reactor corrugado. _____	142
Tabla A2-1. Comparación experimental modelo de lámpara y radiómetro _____	163

## Índice de Figuras

Figura 2-1. Fenómenos fotoinducidos sobre una partícula de $\text{TiO}_2$ _____	24
Figura 2-2. Espectro de radiación solar _____	28
Figura 2-3. Reactor de placa plana _____	33
Figura 2-4. Reactor monolítico (Raupp et al. 2001) _____	34
Figura 2-5. Reactor multianular (Imoberdorf et al. 2007). _____	35
Figura 2-6. Reactor de lecho fluidizado (Dibble y Raupp, 1992) _____	36
Figura 2-7. Reactor de fibra óptica (Choi et al. 2001) _____	37
Figura 2-8. Reactor de mallas (Esterkin et al. 2005) _____	38
Figura 2-9. Reactor fotocatalítico corrugado (Zhang et al. 2004) _____	39
Figura 2-10. Reactor multifásico empleado por Pareek et al. (2003) _____	40
Figura 3-1. Esquema del dispositivo experimental: reactor de placa plana _____	44
Figura 3-2. Esquema del generador de HCHO en línea. _____	48
Figura 3-3. Método de inmovilización del catalizador por “dip-coating” _____	51
Figura 3-4. Reflectancia difusa de los recubrimientos _____	53
Figura 3-5. Fotografías de placas recubiertas. _____	54
Figura 3-6. Cubeta para la fijación del catalizador _____	56
Figura 3-7. Técnica de dip-coating por vaciado de cubeta _____	57

Figura 3-8. Resultados de una corrida típica _____	61
Figura 3-9. Montaje del reactor corrugado _____	62
Figura 3-10. Secuencia fotográfica de la prueba fluidodinámica _____	64
Figura 4-1. Esquema detallado del reactor de placa plana _____	68
Figura 4-2. Concentraciones de HCHO y HCOOH (Shiraishi et al., 2005) _____	72
Figura 4-3. Sistema coordinado para el balance de materia (reactor de placa plana) _____	74
Figura 4-4. Emisión superficial de lámpara _____	81
Figura 4-5. Ley del coseno de Lambert _____	81
Figura 4-6. Sistema coordinado y ángulos límite _____	83
Figura 4-7. Propiedades espectrales del film, la ventana y la lámpara. _____	86
Figura 4-8. Flujo neto de radiación incidente sobre la placa. _____	93
Figura 4-9. Velocidad global de reacción en función de la concentración de entrada de HCHO. _	96
Figura 4-10. Validación del modelo para concentraciones de salida de HCHO _____	97
Figura 5-1. Esquema del dispositivo experimental: reactor corrugado _____	100
Figura 5-2. Esquema del reactor corrugado _____	101
Figura 5-3. Fenómenos de intercambio radiativo _____	105
Figura 5-4. Balance de radiación para una pared semi-transparente _____	107
Figura 5-5. Transmitancia y reflectancia difusa _____	108
Figura 5-6. Balance de flujo para la ecuación (5.5) _____	108
Figura 5-7. Intercambio de radiación difusa entre dos diferenciales de área _____	111
Figura 5-8. Esquema del intercambio radiativo en un canal triangular _____	115
Figura 5-9. Flujo “emitido” desde la ventana del reactor (3D) _____	119
Figura 5-10. Flujo “emitido” desde la ventana del reactor (2D) _____	120
Figura 5-11. Propiedades espectrales para el cálculo de factores de visión _____	121
Figura 5-12. Flujo incidente relativo sobre una de las placas catalíticas _____	122
Figura 5-13. LSRPA en una de las paredes catalíticas _____	123
Figura 5-14. Geometría del reactor corrugado (GAMBIT) _____	124
Figura 5-15. Vista lateral del volumen mallado _____	125
Figura 5-16. Detalle del mallado en la entrada al reactor _____	126
Figura 5-17. Esquema de solución segregado de Fluent _____	127
Figura 5-18. Residuos escalados _____	129



Figura 5-19. Distribución espacial de la velocidad en tres secciones de los canales _____	132
Figura 5-20. Distribución de velocidades en el plano central del reactor _____	133
Figura 5-21. Vectores de velocidad para dos canales del reactor. _____	133
Figura 5-22. Monitor de velocidad media ( $\text{m s}^{-1}$ ) _____	134
Figura 5-23. Monitor de caudal a la salida ( $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ ) _____	135
Figura 5-24. Radiación absorbida en la placa corrugada ( $\text{Einstein cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) _____	137
Figura 5-25. Monitores de fracción másica de HCHO _____	139
Figura 5-26. Perfiles de concentración de HCHO en el reactor corrugado _____	141
Figura A2-1. Distribución espectral de sensibilidad del radiómetro _____	161
Figura A3-1. Geometría para el cálculo del factor de visión _____	165
Figura A3-2. Algoritmo de cálculo para el flujo incidente y el flujo absorbido _____	167

## ***INTRODUCCION***

---

---

## **1.1 La polución ambiental.**

El pasado siglo XX se caracterizó, entre otras cosas, por un acelerado crecimiento y desarrollo de la técnica, la industria y la población humana. El crecimiento económico de las sociedades vino acompañado por efectos no deseados, entre los cuales uno de los más importantes es el deterioro de la calidad ambiental. Los recursos naturales se vieron afectados en dos modos: cuantitativa y cualitativamente. Lo primero se explica por una demanda de estos recursos superior a su tasa de renovación, provocando la disminución de sus reservas; lo segundo, en vistas de la utilización del ambiente como sumidero de los desechos de procesos antrópicos de todo orden, que produjeron la contaminación de cursos de agua, suelos, mares, y, en forma manifiesta, de la atmósfera.

Los problemas que afectan esta porción gaseosa del planeta, de crucial papel como posibilitadora de vida, son muchos y de variada índole; los distintos tipos de contaminación física y química se han traducido en problemas concretos como el aumento de enfermedades respiratorias, la lluvia ácida, el smog, el cambio climático y el agujero de la capa de ozono.

La actividad humana es responsable en gran medida del deterioro de las condiciones de la atmósfera terrestre. Esto puede notarse tanto a niveles locales y regionales (contaminación local, lluvia ácida) como globales (efecto invernadero, disminución de la capa de ozono, alteración del clima). En conjunto, estas alteraciones afectan a la salud humana, pero también la vida animal y vegetal, produce deterioro en materiales y conduce a pérdidas económicas, y, todavía, se desconocen los posibles efectos drásticos de los cambios globales climáticos.

La presencia de contaminantes en el aire es un factor que ha llevado desde hace ya algunas décadas a una creciente preocupación tanto por parte de la comunidad científica como de la opinión pública en general, debido fundamentalmente a la clara disminución de la calidad de vida asociados. Ha de notarse, sin embargo, que el interés y la preocupación relacionada con la contaminación de ambientes interiores, data de tiempos mucho más recientes (Jones, 1999; Viegi et al., 2004) lo que puede explicarse por una naturaleza menos evidente de este tipo de contaminación si se la compara con la de ambientes no confinados, frecuentemente asociada a la emisión de material particulado fácilmente detectable a simple vista.

## **1.2 La contaminación de ambientes interiores.**

La preocupación actual por la conservación y ahorro de energía ha hecho que las casas y edificios modernos sean construidos con mejor aislamiento que en el pasado, lo que trae aparejado una baja tasa de renovación del aire en estos espacios cerrados. Si a esto sumamos que hay un uso creciente de materiales sintéticos para la construcción, el resultado es un ambiente en el que numerosos compuestos indeseados puedan presentarse con concentraciones perjudiciales para la salud.

Entre los distintos materiales que pueden aportar cantidades significativas de contaminantes al aire se pueden mencionar los amoblamientos de madera prensada, las maderas aromáticas como el cedro y el pino, los materiales de terminación y tratamiento de superficies de madera, los alfombrados.

Cuando se habla de contaminación de ambientes interiores, se debe tener en cuenta que está relacionada no solo a la presencia de sustancias gaseosas tóxicas, sino también de partículas y microorganismos. Este tipo de contaminación representa un gran riesgo para la salud pública debido a la confluencia de dos factores: *i)* los elevados tiempos de exposición a una gran variedad de agentes nocivos y *ii)* la dificultad en la detección temprana de los problemas relacionados a la mala calidad de aire en estos ambientes confinados (Bruce et al. 2000).

La mayoría de las personas, por lo menos en las sociedades desarrolladas, pasa la mayor parte de su tiempo –que ronda el 90%– en ambientes interiores tanto laborales como domésticos, aunque también en centros comerciales y vehículos. En sociedades menos desarrolladas, la situación dista de ser mejor, ya que muchas familias dependen

para su subsistencia de la quema de carbón y biomasa en lugares cerrados y generalmente mal ventilados.

Por otra parte, es muy usual que las concentraciones de ciertos contaminantes sean varias veces superiores en lugares cerrados que al aire libre. Esta situación se da por la liberación de los contaminantes por los materiales y sustancias de los que forman parte hacia sus alrededores, lo que se suma a la baja tasa de renovación del aire en edificios modernos.

La contaminación de ambientes interiores descrita pone en evidencia la necesidad de dirigir esfuerzos tendientes al conocimiento de la naturaleza del fenómeno, así como al continuo desarrollo de tecnologías para su control y disminución.

### **1.3 Tecnologías de control y descontaminación.**

Las tecnologías convencionales para la eliminación de contaminantes de efluentes gaseosos presentan grandes desventajas cuando se trata de ambientes interiores, debido fundamentalmente a las bajas concentraciones presentes. Asimismo, en muchos de estos procesos convencionales como la filtración o la adsorción, los compuestos indeseados no son destruidos, sino simplemente transferidos a otra fase, lo que requiere a su vez algún proceso de tratamiento o disposición final.

En la búsqueda de superar o mitigar algunos de estos problemas es que se han ido desarrollando tecnologías de descontaminación con el objetivo de minimizar la emisión neta de contaminantes a la atmósfera. Entre estas tecnologías, los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO's) aparecen como una alternativa de particular interés, que viene siendo estudiada intensa y crecientemente desde hace unos 30 años, dado que tienen el potencial de la completa mineralización de un gran rango y tipo de compuestos contaminantes, generando sustancias inocuas como dióxido de carbono y agua.

La mayoría de los PAO's se basan en la generación de especies activadas de alta reactividad y corto tiempo de vida con un alto potencial oxidante, como es el caso de los radicales hidroxilo ( $\text{HO}^\bullet$ ), los cuales tienden a reaccionar rápida y no selectivamente con una amplia gama de compuestos orgánicos. La otra característica distintiva de éste tipo de tecnología es la utilización de radiación de baja longitud de onda (UV cercana) como forma de energía capaz de activar la reacción deseada.

El valor medioambiental de estas tecnologías avanzadas de oxidación –que pueden utilizarse ya sea en fase líquida como gaseosa– reside en las múltiples ventajas del proceso, entre las cuales se destacan: que permiten la transformación química del contaminante (con grandes posibilidades de mineralización completa); que son muy útiles para tratar contaminantes refractarios, incapaces de ser degradados por medios convencionales, como los biológicos; pueden aplicarse a corrientes con bajas concentraciones de contaminante; que la formación de subproductos de reacción es mínima; y que pueden utilizarse acoplados a otros tipos de tratamientos, así como a servicios de refrigeración.

Las tecnologías avanzadas de oxidación pueden clasificarse en procesos fotoquímicos y no-fotoquímicos; entre los primeros, algunas posibilidades son: la oxidación en agua sub y supercrítica, la fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío, las combinaciones UV/peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) y UV/ozono ( $O_3$ ), los procesos Foto-Fenton y relacionados y la Fotocatálisis Heterogénea.

### 1.3.1 Procesos fotoquímicos. Fotocatálisis heterogénea.

La remoción de compuestos orgánicos volátiles (VOCs, por su sigla en inglés) en fase gaseosa por medio de oxidación fotocatalítica ha tenido un énfasis creciente durante la última década (Zhang et al. 2001), fundamentalmente para su aplicación en ambientes cerrados, tanto laborales como domésticos; los compuestos estudiados han sido muchísimos y de muy diversa naturaleza.

La fotocatalisis heterogénea nació con el descubrimiento de la reducción foto-inducida de agua sobre electrodos de dióxido de titanio por Fujishima et al. (1969) y Fujishima y Honda (1972). Otro trabajo precursor en la materia fue el de Formenti et al. (1971), en el que se estudia la oxidación parcial de parafinas. Las aplicaciones ambientales de la fotocatalisis han sido estudiadas con creciente interés desde mediados de la década del setenta, tanto en fase líquida como gaseosa.

El proceso de fotocatalisis heterogénea en fase gaseosa resulta de la combinación de radiación UV con un fotocatalizador sólido; vale decir, un compuesto indeseado es degradado en presencia de un agente oxidante (como el oxígeno del aire) y un fotocatalizador sólido activado por una fuente de luz UV natural o artificial. Los



ambientes susceptibles de ser tratados con estas tecnologías corresponden tanto a espacios industriales como residenciales, en los que se presentan concentraciones significativas de, por ejemplo, VOCs. La factibilidad del proceso ha sido probada con numerosos y diversos agentes contaminantes en fase gas, incluyendo alcoholes, cetonas, compuestos aromáticos, sustancias nitrogenadas e hidrocarburos halogenados. Las aplicaciones potenciales se relacionan fundamentalmente con la descontaminación de ambientes interiores (oficinas, residencias e instalaciones industriales en general), desinfección, eliminación de olores, desarrollo de materiales autolimpiantes, etc.

El fotocatalizador –elemento clave del proceso– es un sólido semiconductor de banda ancha capaz de absorber en forma directa o indirecta radiación de una determinada longitud de onda provocando la formación de portadores de carga en su interior, los que a su vez pueden migrar hacia la superficie y participar de reacciones de óxido-reducción con especies adsorbidas sobre la partícula, iniciándose de este modo la degradación de sustancias orgánicas a nivel molecular. Entre los fotocatalizadores más investigados se encuentra el dióxido de Titanio ( $\text{TiO}_2$ ), aunque existen otros con similares características ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{SiO}_2$ , algunos óxidos de hierro y combinaciones entre ellos); esto se explica, en parte, por las características del  $\text{TiO}_2$  que le confieren cierta ventaja sobre el resto: presenta una elevada estabilidad química y biológica, permite trabajar en un rango amplio de pH, es estable frente a la foto-corrosión y la corrosión química, presenta una elevada eficiencia y su costo no es elevado.

El dióxido de titanio es el fotocatalizador más utilizado, debido en buena medida a que es un material altamente estable desde el punto de vista químico, no tóxico,

resistente a la corrosión y de relativo bajo costo. El dióxido de titanio es un semiconductor de banda ancha que absorbe radiación en el rango UV del espectro electromagnético para promover electrones a través de su gap energético hacia la banda de conducción (Figura 2-1). Las vacancias o huecos generados pueden dar lugar a la formación de radicales hidroxilo si sobre la superficie del catalizador hay iones hidroxilo provenientes del equilibrio ácido-base del agua. Estos radicales, son los responsables de dar comienzo a la serie de reacciones superficiales que terminan oxidando parcial o totalmente el contaminante adsorbido sobre el catalizador.

#### **1.4 El formaldehído como contaminante del aire.**

Entre los compuestos orgánicos más importantes de la industria química, ya sea por la cantidad producida como por la diversidad de sus aplicaciones, se encuentra el formaldehído, compuesto que además, está presente en gran cantidad de sustancias y materiales de uso corriente/doméstico.

De entre la multiplicidad de compuestos que podemos encontrar en ambientes interiores contaminados, el formaldehído es quizás el más característico y, por hallarse siempre presente y presentar riesgos serios para la salud humana, es de gran interés para un estudio de su eliminación de ambientes interiores.

#### 1.4.1 Generalidades y características del compuesto

El formaldehído monomérico es un compuesto simple (el primero de la serie de aldehídos alifáticos) que, por su gran versatilidad, es un producto de gran importancia en la industria en general. En la Tabla 1-1 se presentan las propiedades más características de este compuesto.

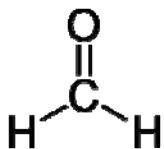
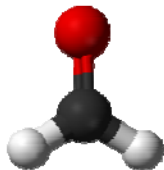
El formaldehído en agua es un compuesto de gran reactividad y fácil polimerización, incluso en frío, dando polímeros insolubles que enturbian las soluciones acuosas. Por este motivo, la forma más usual de comercialización de HCHO, la formalina, es una solución acuosa al 37 % que contiene metanol como estabilizante en proporción del 10 al 15 %.

En fase acuosa, el formaldehído se encuentra mayormente en forma hidratada, presentando alto grado de estabilidad, aunque, desde el punto de vista químico, es extremadamente reactivo; los oxidantes reaccionan enérgicamente con el formaldehído y conducen generalmente a la formación de ácido fórmico; si la oxidación se completa, da lugar a anhídrido carbónico y agua.

En fase gas, sin embargo, presenta un tiempo medio de vida relativamente corto del orden de horas debido a su remoción por procesos fotoquímicos y por deposición seca y húmeda<sup>1</sup>. Por otro lado, la temperatura debe superar los 300 °C para descomponerlo.

---

<sup>1</sup> <http://ntp.niehs.nih.gov/ntp/roc/elevnth/profiles/s089form.pdf>

<b>Formaldehído</b> (metanal, formol, formalina, aldehído fórmico)	
Fórmula Química	 
Peso Molecular	30.03
CAS N°	50-0-0
Estado físico	gas
Color	incoloro
Olor	olor punzante
Densidad relativa (aire = 1)	1.04
Punto de fusión	-118 °C
Punto de ebullición	-19.2 °C
Presión de vapor (@ -23 °C)	553.3 mm Hg
Umbral de olor	~ 1 ppm
Límites de explosividad en aire	7 – 72 % (v/v)

**Tabla 1-1.** Propiedades del formaldehído

#### 1.4.2 Usos y aplicaciones


El formaldehído es un producto de múltiples aplicaciones a nivel industrial. La capacidad de producción mundial de este compuesto en el año 2004 fue cercana a las 37 millones de toneladas anuales (Guofeng, 2006), lo que da una idea de la posible exposición.


El uso principal del formaldehído es como intermediario para otros productos, fundamentalmente para la fabricación de las resinas de fenol-formaldehído, urea-formaldehído y melamina-formaldehído (que se utilizan para la fabricación de fórmica, madera terciada y aglomerado). Las resinas de acetato, producidas a partir de HCHO anhidro, son plásticos usados por sobre todo en la industria automotriz.


Como materia prima para otros productos el formaldehído se utiliza en la fabricación de fertilizantes, componentes de detergentes (EDTA, NTA), colorantes, pinturas, papel, material fotográfico, drogas, cosméticos, productos para embalsamar, aditivos para mejorar la resistencia y evitar las arrugas en prendas, y en otros productos.

En forma directa, el formaldehído se usa como conservante y desinfectante (áreas sanitarias y criaderos de aves); por otro lado, el formaldehído es un compuesto habitualmente presente como producto en muchos procesos de combustión, incluyendo la del tabaco, por lo que en el humo del cigarrillo pueden encontrarse cantidades significativas.

### Aplicaciones<sup>2</sup>

 Producción de resinas fenólicas, polvos de moldeo fenólicos, polvos de moldeo ureicos, resinas ureicas y espumas aislantes para la industria plástica y de la madera (madera terciada).

 Preservante en gomas, adhesivos, gelatinas y jugos.

 En la elaboración de aprestos y como agente reductor en la industria química (por ejemplo en recuperación de oro y plata)

---

<sup>2</sup> [http://www.atanor.com.ar/esp/negocios\\_domesticos/quimicos/productos/formol.php](http://www.atanor.com.ar/esp/negocios_domesticos/quimicos/productos/formol.php)

- 📁 Desinfección en granjas y criaderos de pollos.
- 📁 Elaboración de etilenglicol, pentaeritritol, hexametilentetramina, acetaldehído, ésteres de celulosa y muchos otros productos orgánicos.
- 📁 Elaboración de fertilizantes, fluidos para embalsamar y biocidas.
- 📁 Inhibidor de corrosión en pozos petrolíferos.
- 📁 Reactivo para la elaboración de diversos colorantes.
- 📁 Ingrediente para tintas de impresión.
- 📁 Ingrediente de preparaciones fungicidas.
- 📁 Endurecedor y preservante del cuero.
- 📁 En la industria cosmética, en antitranspirantes y desodorantes.
- 📁 En la industria fotográfica, en composiciones de reveladores – junto con hidroquinona- y como endurecedor de negativos e impresiones.
- 📁 Acelerante en el proceso de vulcanizado.

### 1.4.3 Implicancias ambientales del formaldehído gaseoso

Desde el punto de vista ambiental, el formaldehído es un compuesto importante en dos escalas bien diferentes. A nivel global, desempeña un papel importante en el equilibrio atmosférico, en relación por ejemplo con la disminución de la capa de ozono en latitudes polares, mediante una compleja serie de reacciones (Sumner et al. 2002). En ambientes confinados, es un compuesto orgánico que, por ser altamente volátil, se encuentra muy habitualmente presente en ambientes interiores contaminados (Mager Stellman 1998). Esto se debe a que los materiales que contienen formaldehído en su

composición pueden liberarlo gradualmente hacia sus alrededores, lo que, sumado a otros procesos que pueden generarlo, como la combustión de ciertos materiales (en los que podemos incluir el humo del cigarrillo), y a una mala ventilación de los ambientes aislados, puede resultar en concentraciones peligrosas para la salud.

#### 1.4.4 Efectos sobre la salud humana

El formaldehído es un gas incoloro a temperaturas ordinarias con un olor penetrante característico que provoca sofocación. El formaldehído afecta las membranas mucosas de ojos y vías respiratorias superiores y puede causar malestar y náuseas aun en bajas concentraciones; también es considerado un potencial cancerígeno. En la Tabla 1-2 se describen algunos de los efectos provocados a corto plazo en la salud humana por el formaldehído para distintos niveles de concentración. Por otra parte, es común la asociación entre la presencia de formaldehído y el Síndrome del Edificio Enfermo (SBS, por su denominación en inglés, Sick Building Syndrome), un término utilizado para describir una situación de deterioro en la salud pero también de discomfort en los ocupantes de edificios que pasan mucho tiempo en ellos.

<b>Concentración de HCHO (ppmv)</b>	<b>Efectos observados</b>
< 0.05	Ninguno reportado
0.05 – 1.5	Efectos neurofisiológicos
0.05 – 1.0	Límite de detección de olor
0.01 – 2.0	Irritación de ojos
0.10 – 25	Irritación de vías respiratorias superiores

---



---

5 – 30	Irritación de vías respiratorias inferiores, daño pulmonar
50 – 100	Edema pulmonar, inflamación, neumonía
> 100	Coma, muerte

---

**Tabla 1-2.** Efectos del formaldehído sobre la salud humana (Jones, 1999)

En vistas de la situación expuesta, es claro que la necesidad de eliminar el formaldehído de los ambientes interiores es de importancia, no sólo atendiendo a situaciones de concentraciones que representen un riesgo agudo, sino también a aquellas relacionadas a largos tiempos de exposición a bajas concentraciones.

### **1.5 Eliminación fotocatalítica de formaldehído en fase gas.**

Como se vio, el formaldehído es un compuesto que podemos encontrar en muchísimos materiales y productos. Estos materiales pueden ir liberando en forma progresiva hacia sus alrededores el formaldehído en forma gaseosa. Dado que los ambientes cerrados en general presentan mala ventilación o bajas tasas de renovación del aire, el formaldehído es un compuesto muy habitualmente hallado en este tipo de ambientes.

Las concentraciones típicas de HCHO en ambientes interiores pueden encontrarse entre 0.07 - 1.9 ppmv, las que, lamentablemente, coinciden con los límites inferiores de concentración que provocan efectos sobre la salud humana (Jones 1999).



Este hecho pone de manifiesto la necesidad de estudiar las posibles formas de eliminación de HCHO del aire.

En relación con una de estas posibilidades, la eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea, hay una considerablemente amplia y diversa literatura publicada. Algunas revisiones sobre el tema sirven de introducción: Fox y Dulay (1993), Fujishima et al. (2000) donde se discuten aspectos generales de la fotocátalisis heterogénea y el  $\text{TiO}_2$  como catalizador; el trabajo de Hoffmann et al. (1995) sobre aplicaciones ambientales de la fotocátalisis heterogénea. Específicamente sobre aplicación de la fotocátalisis heterogénea a la purificación de aire, pueden citarse los trabajos de Peral et al. (1997), Hager y Bauer (1999), y Zhao y Yang (2003).

El HCHO ha sido utilizado en varios trabajos de investigación como contaminante modelo para degradar por medio de la fotocátalisis heterogénea. Ya en el trabajo de Peral y Ollis (1992) aparece como uno de los cinco compuestos que someten a oxidación fotocatalítica y para el cual se determinan buenos niveles de conversión. En el trabajo de Obee (1995) se analizan los efectos de la presencia de humedad y de trazas de otros contaminantes sobre la velocidad de oxidación fotocatalítica del HCHO y verifican la competencia entre éste y el agua por los sitios de adsorción sobre el  $\text{TiO}_2$ , de acuerdo a una cinética tipo Langmuir-Hinshelwood (LH). Noguchi et al. (1998) demuestran la factibilidad de la foto-oxidación completa de HCHO a  $\text{CO}_2$  sobre  $\text{TiO}_2$ . Yang et al. (2000) utilizaron un catalizador de  $\text{TiO}_2$  modificado con un óxido de hierro y platino para la oxidación fotocatalítica de HCHO. De acuerdo a trabajos como los citados, es esperable lograr en buena medida el objetivo de eliminar el HCHO del aire por medio de un reactor fotocatalítico.

No son muchos los trabajos que aborden el tema del mecanismo de degradación de HCHO sobre  $\text{TiO}_2$ ; sin embargo el HCHO aparece como intermediario en la degradación fotocatalítica de otros contaminantes orgánicos antes de alcanzar su oxidación completa. Así, el HCHO aparece en el camino de degradación fotocatalítica del etanol y el acetaldehído (Sauer y Ollis, 1996; Nimlos et al., 1996; Muggli et al., 1998; Vorontsov y Dubovitskaya, 2004; Yu y Chuang, 2007). Aunque no ha sido un tópico demasiado abordado, para el mecanismo de degradación fotocatalítica de HCHO considerado en sí propio, en general se ha propuesto que el ataque sobre el HCHO se produce vía radicales  $\text{HO}^\bullet$  (Yang et al., 2000; Ao et al., 2004), aunque otros autores (Noguchi et al. 1998) proponen que el ataque puede iniciarse por los huecos en el catalizador. Por otra parte, existe abundante coincidencia en el hecho de que el intermediario más importante y estable en la degradación de HCHO por medio de la fotocatálisis es el ácido fórmico ( $\text{HCOOH}$ ). Éste fue identificado y cuantificado por (Shiraishi et al. 2005) demostrando que la concentración de  $\text{HCOOH}$  es mucho menor que la del HCHO, aún para concentraciones iniciales de HCHO del orden de las 1000 ppm; los autores concluyen que el ácido fórmico producido tiende a adsorberse fuertemente sobre el catalizador y luego es convertido rápidamente a  $\text{CO}_2$ . En cualquier caso, en la etapa de determinación de parámetros cinéticos se intentará detectar la presencia del ácido fórmico como intermediario y su posible influencia en la expresión de la velocidad de desaparición de HCHO por vía fotocatalítica. Las concentraciones de HCHO iniciales o de entrada estudiadas en la bibliografía analizada varían desde las 50 ppb hasta las 2000 ppm.

## 1.6 Objetivos y Metodología

En el presente trabajo se estudia la degradación fotocatalítica de un contaminante altamente representativo de la contaminación de distintos tipos de ambientes interiores tanto desde el punto de vista de su toxicidad como por su presencia habitual. En ese sentido, el formaldehído se presenta como un compuesto muy atractivo, ya que cumple perfectamente con los requisitos buscados, tal lo descrito en las secciones precedentes.

El objetivo principal de esta tesis es contribuir al desarrollo y modelado de reactores fotocatalíticos de pared catalítica recubierta con dióxido de titanio para la eliminación de contaminantes gaseosos, en particular, aplicados a un contaminante de alto impacto en ambientes interiores.

Como objetivos más específicos, se busca: *i)* diseñar un reactor de pared fotocatalítica y buscar la configuración que aproveche en forma más eficiente la radiación emitida en términos de performance y eficiencia en la descontaminación; *ii)* desarrollar y validar experimentalmente un esquema cinético para la reacción de destrucción de un contaminante del aire por medio de radiación UV y dióxido de titanio en el reactor diseñado y *iii)* profundizar el conocimiento en el campo de la simulación computacional de un fotorreactor de pared corrugada, desarrollando un método general y riguroso para el modelado de los fenómenos de transferencia radiativa entre superficies absorbentes y reflectivas.

***REACTORES FOTOCATALÍTICOS:***

***APLICACIÓN EN FASE GAS***

---

---

Las aplicaciones ambientales de los reactores fotocatalíticos de lecho fijo destinados a problemas ambientales en fase gas, tales como la purificación, desinfección y desodorización de aire han sido ampliamente estudiados (Fujishima et al. 2007).

La configuración y la geometría del fotorreactor son de capital importancia, dado que además de conocer y definir los perfiles de velocidad y concentraciones, también se debe calcular el campo de radiación para un modelado riguroso. Para el tratamiento de corrientes de aire contaminadas, el catalizador debe ser inmovilizado en algún tipo de soporte, independientemente del tipo de reactor.

Una breve revisión de la literatura permite dar cuenta de algunas de las geometrías y escalas de fotorreactores que han sido estudiadas: reactores monolíticos (Singh et al. 2007), reactores de mallas (Ibrahim y De Lasa, 1999; Esterkin et al., 2005),

reactores anulares y multianulares (Mohseni y David, 2003; Imoberdorf et al., 2007) reactores de fibra óptica (Choi et al., 2001; Ma et al., 2008) y reactores corrugados (Shang et al. 2005), todos los cuales se aplicaron con eficacias de aceptables a buenas en la reducción de los innumerables compuestos de interés.

Los primeros trabajos de aplicación ambiental de la fotocatalisis heterogénea se ocuparon mayormente del tratamiento de efluentes acuosos. Sin embargo, el interés por el uso de reactores fotocatalíticos para la oxidación de contaminantes del aire ha ido incrementándose considerablemente debido fundamentalmente a sus potenciales aplicaciones en la purificación del aire en edificios en general (hogares, oficinas, industrias) así como en vehículos.

La oxidación fotocatalítica en fase gas permite la degradación de un amplio rango de contaminantes a temperatura ambiente y convertirlos en sustancias inocuas como dióxido de carbono y vapor de agua, sin un gasto significativo de energía (Zhao y Yang, 2003). Sin embargo, la remoción de contaminantes del aire por vía fotocatalítica presenta aún como desafíos la ampliación de su escala a nivel comercial para poder tratar eficientemente grandes caudales de aire con la menor pérdida de carga posible, la optimización del aprovechamiento de la radiación y el mejoramiento del contacto entre el contaminante y el fotocatalizador (De Lasa et al. 2005).

## 2.1 Aspectos del diseño de fotorreactores

Los reactores fotocatalíticos aplicados en fase gas requieren de un diseño cuidadoso y la selección de varios parámetros, entre ellos:

- ☞ La fuente de radiación UV: natural o artificial; especificaciones en cuanto a potencia emitida y su distribución espectral, forma y dimensiones, requisitos de funcionamiento y mantenimiento.
- ☞ La disposición geométrica de la fuente de radiación con respecto al espacio de reacción.
- ☞ El tipo de funcionamiento fluidodinámico (flujo continuo, "batch", "semibatch") y el caudal de reciclo (si aplica).
- ☞ El número de reactores y su geometría o configuración (forma y dimensiones).
- ☞ El caudal total de aire a ser tratado o el tiempo de residencia.
- ☞ El catalizador: su naturaleza, propiedades ópticas y catalíticas, su modo de inmovilización o su carga.
- ☞ Los materiales de construcción del reactor, su operación, su control y su mantenimiento.
- ☞ La interacción entre la radiación, el catalizador y el fluido.

Los reactores fotocatalíticos aplicados en fase gas se pueden clasificar según los parámetros que se seleccionen de la lista anterior: tipo de operación, geometría o configuración, tamaño del reactor, características de la fuente de radiación, tipo de catalizador utilizado.

De acuerdo a las condiciones fluidodinámicas de trabajo, el reactor puede operarse en forma discontinua ("batch") o continua; en esta segunda forma, a su vez, se distinguen la operación con y sin reciclo. Los reactores continuos de un solo paso (sin reciclo) son los de mayor interés potencial para aplicación a escala piloto o industrial. Los reactores continuos con reciclo resultan útiles a nivel académico para la obtención de parámetros cinéticos si se operan en forma diferencial, con bajas conversiones por paso.

### 2.1.1 Características del fotocatalizador

Un semiconductor es un tipo de material cuya conductividad eléctrica aumenta con la temperatura, aunque siendo significativamente menor que la de los metales; en fotocátalisis se utilizan semiconductores sólidos, generalmente óxidos o calcogenuros<sup>3</sup>.

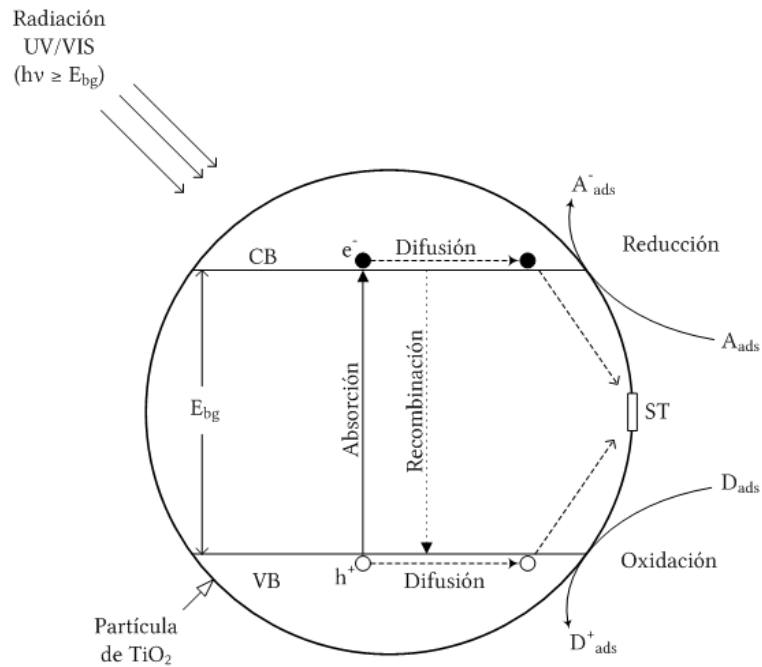
El catalizador utilizado en fotocátalisis heterogénea es generalmente un sólido semiconductor de banda ancha capaz de absorber en forma directa o indirecta radiación de una determinada longitud de onda provocando la formación de portadores de carga en su interior. Estos portadores de carga, a su vez, pueden migrar hacia la superficie y participar de reacciones de óxido-reducción con especies adsorbidas sobre la partícula, iniciándose de este modo la degradación de sustancias orgánicas a nivel molecular.

---

<sup>3</sup> Se denominan calcogenuros a los compuestos binarios de los elementos del grupo 16 de la tabla periódica (calcógenos) en estado de oxidación (-2)



La absorción de fotones de energía mayor que  $E_{bg}$  (foto-excitación), promueve electrones de la banda de valencia a la banda de conducción y por cada electrón promovido se produce un hueco en la banda de valencia (Figura 2-1). Los pares  $e^- / h^+$  fotogenerados son portadores libres con cargas opuestas que, en ausencia de un campo eléctrico, se recombinan rápidamente (en tiempos del orden de los 30 ns) liberando el exceso de energía principalmente como calor (recombinación no radiativa) y en algunos casos, con emisión de fotones (recombinación radiativa).



**Figura 2-1.** Fenómenos fotoinducidos sobre una partícula de  $TiO_2$

El  $TiO_2$  en forma de polvo ultrafino, con tamaño de partícula promedio entre 50 y 100 nm y predominio de la fase anatasa, es el material precursor más usual en la

preparación de catalizadores soportados para el tratamiento de aire. Para las técnicas de sol-gel, en cambio, se utilizan precursores de titanio.

La inmovilización del catalizador puede hacerse sobre innumerables materiales: vidrios de cuarzo o borosilicato, cerámicos, polímeros plásticos, metales (acero inoxidable, aluminio), zeolitas y hasta papeles.

La forma de estos soportes también es muy variada y podemos encontrar esferas recubiertas, placas planas, mallas, fibras, ánuos, materiales porosos, etc.

La utilización de  $\text{TiO}_2$  soportado sobre substratos fijos es excluyente en el tratamiento de gases, dado que el catalizador no debe ser arrastrado por la corriente contaminada. La inmovilización del catalizador sobre los distintos materiales de soporte da lugar a dos grandes grupos: fotocatalizadores dispersos en una matriz que le sirve de soporte y fotocatalizadores en forma de recubrimientos, capas o películas.

El diseño de un reactor de pared fotocatalítica, en el que el catalizador debe ser inmovilizado, exige la consideración de los siguientes aspectos:

- 📁 El área superficial expuesta a la radiación es generalmente mucho más baja que en el caso de suspensiones.
- 📁 El soporte debe ser inerte y no intervenir en la estabilidad de la microestructura y estructura cristalina del  $\text{TiO}_2$  como en los mecanismos de reacción.

- 📁 Deben conseguirse buenas propiedades mecánicas, en particular adherencia del catalizador al soporte (aunque esto es más crítico en las aplicaciones en fase acuosa).
- 📁 La capa de catalizador debe garantizar un estabilidad suficiente como para mantener su actividad razonablemente en el tiempo y en relación a los volúmenes de fluido contaminado ya tratado; es decir, los fenómenos de envejecimiento y envenenamiento del catalizador debieran permitir el uso del reactor sin ningún tipo de modificación por un tiempo razonable, o bien el tratamiento de un volumen razonable de gas contaminado.

En el tratamiento de gases es muy importante evitar las caídas de presión provocadas por el pasaje del gas a través del catalizador. Este problema se resuelve muy bien utilizando catalizadores monolíticos, que consisten en estructuras sólidas atravesadas por canales paralelos por los que circula el gas.

Entre los fotocatalizadores más investigados y utilizados podemos mencionar:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{SiO}_2$  y algunos óxidos de hierro como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{FeOOH}$ . Estos compuestos son generalmente económicos y de buena disponibilidad, pero uno de sus atributos fundamentales es su capacidad de ser activados con radiación en el rango UV cercano, pudiendo llegar a emplearse radiación solar.

De entre todos los fotocatalizadores, el dióxido de titanio  $\text{TiO}_2$  es quizás el más ampliamente estudiado y utilizado, debido en buena medida a sus ventajas comparativas, entre las que destacan:

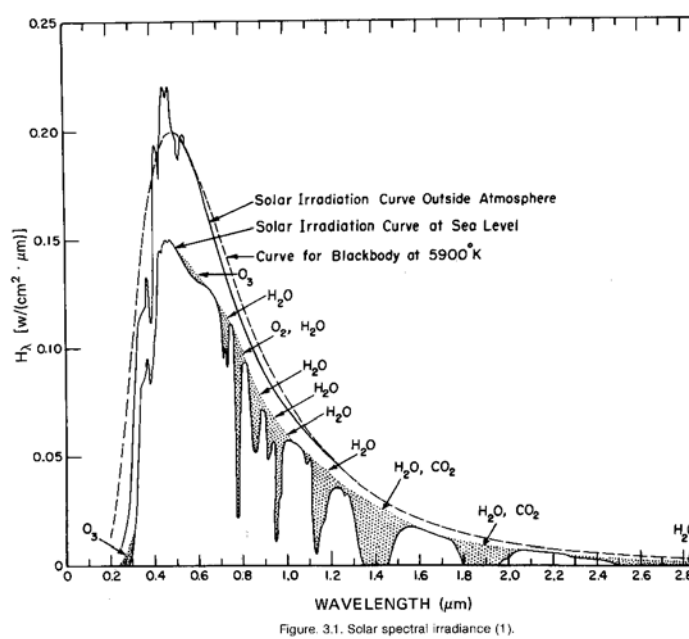
- 📁 es un material altamente estable desde el punto de vista químico y biológico,
- 📁 presenta muy baja toxicidad,
- 📁 permite trabajar en un rango amplio de pH,
- 📁 es estable frente a la foto-corrosión y la corrosión química,
- 📁 presenta una elevada eficiencia
- 📁 su costo no es elevado

El dióxido de titanio es capaz de producir pares electrón-hueco mediante la absorción de radiación con longitudes de onda menores que 390 nm aproximadamente. (Figura 2-1). Los huecos foto-generados pueden dar lugar a la formación de radicales hidroxilo si sobre la superficie del catalizador hay iones hidroxilo provenientes del equilibrio ácido-base del agua. Estos radicales, son los responsables de dar comienzo a la serie de reacciones superficiales que terminan oxidando parcial o totalmente el compuesto contaminante adsorbido sobre el catalizador.

### 2.1.2 Fuente de radiación

La radiación que activa el proceso de fotocatalisis puede aportarse mediante iluminación artificial (lámparas) o natural (radiación solar, Figura 2-2). La utilización de radiación solar es atractiva desde el punto de vista económico y ambiental, ya que puede considerarse una fuente infinita de energía a costo cero, convirtiéndola en una alternativa sustentable. Sin embargo, la radiación proveniente del sol para aplicaciones

fotocatalíticas presenta la desventaja de la baja proporción de fotones de moderada energía con longitudes de onda inferiores al rango visible (400 – 700 nm) en el espectro de radiación solar que alcanza la superficie terrestre (Figura 2-2).



**Figura 2-2.** Espectro de radiación solar

La atenuación de la radiación solar de longitudes de onda menores al visible, es provocada por la presencia de la capa de ozono estratosférica.

La iluminación artificial es capaz de proveer la energía necesaria para iniciar el proceso. En la actualidad existen diversos tipos de lámparas disponibles en el mercado que pueden utilizarse en fotocatalisis: de arco (Xe, Hg-Xe, Hg) y lámparas fluorescentes actínicas y de luz negra. El rango de potencia de emisión de estas lámparas es bastante

amplio, desde 4 W hasta más de 100 kW. También existen lámparas que simulan la radiación proveniente del sol.

La disposición de las lámparas en relación al reactor fotocatalítico es crucial dado que impacta directamente en el flujo de radiación que reciben las áreas catalíticas. Las lámparas pueden colocarse de a una o en conjuntos, alrededor o en el interior del reactor según su configuración. Asimismo, es usual el uso de reflectores tipo parabólicos para aumentar el aprovechamiento energético, tanto para radiación natural como artificial.

### 2.1.3 Escala de la aplicación

Según sea el propósito del fotorreactor, las consideraciones de diseño-construcción-operación pueden ser radicalmente distintas. A grandes rasgos se podrían identificar tres tipos de escala de aplicación para un reactor: un reactor experimental de laboratorio, un reactor escala banco o piloto y un reactor industrial.

En uno de los extremos, se tiene el reactor de laboratorio, diseñado para obtener resultados reproducibles en condiciones controladas que permitan comprender determinados aspectos del proceso (ejemplos de esto son la operación de un reactor diferencial o la operación bajo régimen de control cinético para la obtención de parámetros cinéticos). En el otro extremo, un reactor industrial se piensa y construye para llevar a cabo con él una reacción determinada cuya naturaleza es bien conocida, buscando minimizar los costos de inversión y tiempos de operación, y que además reúna las condiciones de eficiencia, seguridad y aptitud ambiental.

Los estudios en reactores a escala banco o piloto permiten el análisis de cambio de escala de los datos obtenidos en reactores experimentales de laboratorio, lo que lleva, de ser necesario, a un ajuste en las condiciones operativas y permite en definitiva dar un diagnóstico más realista acerca de la factibilidad del proceso a través de la validación de los datos obtenidos previamente.

#### 2.1.4 Configuración del reactor fotocatalítico

La geometría del reactor es fundamental, ya que no sólo determina el campo de velocidades y perfiles de concentraciones sino también la manera en que las superficies catalíticas aprovechan la radiación e interactúan entre ellas. De igual modo, la configuración también influye en la forma en que se utilizará el catalizador, ya que éste puede ser inmovilizado en algún soporte inerte (como película o en una matriz) o pueden usarse pellets de catalizador.

Como se dijo, la geometría del reactor fotocatalítico determina en forma directa la "performance" del mismo. El elemento distintivo de este tipo de reactores es que, además de tener que proveer, como para otras reacciones catalíticas, el máximo contacto entre los reactivos y el catalizador, es indispensable un buen nivel de exposición del catalizador a la radiación.

La complicación adicional y no menor que esto trae es la de obtener un diseño en el que la superficie del catalizador reciba un flujo de radiación uniforme, o en el que, al menos, todas las zonas del reactor reciban radiación, dado que la radiación presenta

baja capacidad de penetración en medios fuertemente absorbentes como es el caso del  $\text{TiO}_2$ .

## **2.2 Etapas en el modelado de reactores fotocatalíticos.**

El modelado de un reactor consiste en la obtención de expresiones matemáticas que permiten predecir su comportamiento y eficiencia, para un conjunto dado de condiciones del sistema (tipo y volumen de reactor, fuente de radiación, disposición geométrica, etc.) y de variables operativas (temperatura, caudal, concentraciones iniciales, carga catalítica, etc.). Asimismo, permite el dimensionamiento de un reactor para lograr un rendimiento determinado.

Las etapas del modelado de un reactor fotocatalítico (Cassano et al. 1995), como extensión a cualquier tipo de reactor químico incluyen la formulación de:

- a) Un balance de cantidad de movimiento (campo de distribución de velocidades);
- b) Un balance de energía térmica (campo de distribución de temperaturas);
- c) Un balance de materia para cada especie -reactivos, intermediarios y productos- (campo de distribución de concentraciones).

Para reacciones fotocatalíticas, además se debe conocer la velocidad local de absorción de fotones que participa en la velocidad de reacción, para lo cual se agregan las siguientes etapas en el modelado:



d) Formulación y resolución del balance de fotones a partir de la ecuación de transferencia radiativa (RTE).

e) Caracterización óptica del medio de reacción (reactivos, catalizador, materiales, etc.)

Dada la complejidad de fenómenos e interacciones entre fluidodinámica, transporte de especies y reacción, geometría y transferencia radiativa, la velocidad de reacción en el interior de un fotorreactor nunca puede tener un único valor. Cualquier medida experimental sólo puede estar indicando alguna forma de promedio o velocidad global de reacción.

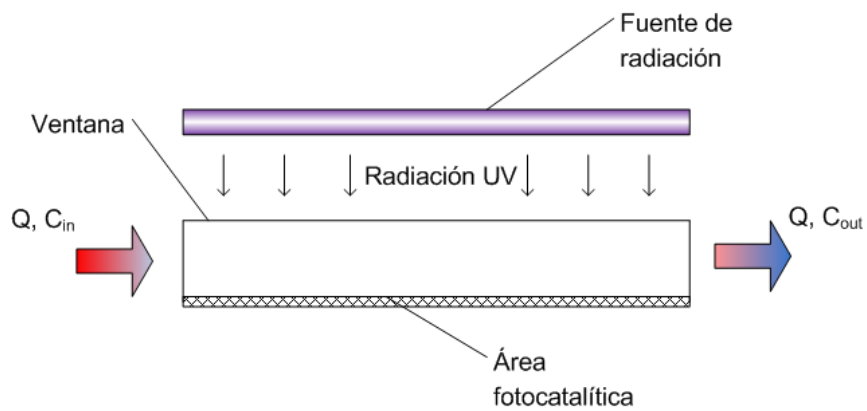
### **2.3 Tipos de reactores fotocatalíticos**

En la mayoría de los casos, los reactores fotocatalíticos para eliminación de contaminantes del aire, han sido aplicados a escala laboratorio, fundamentalmente en la búsqueda de la determinación de parámetros cinéticos intrínsecos.

Entre la gran diversidad de compuestos estudiados, los compuestos orgánicos volátiles (VOCs) como conjunto, representan la vasta mayoría. Existen publicaciones que abordan la degradación fotocatalítica de alcoholes, aldehídos, compuestos aromáticos, aminas, cetonas, compuestos halogenados, etc.

### 2.3.1 Reactor fotocatalítico de placa plana

De geometría y construcción sencilla, este tipo de reactor es útil a escala laboratorio para realizar estudios cinéticos. Consta de una placa plana recubierta del fotocatalizador, la cual puede ser irradiada en una o ambas caras. El aire contaminado entra por un extremo, circula sobre la placa y sale en el otro extremo del reactor con una concentración menor.



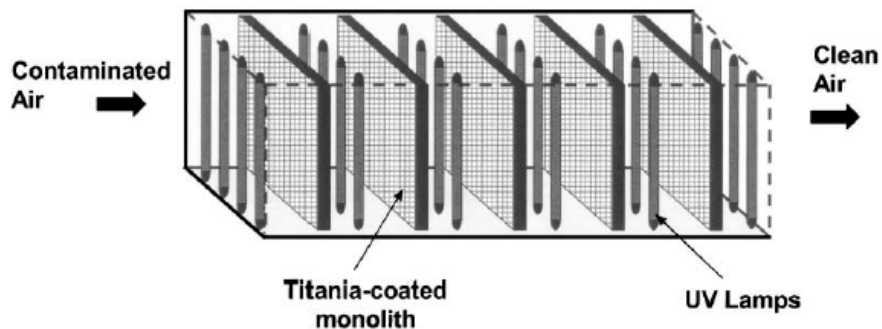
**Figura 2-3.** Reactor de placa plana

En el trabajo de (Imoberdorf et al. 2005), se emplea un reactor de este tipo para el estudio cinético de la degradación de percloroetileno en aire. El reactor, operado bajo control cinético, consta de una placa de vidrio borosilicato recubierta con  $TiO_2$  por un método tipo sol-gel. Mediante la modificación de la concentración de contaminante a la entrada, la humedad relativa y el nivel de radiación, pudieron establecer los valores de una serie de parámetros cinéticos.

### 2.3.2 Reactor fotocatalítico monolítico

Sus principales características son: elevada superficie por unidad de volumen y baja pérdida de carga. Como contrapartida, las aplicaciones fotocatalíticas sufren por la baja penetración de la radiación hacia el interior del reactor.

Un ejemplo de este tipo de reactores fue utilizado por (Raupp et al. 2001) y se presenta en la Figura 2-4. Consiste en una serie de paneles monolíticos de canales rectangulares constituidos por un soporte mineral sobre el que se depositó el  $\text{TiO}_2$  entre los cuales se colocan las lámparas de luz negra.



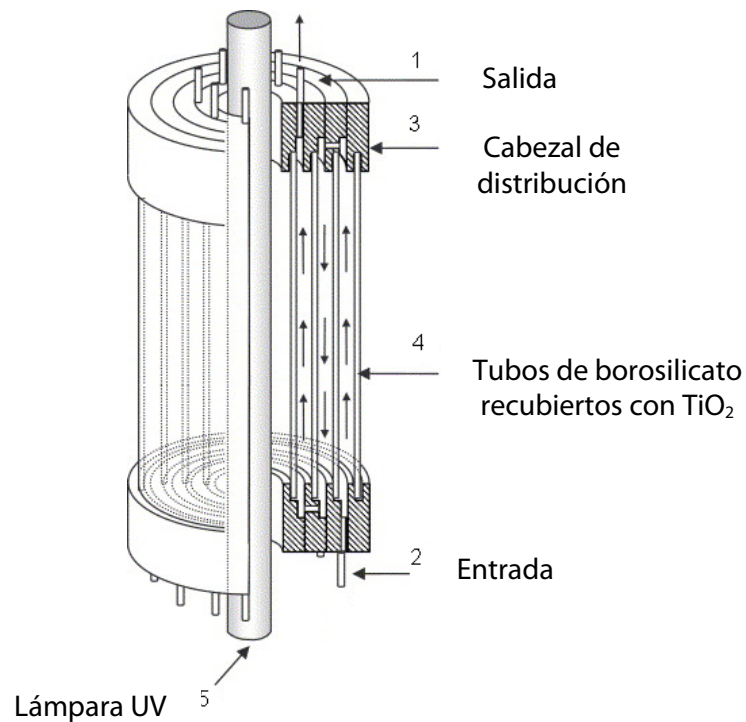
**Figura 2-4.** Reactor monolítico (Raupp et al. 2001)

Este reactor fue utilizado para validar su modelo basado en primeros principios para el diseño de tipo de reactores; los autores concluyeron que para reactores monolíticos estructurados, el escalado depende de la relación de aspecto de los canales así como de los grupos adimensionales típicos de reactores catalíticos.

### 2.3.3 Reactor fotocatalítico anular

La geometría coaxial en esta clase de reactores permite un aprovechamiento máximo en cuanto a área catalítica irradiada. Constan de dos cilindros coaxiales que definen una anulo cilíndrico en donde se lleva a cabo la reacción, iniciada por la radiación provista por una lámpara colocada en el eje de simetría axial.

Esta geometría admite como caso particular el reactor anular múltiple, como el estudiado por (Imoberdorf et al. 2007). Este reactor, tal como se observa en la Figura 2-5, consta de cuatro tubos de borosilicato concéntricos recubiertos con  $\text{TiO}_2$ , conformando tres ámulos por los que circula el aire contaminado. Fue utilizado para un análisis paramétrico y determinación de eficiencias.

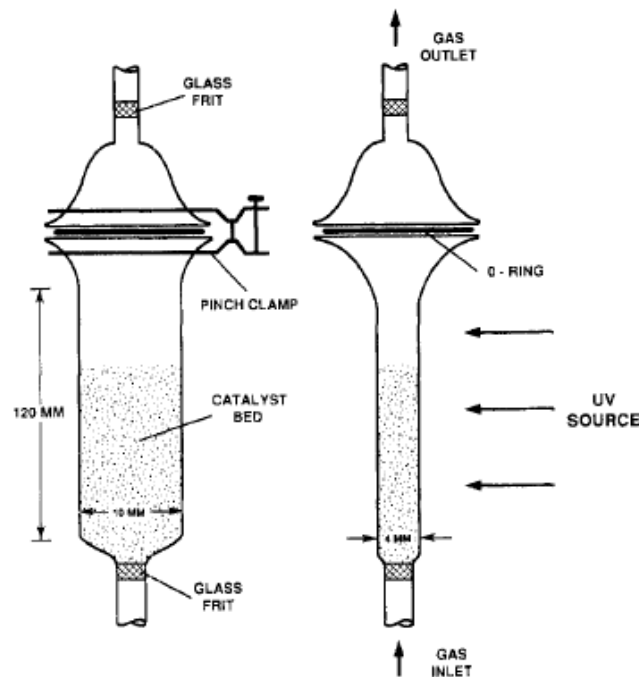


**Figura 2-5.** Reactor multianular (Imoberdorf et al. 2007).

### 2.3.4 Reactor fotocatalítico de lecho fluidizado

Aunque este tipo de reactor maximiza el contacto entre el catalizador irradiado y los reactivos gaseosos, permitiendo procesar grandes caudales con baja pérdida de carga, presenta la desventaja de posibles arrastres de catalizador hacia el efluente final, debido a la abrasión producida por el fluido y a los choques entre partículas.

En el reactor de lecho fluidizado que se presenta en la Figura 2-6, (Dibble & Raupp 1992) utilizaron esferas de silica-gel impregnadas con  $\text{TiO}_2$  para la eliminación de tricloroetileno de una corriente gaseosa. Entre sus principales resultados, cabe mencionar el eficiente contacto entre las esferas recubiertas y el fluido gaseoso, así como los altos niveles de conversión logrados gracias al buen aprovechamiento radiativo.

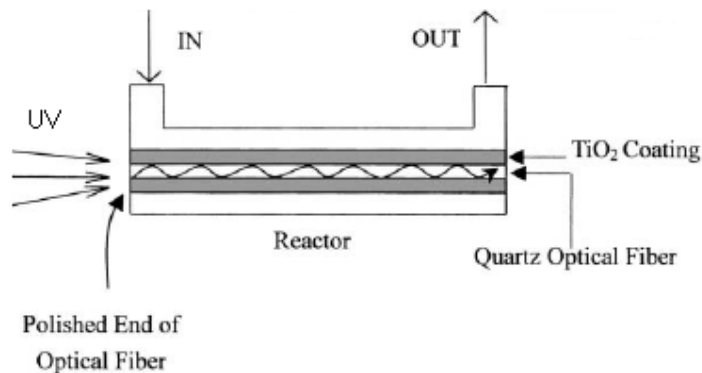


**Figura 2-6.** Reactor de lecho fluidizado (Dibble y Raupp, 1992)

### 2.3.5 Reactor de fibra óptica

Esta configuración aprovecha la propagación de la energía radiante a través de fibras ópticas recubiertas con  $\text{TiO}_2$ . Se logra una alta superficie irradiada, aunque, su principal desventaja reside en el bajo aprovechamiento de la energía emitida por la lámpara, que pueden ser atenuadas por lentes de convergencia.

Entre los trabajos donde se emplean reactores fotocatalíticos de este tipo podemos mencionar los de (Choi et al. 2001) y (Ma et al. 2008). Ambos reactores se utilizaron para estudiar la degradación de acetona en fase gas. En el primero, que se presenta en la Figura 2-7, se emplean fibras de cuarzo como soporte capaz de transmitir la luz.

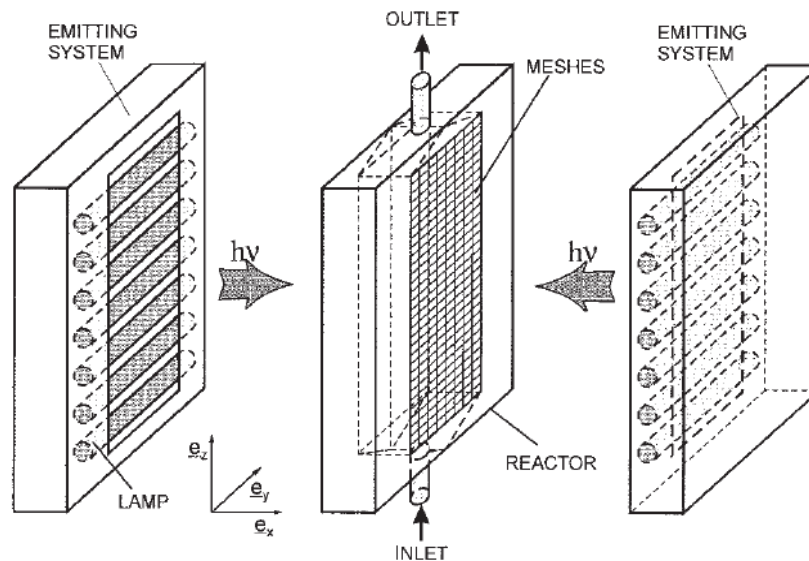


**Figura 2-7.** Reactor de fibra óptica (Choi et al. 2001)

### 2.3.6 Reactor de mallas

Se han reportado estudios realizados en reactores de malla, de geometría plana y anular. Cada malla consiste en un soporte inerte recubierto con una película de  $\text{TiO}_2$ .

Un reactor de mallas de geometría plana fue empleado por Esterkin et al. (2005) para la eliminación de TCE. El reactor consta de una serie de mallas dispuestas en forma paralela que reciben radiación desde dos costados (Figura 2-8). En este trabajo se desarrolló un modelo cinético para relacionar la velocidad de degradación del TCE con su concentración, humedad relativa y nivel de irradiación. Entre sus principales conclusiones, los autores postulan que este diseño provee un nivel de irradiación razonablemente uniforme en las mallas así como una buena área catalítica por unidad de volumen, permitiendo buenos niveles de conversión incluso para cortos tiempos de contacto.

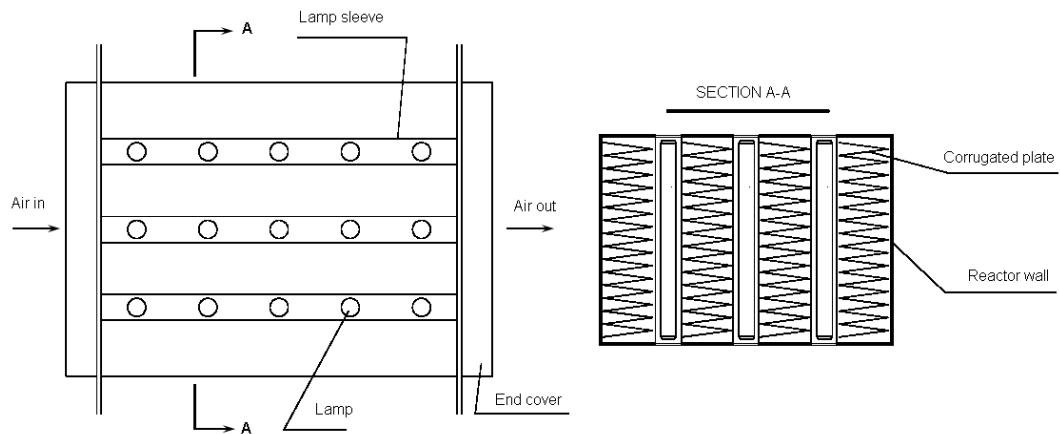


**Figura 2-8.** Reactor de mallas (Esterkin et al. 2005)

### 2.3.7 Reactor fotocatalítico corrugado

Permite la inmovilización del catalizador sobre gran variedad de materiales, y si se aplican en fase gas, la pérdida de carga es mínima. La ventaja adicional es la posibilidad de interacción radiativa entre las superficies recubiertas, existiendo en teoría un ángulo de plegado que maximiza la eficiencia.

Un reactor fotocatalítico fue empleado por Zhang et al. (2004) para el modelado de la radiación absorbida, tanto en fase acuosa como gaseosa. De acuerdo a estos autores, el campo de radiación resulta menos uniforme en el caso aplicado a aire, debido a la menor refracción del medio, aunque en términos de eficiencia en la absorción de fotones, el comportamiento es similar en uno y otro caso.



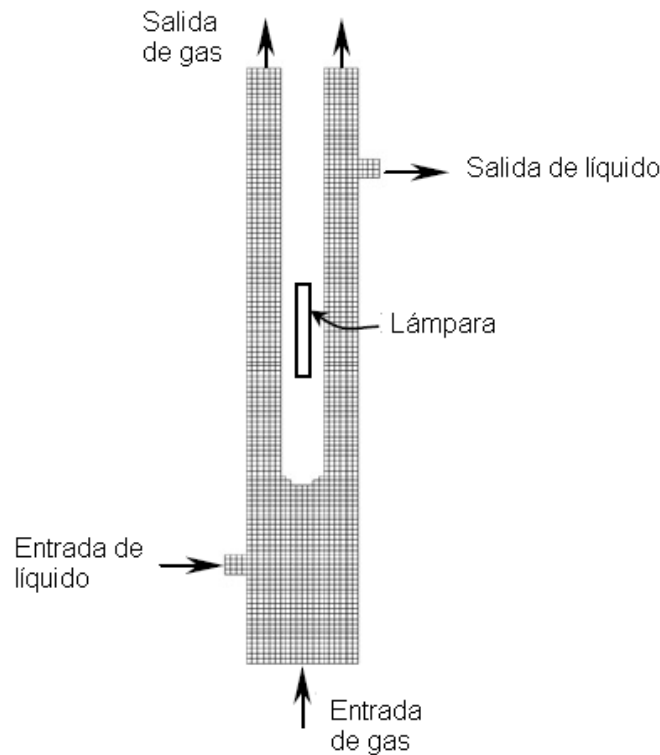
**Figura 2-9.** Reactor fotocatalítico corrugado (Zhang et al. 2004)



## 2.4 CFD aplicada a reactores fotocatalíticos

Los avances en materia de capacidad de cálculo de las computadoras, han hecho de la aplicación de CFD una herramienta común para la simulación de todo tipo de reacciones y procesos. Los reactores fotocatalíticos no escapan a esta tesitura, aunque la bibliografía publicada sobre el uso de CFD en el modelado de este tipo de reactores donde se lleva a cabo la eliminación de contaminantes, no es abundante.

Pareek et al. (2003) investigaron el comportamiento de un reactor fotocatalítico multifásico escala piloto de 18 L, cuyo esquema se presenta en la Figura 2-10, utilizando el enfoque CFD.



**Figura 2-10.** Reactor multifásico empleado por Pareek et al. (2003)

La cinética de primer orden de la foto-degradación de un licor industrial previamente determinada en el mismo reactor fue utilizada por los autores para validar la simulación computacional (realizada en Fluent 6.0), con buen ajuste experimental-modelo. Para la resolución de la ecuación de transferencia radiativa emplearon el método de la ordenada discreta incluido en el software.

Específicamente en lo que respecta a reactores fotocatalíticos aplicados a la degradación de contaminantes del aire modelados mediante CFD, podemos mencionar el trabajo de Taghipour y Mohseni (2005), que abordaron el modelado de un reactor fotocatalítico anular para estudiar la eliminación de tricloroetileno, también mediante Fluent 6.0. Ellos utilizaron diferentes concentraciones de entrada del contaminante, caudales y longitudes del reactor y encontraron que las predicciones del modelo acuerdan en estrecha medida con sus datos experimentales. Por otro lado, hallaron que la simulación predice importantes gradientes radiales de concentración así como distribuciones de flujo no uniforme. Las simulaciones realizadas en CFD se aplicaron para estudiar el rendimiento del reactor y determinar la influencia de algunos parámetros de diseño sobre la eficiencia del reactor. Sin embargo, la ecuación de transferencia radiativa no fue resuelta en el programa, ya que trabajaron con valores constantes de radiación, trabajando con una cinética de pseudo primer orden con respecto a la concentración de TCE.

## ***MATERIALES Y METODOS***

---

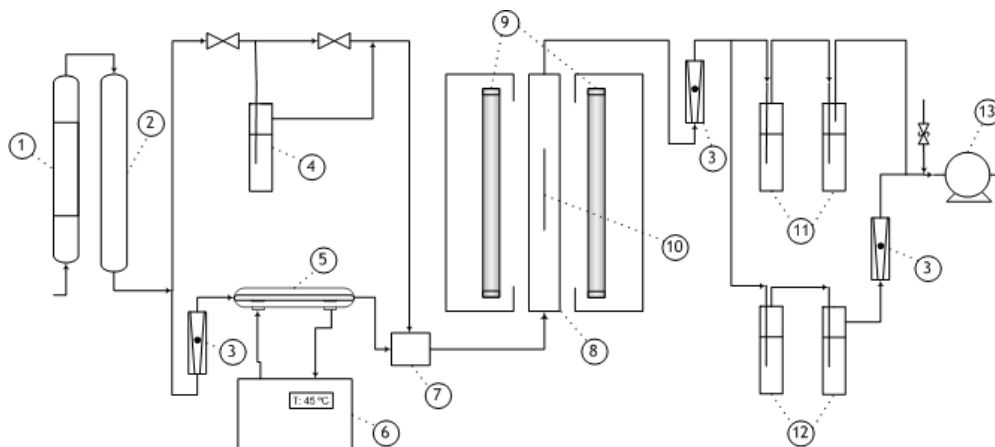
---

En este capítulo se describen las cuestiones concernientes al trabajo experimental de tesis, orientados a la caracterización de propiedades, obtención de parámetros y la generación de datos y corridas que permitieron validar el modelado de la degradación fotocatalítica del formaldehído en aire.

### **3.1 Reactor de placa plana: Dispositivo experimental para el estudio cinético.**

Con el objetivo principal de poder realizar experiencias de laboratorio y contar con datos útiles para la obtención de parámetros cinéticos, se diseñó y construyó un

nuevo y completo dispositivo experimental a escala laboratorio (Figura 3-1), cuyo núcleo o corazón es el reactor fotocatalítico.



**Figura 3-1.** Esquema del dispositivo experimental: reactor de placa plana

- |                               |                           |           |
|-------------------------------|---------------------------|-----------|
| 1- columna de carbón activado | 2- columna de sílica-gel  |           |
| 3- rotámetro                  | 4- humidificador          |           |
| 5- generador de formaldehído  | 6- baño termostático      | 7-        |
| mezclador                     | 8- reactor                | 9-        |
| lámparas de "luz negra"       | 10- placa fotocatalítica  | 11-       |
| frascos lavadores             | 12- frascos muestreadores | 13- bomba |

### 3.1.1 Descripción del reactor

El reactor fue diseñado para ser capaz de contener en su interior diferentes geometrías para las paredes fotocatalíticas, lo que permitió utilizar el mismo dispositivo tanto para la determinación de parámetros cinéticos en el reactor de placa plana (Capítulo 4 de la tesis) como el reactor de pared corrugada (Capítulo 5).

El reactor propiamente dicho presenta una capacidad total de 1800 cm<sup>3</sup> y se compone de dos marcos rectangulares separables hechos de acrílico. Cada uno de estos marcos sostiene una ventana que es la que permite el ingreso de radiación hacia el interior del reactor; esta ventana es de un acrílico especial, de unos 3 mm de espesor, capaz de transmitir radiación en el rango de longitudes de onda de interés. Las transmitancias de las ventanas del reactor en función de la longitud de onda se muestran en la Figura 4-7.

### 3.1.2 Sistema emisor de radiación.

Se trabajó con una fuente de radiación artificial, constituida por un conjunto de lámparas fluorescentes de luz negra (Sylvania F15W T12) a cada lado del reactor. Éstas lámparas se colocaron en cajas metálicas recubiertas con pintura negro mate, de modo de evitar la salida de radiación UV en dirección al operador, pero también para disminuir la reflexión por parte de la caja, lo que hubiera introducido un flujo extra que se sumaría al directo emitido por las lámparas.

Las lámparas se colocaron con sus ejes paralelos pero no alineados de modo de proveer un flujo de radiación más uniforme sobre la placa fotocatalítica (Figura 4-6). Esto se logró acercando al reactor las lámparas de los extremos (lámparas I y V) y alejando del mismo la lámpara central (lámpara III) del conjunto de cinco.

Para estudiar el efecto de la radiación en la cinética de la reacción se hicieron corridas con distintos niveles de flujo de radiación. Para ello se construyeron y utilizaron

dos pares de filtros neutros de radiación que fueron colocados entre las cajas de las lámparas y las ventanas del reactor.

Los filtros neutros se construyeron con mallas de acero inoxidable con aberturas de distinto tamaño, sostenidas y tensadas por marcos metálicos. Los filtros proveen una atenuación gris –independiente de la longitud de onda– de la radiación en el rango de longitudes de onda analizado (300 – 400 nm) para dar 26, 43 y 100 % del máximo flujo de radiación.

### 3.1.3 Sistema de circulación de la corriente gaseosa.

En los ensayos preliminares de operación en el reactor se trabajó con una bomba impulsando el aire por todo el sistema. Los caudales volumétricos de tres corrientes del sistema fueron regulados y mensurados por medio de válvulas y rotámetros: la corriente total del reactor, la del generador de formaldehído y la del frasco borboteador (“impinger”) de muestreo.

Si bien la capacidad de la bomba era suficiente para proveer caudales altos, del orden de decenas de litros por minuto, la gran pérdida de carga corriente arriba del reactor que representaban los impingers y frascos lavadores, hizo que las ventanas de acrílico del reactor –la parte más débil del circuito– se deformaran y el reactor se hinchara levemente. Por este motivo, fue necesario adaptar el sistema de circulación para operar por vacío, colocando la bomba al final del sistema. De este modo, al acotar el  $\Delta p$  se produjo una disminución en la capacidad de la bomba. Además, se

reemplazaron los controladores máxicos originalmente empleados por rotámetros de área variable que fueron calibrados con un caudalímetro de burbujas.

Entonces, en las corridas experimentales realizadas, la circulación neumática en todo el circuito es suministrada por la acción de una bomba de vacío al final del circuito. Las conducciones en el sistema están constituidas por tuberías de acero inoxidable y tuberías flexibles de PTFE.

El aire limpio y seco es generado por purificación y secado del aire del laboratorio. El aire se hace pasar por una columna rellena de carbón activado para retener posibles impurezas y luego se seca la corriente de aire haciéndola pasar por una segunda columna rellena con esferas de silica-gel.

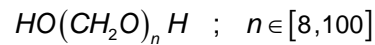
En suma, la alimentación al reactor está conformada por tres corrientes distintas que se unen justo antes de la entrada al reactor. La primera es una corriente de aire limpio y seco. La segunda es una corriente con alto contenido de humedad que se logra mediante el burbujeo en agua destilada del aire limpio y seco en un frasco borboteador. La tercera corriente es la que contiene el formaldehído gaseoso.

#### 3.1.4 Generación de formaldehído gaseoso

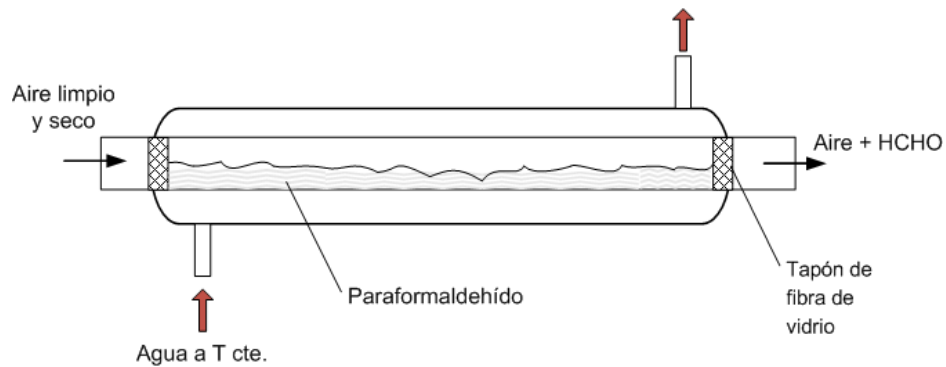
El formaldehído puro en fase gas puede ser obtenido a partir de la solución acuosa de formaldehído (formalina) o por despolimerización de alguno de los polímeros de HCHO: trioxano (un polímero cíclico) o paraformaldehído.



Una de las formas más sencillas de obtener HCHO puro en fase gas consiste simplemente en el calentamiento de una masa de paraformaldehído, un polímero sólido de formaldehído (Leach et al., 1984; Hori y Arashidani, 1997). El paraformaldehído es una cadena lineal de monómeros de formaldehído bajo la forma de un polvo blanco que, al ser calentado, libera lentamente por sublimación el monómero puro gaseoso (Walker 1944). Su fórmula es:



La manera adoptada de generar formaldehído gas, tanto por su sencillez como por su costo, fue el calentamiento de paraformaldehído (Aldrich, grado reactivo). Para esta generación “en línea” del contaminante, se rellenó parcialmente el conducto interior de un refrigerante recto con el polvo de paraformaldehído, a través del cual se hizo pasar el aire limpio y seco (Figura 3-2).



**Figura 3-2.** Esquema del generador de HCHO en línea.

El tubo exterior del refrigerante se conectó a un baño termostático para calentar esa sección de conducto y favorecer la liberación de formaldehído. Mediante el ajuste de la temperatura en el baño, se logra aumentar o disminuir la generación de formaldehído, siendo esta mayor a medida que aumenta la temperatura.

Sin embargo, esta forma de generar el HCHO resultó, aunque efectiva, un tanto dificultosa desde el punto de vista de la repetitividad. Para idénticas condiciones en cuanto a las condiciones fijadas en el sistema en cuanto a caudales y temperatura del generador en dos ocasiones, las concentraciones generadas no eran exactamente iguales. Esto conllevaba a un nuevo ajuste de la temperatura necesaria para lograr la concentración deseada, algo que en general implicaba sucesivas pruebas extendiendo los tiempos experimentales.

La concentración deseada de formaldehído y el nivel de humedad a la entrada del reactor se logran mediante el ajuste de la temperatura del baño termostático y la regulación de los caudales entre las tres corrientes.

Los caudales volumétricos fueron determinados mediante el uso de rotámetros de área variable para tres corrientes del sistema: la corriente total que circula por el reactor, la corriente que pasa a través del lecho de paraformaldehído para la generación del contaminante y por último, la corriente que pasa por el puerto de muestreo.

El caudal total que pasa por el reactor es un dato totalmente relevante, ya que de él depende la "performance" del reactor; el caudal volumétrico de muestreo, esto es, el que pasa por el frasco borboteador del tipo impinger –junto con el tiempo de muestreo– es necesario para poder relacionar las concentraciones en fase líquida y

gaseosa; el caudal de la corriente del generador se midió y controló para garantizar la mayor estabilidad en las condiciones de liberación del HCHO.

### **3.2 Inmovilización del catalizador.**

Existen varias técnicas de deposición de  $\text{TiO}_2$ , aunque todas ellas pueden clasificarse en dos categorías: las que generan 'in situ' el catalizador ( $\text{TiO}_2$ ) a partir de un precursor de titanio para su fijación al soporte (como el conocido método de sol-gel) y aquellas que utilizan el polvo del catalizador previamente hecho (Pozzo et al. 1997) para adherirlo al soporte (impregnación). Estos dos grupos presentan a su vez una serie bastante amplia de variantes entre ellas.

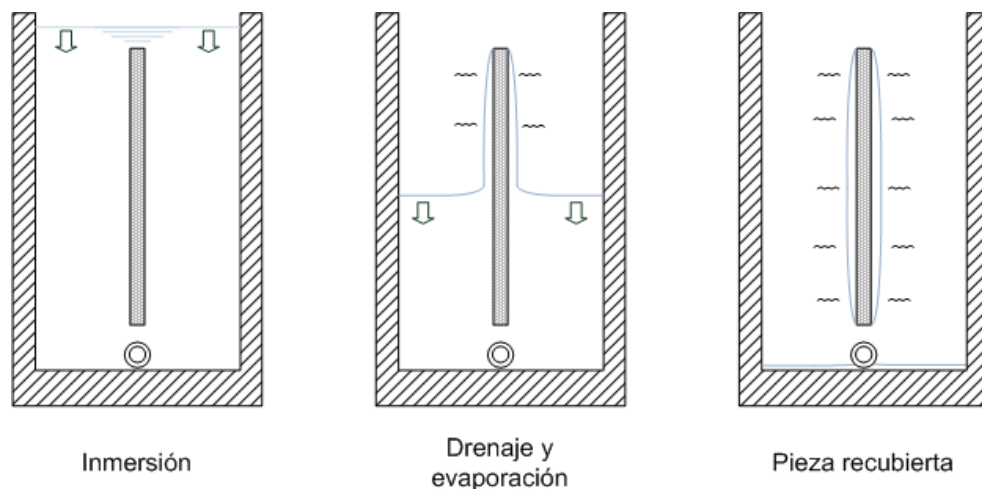
En la etapa preliminar de trabajo se optó por ensayar dos técnicas distintas, una perteneciente a cada tipo de técnica: una técnica de sol-gel y una técnica de impregnación.

La inmovilización por sol-gel modificada (Balasubramanian et al. 2003) consiste en la preparación de una solución 0.5 M de isopropóxido de titanio ( $\text{Ti-O-}i\text{-Pr}$ )<sub>4</sub> en isopropanol (*i*-PrOH), a la que se le agregan cantidades adecuadas de dietanolamina (DEA) como estabilizante y agua. Esta solución se emplea en el proceso de "dip-coating" (Figura 3-3) y luego se calcina la pieza a 600 °C. La modificación crucial propuesta por los autores consiste en la adición de dióxido de titanio en polvo puro a esta solución, obteniendo una solución que permite una elevada concentración del catalizador

depositado por unidad de superficie. Esta suspensión debe ser agitada continuamente para evitar que el dióxido de titanio decante.

La inmovilización por impregnación (Zhang 1999) consiste en la preparación de una suspensión de dióxido de titanio en polvo (Degussa P25) en una solución de metanol en agua al 25% (v/v); la concentración de  $\text{TiO}_2$  en la suspensión es de aproximadamente 180 (g/L). Con esta suspensión se cubre la placa de acero inoxidable y luego se lleva a 300 °C durante 5 horas.

Para las dos técnicas, los depósitos se realizaron por medio de una pequeña cubeta de acrílico (Figura 3-3) que permite colocar las suspensiones y la placa a depositar, la cual comienza a vaciarse dejando la placa con una película de catalizador que, al quedar expuesta al aire, va evaporando y secándose para luego ser calcinada a la temperatura correspondiente.



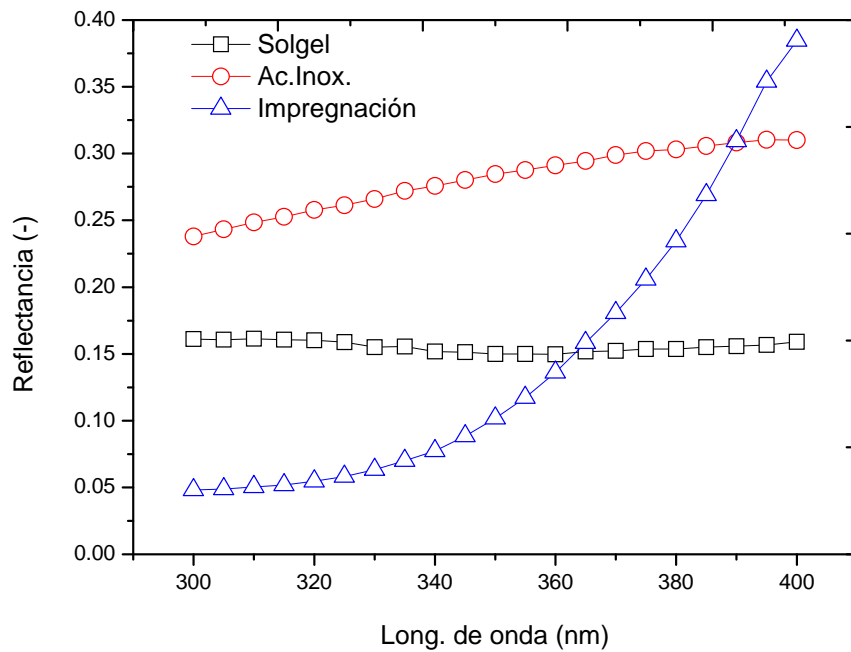
**Figura 3-3.** Método de inmovilización del catalizador por “dip-coating”

Para la técnica de impregnación se realizaron además recubrimientos utilizando un pincel para esparcir la suspensión.

Para la determinación de las propiedades ópticas de las capas de  $\text{TiO}_2$  inmovilizadas, se hicieron medidas en un espectrofotómetro UV - visible (Optronic OL 750-C) utilizando el accesorio de esfera integradora. Las propiedades ópticas que se determinaron fueron reflectancia difusa y reflectancia total en el rango de longitudes de onda de interés (300 – 400 nm), fijado por la absorción de radiación por parte del  $\text{TiO}_2$  por un lado y por la distribución espectral de potencia de las lámparas a utilizar en el reactor por el otro.

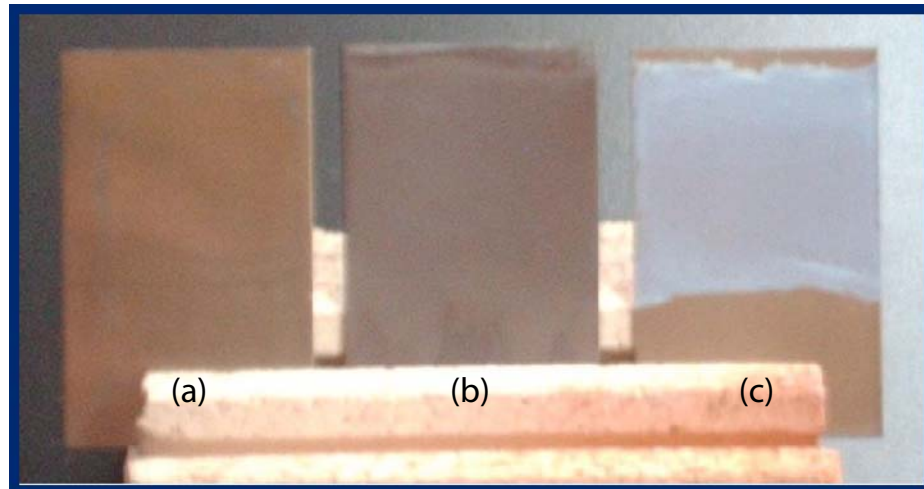
En el caso del acero inoxidable sin recubrimiento de  $\text{TiO}_2$ , es decir el material de soporte solo, se hicieron mediciones de reflectancia total y difusa y se encontró que sus valores son casi idénticos entre los 300 y 400 nm, indicando que la componente especular es mínima. Por otra parte, la reflectancia presenta una muy suave dependencia con la longitud de onda (Figura 3-4).

Para la placa sobre la cual se aplicó la técnica de impregnación, se puede observar que la reflectancia es fuertemente dependiente de la longitud de onda, siendo su valor menor a las más bajas longitudes de onda estudiadas en virtud de la alta absorción que presenta el  $\text{TiO}_2$  en esa zona de espectro (Figura 3-4). Por arriba de los 380 nm aproximadamente, el  $\text{TiO}_2$  deja de absorber radiación y la curva de reflectancia alcanza sus valores máximos. Este comportamiento es consistente con el que presenta el catalizador puro, lo cual puede explicarse por el gran espesor de la capa de catalizador depositada de esta forma.



**Figura 3-4.** Reflectancia difusa de los recubrimientos

Los recubrimientos obtenidos por sol-gel modificado muestran un comportamiento con poca dependencia de la longitud de onda, al menos en el rango estudiado; al conseguirse un film de catalizador delgado este se comportaría como una película semitransparente, dando lugar a una medida de una reflectancia compuesta en la que intervienen las propiedades de la película y del soporte en forma conjunta. Los depósitos obtenidos por sol-gel modificado presentan un comportamiento intermedio entre el caso sin depósito y uno constituido prácticamente solo por  $\text{TiO}_2$  (impregnación).



**Figura 3-5.** Fotografías de placas recubiertas. (a) acero inoxidable solo; (b) recubrimiento por sol-gel modificado; (c) recubrimiento por impregnación.

A los fines de poder decidir por uno u otro proceso de inmovilización, se compararon primeramente desde el punto de vista de la adherencia y las propiedades ópticas de los recubrimientos, dado que de ellas dependen tanto la reactividad de la placa como su capacidad de intercambiar radiación. En los dos casos se lograron adherencias suficientes para evitar el arrastre por una corriente gaseosa. Las pruebas preliminares de reactividad realizadas posteriormente mostraron buena eficiencia de la capa realizada por impregnación y se optó por utilizar esta técnica en el reactor de placa plana. La fotografía en la Figura 3-5 permite comparar visualmente el material solo con los dos tipos de recubrimientos.

Debe tenerse en cuenta que el objetivo último del trabajo es el diseño de un reactor corrugado que implica la búsqueda de un recubrimiento de catalizador que

aprovechara de la mejor manera la radiación recibida, por lo que era deseable obtener superficies catalíticas que absorban y a la vez reflejen radiación de manera de permitir una mayor interacción entre sí.

#### *Preparación del catalizador*

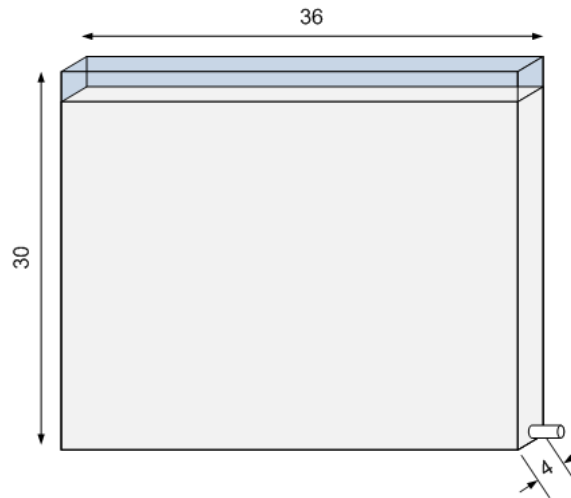
El material de soporte elegido para recubrir con  $TiO_2$  fue el acero inoxidable. La elección de este material se justifica por la búsqueda de un soporte rígido, opaco e inerte. Se optó por el tipo 316, una aleación de inoxidable de mayor resistencia a la corrosión que otros aceros al cromo-níquel. Se trabajó con un acero de espesor 0,6 mm.

El método de inmovilización utilizado fue tomado de Zhang (1999), aunque modificado tanto en las concentraciones de  $TiO_2$  utilizadas en la suspensión como en la técnica de inmovilización propiamente dicha. En el trabajo citado, el recubrimiento se logra esparciendo la suspensión sobre la superficie metálica mediante el uso de un pincel, mientras que aquí se aplicó una técnica de "dip-coating".

Primeramente se preparó una suspensión de  $TiO_2$  puro en polvo (Degussa P25) en una solución de metanol en agua al 25 % (v/v). El polvo de  $TiO_2$  se agregó hasta alcanzar una concentración de 45 g/L mediante agitación intensa; como punto de comparación, en el trabajo de Zhang se utilizó una concentración cuatro veces mayor, aunque la técnica de impregnación sólo incluía una capa aplicada con pincel.

Para la técnica de impregnación se construyó una cubeta de acrílico con una capacidad total de 4,32 L, con las dimensiones –en centímetros– que se muestran en la Figura 3-6.





**Figura 3-6.** Cubeta para la fijación del catalizador

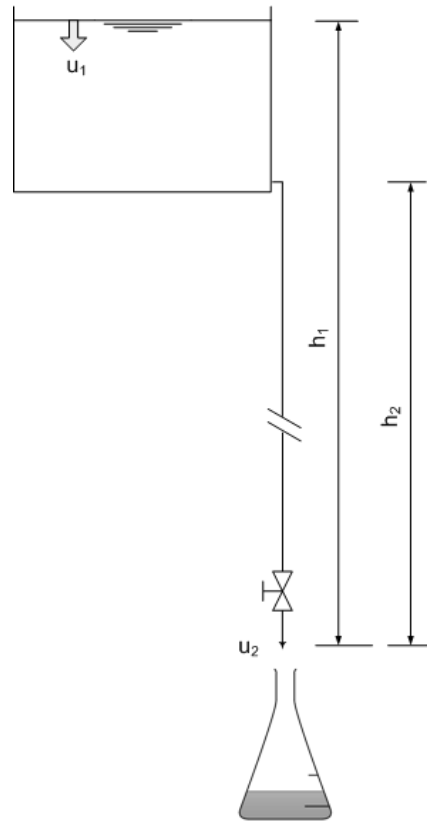
En la técnica de dip-coating empleada se optó por eliminar la presencia de un motor que elevara la placa sumergida en la suspensión de catalizador. En su lugar, se diseñó la cubeta de acrílico de modo tal que permitiera la evacuación de fluido por su parte inferior. Esta técnica por vaciado de cubeta es un método inédito y original desarrollado expresamente para este trabajo de tesis.

El principio de Torricelli –un resultado aproximado que parte de la aplicación del Teorema de Bernoulli– establece que la velocidad de evacuación de un fluido por un orificio sólo depende de la altura de la columna de líquido. La expresión para esta velocidad es:

$$u = \sqrt{2gh} \quad (3.1)$$

Por lo tanto, para lograr una velocidad de descenso de líquido aproximadamente constante, se conectó a la salida de la cubeta una manguera de 3 metros de longitud.

De este modo, y elevando la cubeta se logra un dispositivo con una columna de líquido de más de 3 metros.



**Figura 3-7.** Técnica de dip-coating por vaciado de cubeta

De acuerdo al principio de Torricelli entonces, la velocidad inicial de evacuación será mayor que cuando la cubeta esté casi vacía, aunque gracias a la columna de líquido de 3 metros, esta diferencia no supera el 5%. Esto último se verifica al aplicar la ecuación (3.1) para las dos situaciones, inicial y final:

$$\frac{u_2|_{h_1}}{u_2|_{h_2}} = \frac{\sqrt{2gh_1}}{\sqrt{2gh_2}} = \sqrt{\frac{h_1}{h_2}} = \sqrt{\frac{3.3}{3.0}} = 1.049 \quad (3.2)$$

Puesto que, de acuerdo a la ecuación de continuidad, debe cumplirse que  $u_1 A_1 = u_2 A_2$ , la velocidad de descenso de líquido  $u_1$  también difiere en menos de 5% entre el inicio y el final del proceso. La velocidad de descenso promedio en las experiencias de inmovilización fue de 10 cm/s.

### 3.3 Determinación de formaldehído en aire

La determinación de concentraciones de formaldehído en fase gaseosa no es un tópico menor. Existen numerosas técnicas analíticas destinadas a la detección de un amplio rango de concentraciones de HCHO que son aplicadas en diversos ámbitos académicos e industriales. Entre ellas podemos citar técnicas cromatográficas, tanto en fase gaseosa como líquida, técnicas polarográficas, fluorescencia y varias técnicas colorimétricas.

Las técnicas colorimétricas se encuentran entre las más utilizadas. Una de ellas es el Método del Ácido Cromotrópico (Chromotropic Acid Method, CTA), un estándar del NIOSH<sup>4</sup> para la detección de HCHO en aire, que consiste en la medición de absorbancia a una longitud de onda de 580 nm de un compuesto que resulta de la reacción del HCHO con el mencionado Ácido Cromotrópico [5808-22-0] en medio fuertemente ácido (NIOSH 1994). Es uno de los métodos más ampliamente utilizados (Georghiou y Ho,

---

<sup>4</sup> NIOSH: National Institute of Occupational Safety and Health, Instituto Nacional de Salud y Seguridad Ocupacional de los Estados Unidos.

1989) y el recomendado por el propio NIOSH (Fagnani et al. 2003). Respecto a otra técnica colorimétrica ampliamente difundida, el Método de la Pararosanilina –que, de acuerdo a Miksch et al. (1981) es más sensible que el CTA–, el método del ácido cromotrópico es superior en términos de eficiencia de recolección, interferencias de otros compuestos, exactitud, precisión y estabilidad de las muestras (Petreas et al. 1986).

La técnica adoptada entonces fue la recomendada por el NIOSH, el método del Ácido Cromotrópico. Como se dijo, es una técnica colorimétrica basada en la absorción y posterior reacción química del HCHO en una solución de bisulfito de sodio en agua al 1%. A 4.0 mL de esta solución se le agregan 100  $\mu$ L de una solución de Ácido Cromotrópico (Anedra, grado reactivo) en agua al 1% y luego 6 mL de ácido sulfúrico concentrado, agitando suavemente. Esta solución debe colocarse en baño termostático a 95 °C durante 15 minutos. Esto da como resultado una solución color púrpura, cuya absorbancia se mide a 580 nm, luego de 2 a 3 horas de retirada del baño. Mediante una curva de calibrado apropiada, se determina la concentración de HCHO en la solución captadora, que mediante el tiempo y caudal de muestreo, se traduce en la concentración en la fase gas.

La técnica del NIOSH acepta caudales de muestreo entre 0,2 y 1,0 L/min; el caudal máximo que se fijó para tratar en el reactor es de 4,0 L/min. Por lo tanto, la corriente que sale del reactor debió ser dividida de modo de asegurar que la corriente de muestreo no superara en caudal el valor máximo de 1 L/min. Para lograr la captura del HCHO se incluyeron en el sistema frascos borboteadores tipo impinger y frascos lavadores que operan en serie y paralelo, tanto para la toma de muestras como para remover completamente el HCHO de la corriente gaseosa.

### 3.4 Ensayos experimentales.

El dispositivo experimental fue construido, por motivos de simplicidad de diseño y operación, para recoger muestras sólo a la salida del reactor.

Para determinar la concentración de formaldehído a la entrada se tomaron muestras a lo largo del tiempo con todo el dispositivo operando normalmente, inclusive con las lámparas encendidas pero ocluidas por un material opaco entre las lámparas y las ventanas del reactor impidiendo el ingreso de radiación. Esto se hizo con el fin de alcanzar en las lámparas un estado estacionario desde el punto de vista eléctrico y térmico, de modo de garantizar estabilidad en la emisión de radiación al momento de iniciar cada reacción.

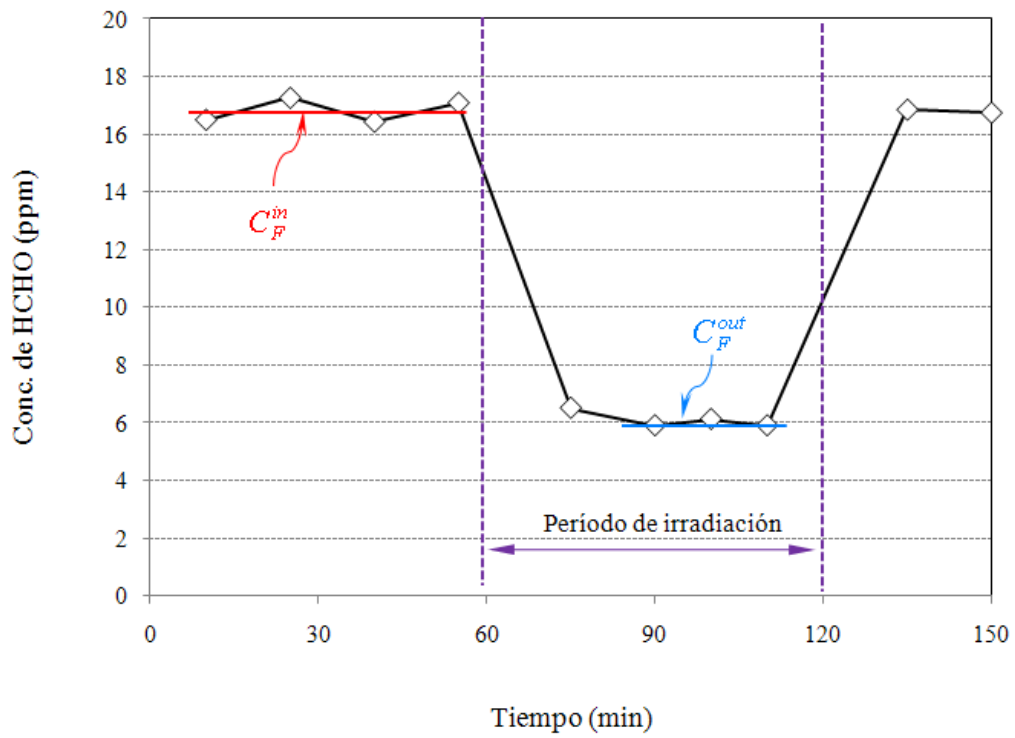
La concentración de HCHO a la entrada  $C_F^{in}$  queda fijada cuando las distintas muestras tomadas en un lapso de tiempo presentan valores que no difieren entre sí significativamente, donde puede considerarse que se ha alcanzado un estado estacionario (Figura 3-8).

Una vez alcanzado el estado estacionario con la concentración de entrada, se descubren las lámparas para dar comienzo a la etapa de reacción. Se toman muestras en el tiempo hasta hallar un nuevo estado estacionario en el que la concentración se mantenga constante. Así, se tiene la concentración de salida de formaldehído,  $C_F^{out}$ .

Por último, vuelven a cubrirse o apagarse las lámparas y se verifica que la concentración de entrada al reactor no haya variado. Con las concentraciones de entrada y salida puede calcularse la conversión lograda en el reactor mediante:

$$x = \frac{C_F^{in} - C_F^{out}}{C_F^{in}} \quad (3.3)$$

Los resultados de una corrida típica se presentan en la Figura 3-8, en este caso para una radiación al 100 % y una humedad relativa de 10 %.

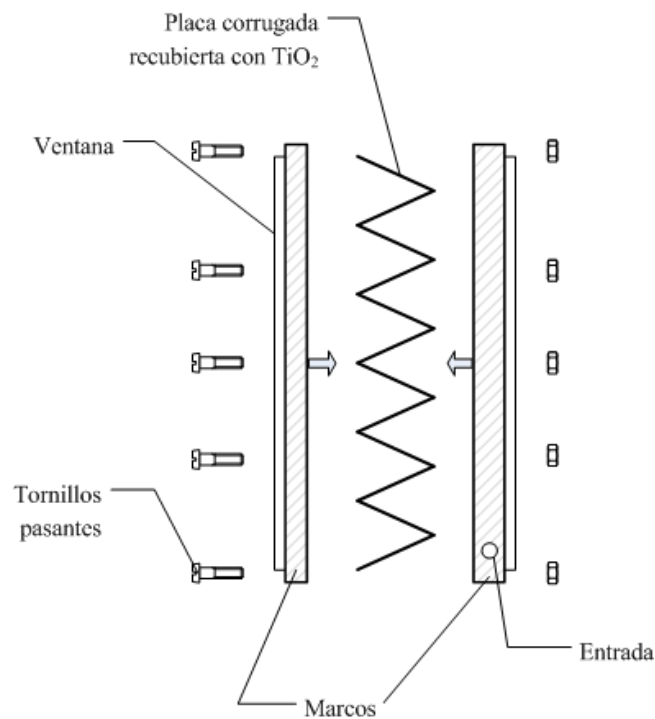


**Figura 3-8.** Resultados de una corrida típica

### 3.5 Reactor de pared corrugada.

#### 3.5.1 Descripción del reactor

El reactor corrugado emplea el mismo par de marcos desmontables que se utilizó en el reactor de la placa plana. En su interior se coloca la placa corrugada de acero inoxidable recubierta con el catalizador, tal como se muestra en la Figura 3-9. La versatilidad del diseño permite colocar y estudiar distintas configuraciones geométricas en el interior del reactor, permitiendo por ejemplo estudiar la conversión de HCHO para distintos ángulos de plegado.



**Figura 3-9.** Montaje del reactor corrugado

Se trabaja con un ángulo de aproximadamente 57 °, obteniéndose un número total de 17 canales de sección triangular. El aire conteniendo el contaminante entra por

uno de los costados del reactor por una perforación a través del marco de acrílico, encontrándose con el primer canal. Hacia los extremos de cada canal, una abertura en uno de los lados permite que el aire pase al canal siguiente, en una especie de zig-zag con cambios de dirección de 180°.

Para esta geometría, se utilizó una plancha de acero inoxidable 316 de 20 cm de ancho y 0.6 mm de espesor. La longitud de la misma fue calculada en base al ángulo de pliegue deseado y al ancho del reactor entre ventanas.

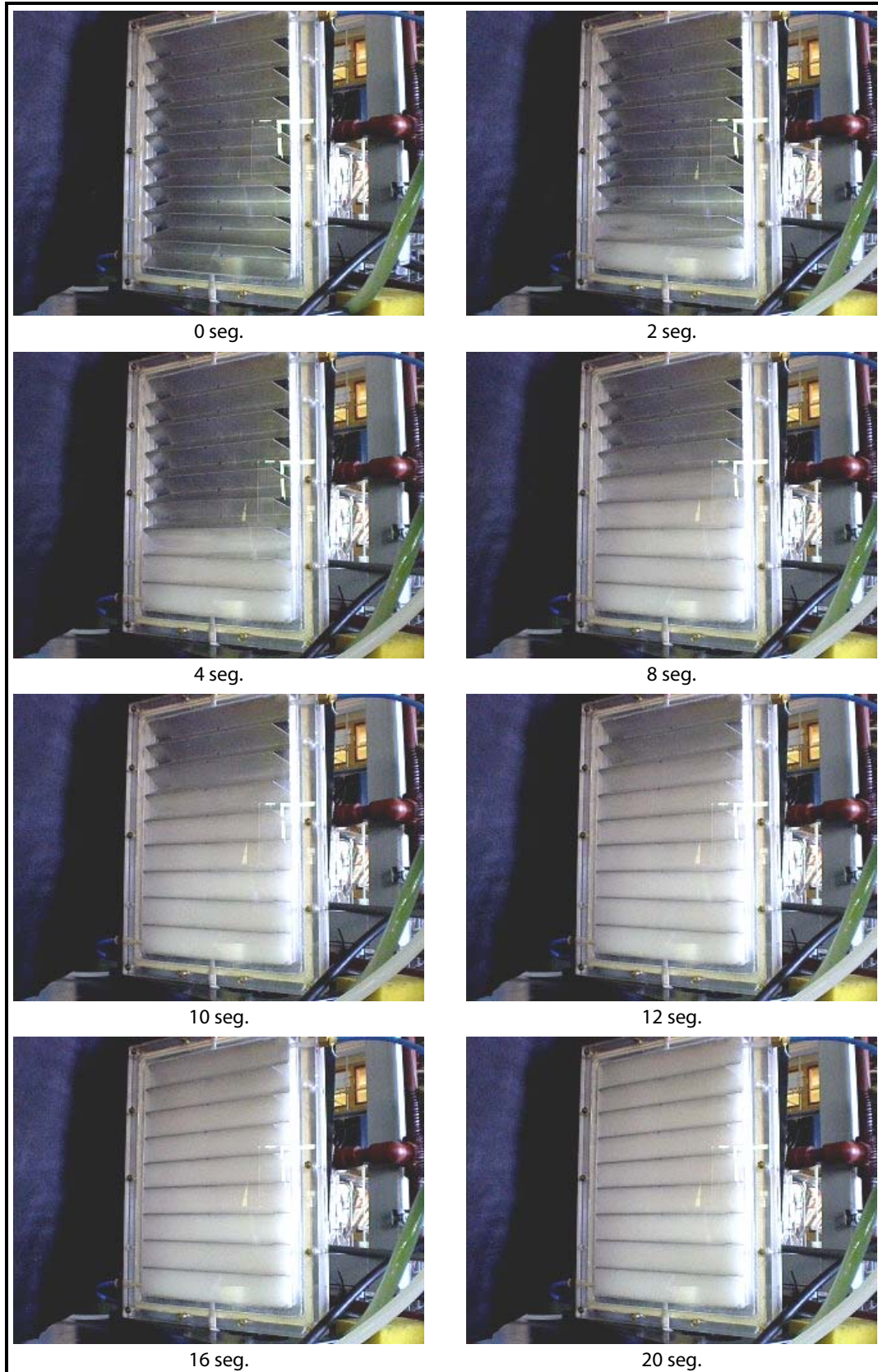
Puesto que el reactor opera en continuo y es de un solo paso, la circulación entre uno y otro canal triangular se da por una abertura hacia el final de una de las caras del prisma triangular, que lo conecta con el siguiente. Las aristas de los prismas hacen tope con las ventanas de acrílico, a través de las cuales ingresa la radiación.

### 3.5.2 Prueba fluidodinámica.

La circulación a través de los canales fue puesta a prueba en un reactor de idénticas dimensiones y geometría. Se hizo circular humo a través de los canales para poder visualizar el flujo en el interior del reactor e identificar posibles cortocircuitos.

En la Figura 3-10 se presenta una secuencia de imágenes en las que se puede apreciar distintos momentos en la prueba fluidodinámica. Se verificó experimentalmente un excelente funcionamiento, sin cortocircuitos detectables a





**Figura 3-10.** Secuencia fotográfica de la prueba fluidodinámica

la vista, con una circulación del humo de canal en canal, llenándose sucesivamente con el humo todo el volumen del reactor

Al dejar de alimentar el reactor con el humo, también se observó cómo cada canal, a su tiempo, va limpiándose en forma sucesiva.

### 3.5.3 Materiales y métodos.

En este punto, vale decir que todas las técnicas experimentales apuntadas anteriormente para el reactor de placa plana, aplican y se emplean en la nueva configuración.

En primer lugar, el dispositivo experimental completo que se utiliza es el mismo montado para el reactor de placa plana, desarrollado en la Sección 3.1.

El método de inmovilización es idéntico al descrito en la Sección 3.2, sólo que en el interior de la cubeta se coloca la placa de acero inoxidable plegada, de manera tal que los canales se desarrollan en el sentido de evacuación de la suspensión.

La toma de muestras y determinación de las concentraciones de HCHO e la entrada y la salida del reactor se realiza tal cual lo descrito en las secciones 3.3 y 3.4.

## ***ESTUDIO CINETICO: REACTOR DE PLACA PLANA***

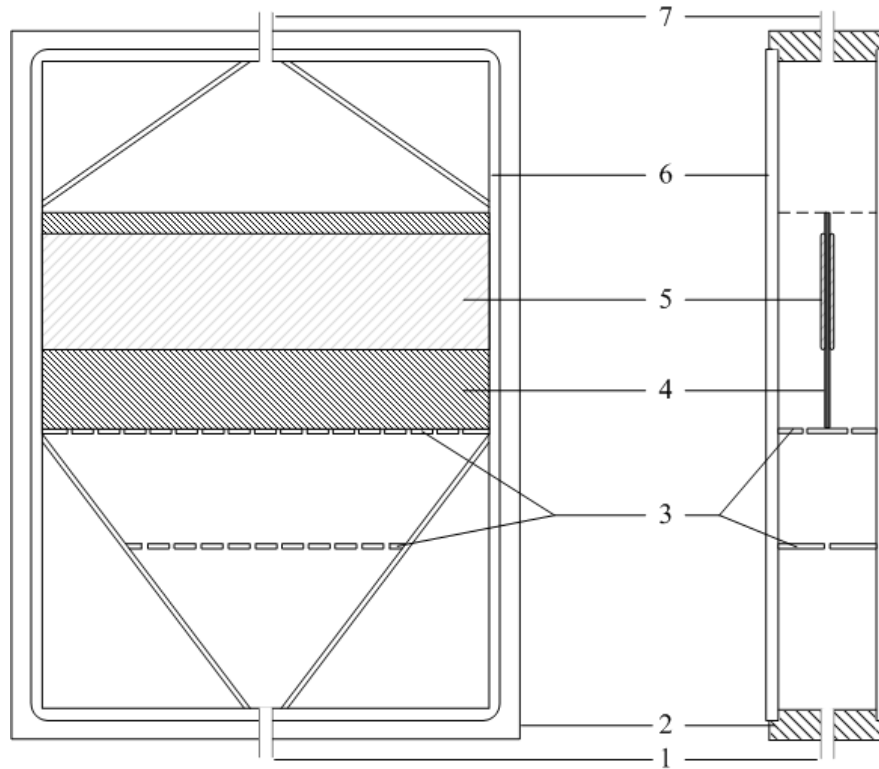
---

---

#### **4.1 Configuración del reactor de placa plana.**

El reactor de placa plana se utilizó en la realización de corridas experimentales para la obtención de los parámetros cinéticos, puesto que esta configuración sencilla ofrece ventajas desde el punto de vista del modelo de radiación, así como en el modelo de flujo del reactor.

En este caso, se colocó en el centro del reactor la placa plana recubierta con el catalizador (Figura 4-1). El aire, que pasa por sobre ambos lados de la placa, llega desde un distribuidor de flujo hecho de acrílico sobre el que se perforaron gran número de orificios; de este modo se obtuvieron perfiles de velocidad y de concentraciones desarrollados al comienzo de la zona de reacción.



**Figura 4-1.** Esquema detallado del reactor de placa plana

1.- Entrada; 2.- Marco; 3.- Distribuidores de flujo; 4.- Placa de acero inoxidable; 5.- Área recubierta con  $\text{TiO}_2$ ; 6.- Ventanas de acrílico; 7.- Salida

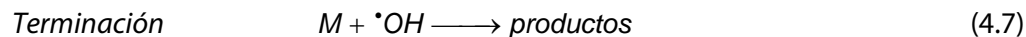
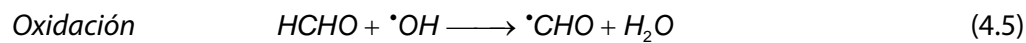
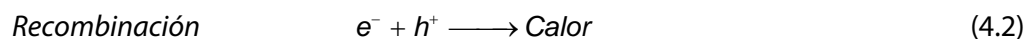
## 4.2 Teoría

### 4.2.1 Velocidad de reacción

El punto de partida para el estudio cinético es un mecanismo de reacción simplificado basado en el propuesto por Yang et al. (2000). A partir de este mecanismo

se desarrolló una expresión cinética analítica para la velocidad de desaparición de HCHO por vía fotocatalítica.

El esquema cinético utilizado comprende las siguientes etapas de reacción:



En la etapa (4.7),  $M$  es cualquier especie inerte capaz de consumir radicales oxhidrilo.

En base a este esquema de reacción y, aplicando la hipótesis de estado estacionario cinético (o micro estado estacionario) para la velocidad de generación neta

de especies radicales o inestables, así como para electrones ( $e^-$ ) y huecos ( $h^+$ ), puede obtenerse la velocidad de desaparición de  $HCHO$ .

A continuación se detallan los pasos algebraicos para la derivación de la expresión de velocidad de reacción:

La velocidad de desaparición de  $HCHO$  de acuerdo a la etapa (4.5) del esquema cinético, es:

$$r_F = r_5 = -k_5 C_F C_{OH} \quad (4.9)$$

siendo  $k_5$  la constante cinética.

La velocidad neta de generación de radicales oxhidrilo se plantea del siguiente modo:

$$r_{OH} = k_3 C_{h^+} C_{OH^-} - k_5 C_{CH_2O} C_{OH} - k_6 C_{CHO} C_{OH} - k_7 C_M C_{OH} - k_8 C_{HCOOH} C_{OH} \cong 0 \quad (4.10)$$

y es igualada a cero aplicando la hipótesis de estado estacionario cinético, al ser considerada ésta una especie altamente inestable.

Las velocidades de reacción de electrones y huecos también deben ser planteadas para despejar la concentración de  $h^+$  que interviene en el balance de oxhidrilos. En ambos casos, se ha aplicado también la hipótesis de micro estado estacionario:

$$r_{h^+} = r_g - k_2 C_{h^+} C_{e^-} - k_3 C_{OH^-} C_{h^+} \cong 0 \quad (4.11)$$

$$r_{e^-} = r_g - k_2 C_{h^+} C_{e^-} - k_4 C_{O_2} C_{e^-} \cong 0 \quad (4.12)$$

Combinando estas dos últimas ecuaciones, puede obtenerse una expresión cuadrática para  $h^+$ :

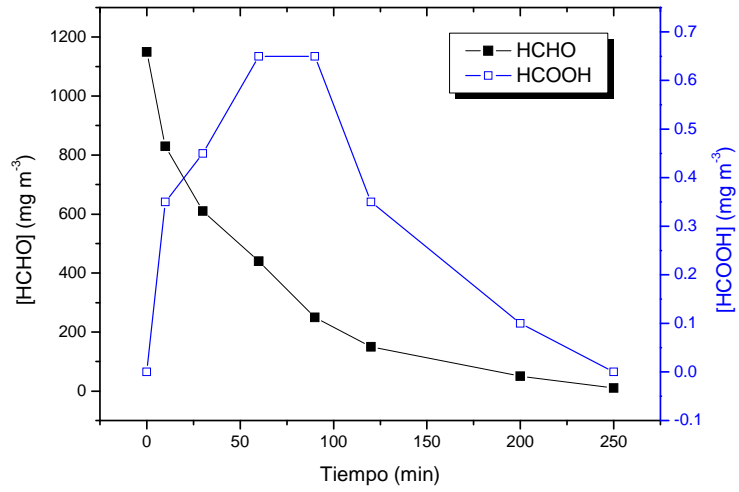
$$k_2 k_3 C_{OH^-} (C_{h^+})^2 + k_3 k_4 C_{OH^-} C_{O_2} C_{h^+} - k_4 C_{O_2} r_g = 0 \quad (4.13)$$

Esta expresión para la concentración de huecos se resuelve tomando la raíz positiva, la única con sentido físico:

$$C_{h^+} = \frac{k_4}{2k_2} C_{O_2} \left( -1 + \sqrt{1 + \frac{4k_2}{k_3 k_4 C_{OH^-} C_{O_2}} r_g} \right) \quad (4.14)$$

El ácido fórmico (HCOOH) formado en la etapa (4.6) es un intermediario orgánico que, de acuerdo a los resultados publicados por Shiraishi et al. (2005), tiene una velocidad de desaparición rápida, comparada con su velocidad de generación. Como resultado de esto, tal como puede verse en la Figura 4-2, el ácido fórmico presenta concentraciones varios órdenes de magnitud menores que el formaldehído.





**Figura 4-2.** Concentraciones de HCHO y HCOOH (Shiraishi et al., 2005)

En cualquier caso, en algunos ensayos preliminares realizados en el laboratorio, no se detectó ácido fórmico. Entonces, la hipótesis de estado estacionario cinético también se aplicó al ácido fórmico.

Suponiendo que las concentraciones de  $O_2$  y  $OH^-$  adsorbidos son constantes y, realizando un balance de los sitios de adsorción sobre la superficie del catalizador para el agua y el formaldehído, con un comportamiento competitivo entre estas dos especies, la expresión resultante para la degradación fotocatalítica de HCHO es:

$$r_F = r_5 = -\alpha_1 \frac{(-1 + \sqrt{1 + \alpha_2 r_g}) C_F}{1 + \kappa_w C_w + \kappa_F C_F} \quad (4.15)$$

Esta expresión cinética de cuatro parámetros ( $\alpha_1, \alpha_2, \kappa_W, \kappa_F$ ) es una función de la concentración de formaldehído en el interior del reactor ( $C_F$ ), de la concentración de vapor de agua ( $C_W$ ) y de la velocidad local superficial de generación de pares electrón-hueco ( $r_g$ ). Los parámetros cinéticos son combinaciones de constantes cinéticas, concentraciones de especies inertes o presentes en exceso y que por lo tanto se consideran constantes, y de constantes de equilibrio de adsorción que vinculan las concentraciones superficiales con las del seno del fluido ("bulk"). Esas constantes de adsorción surgen del balance de sitios sobre la superficie del catalizador. Un desarrollo detallado de la obtención de la expresión cinética se presenta en el Apéndice 1.

La velocidad local superficial de generación de pares electrón-hueco puede ser definida como:

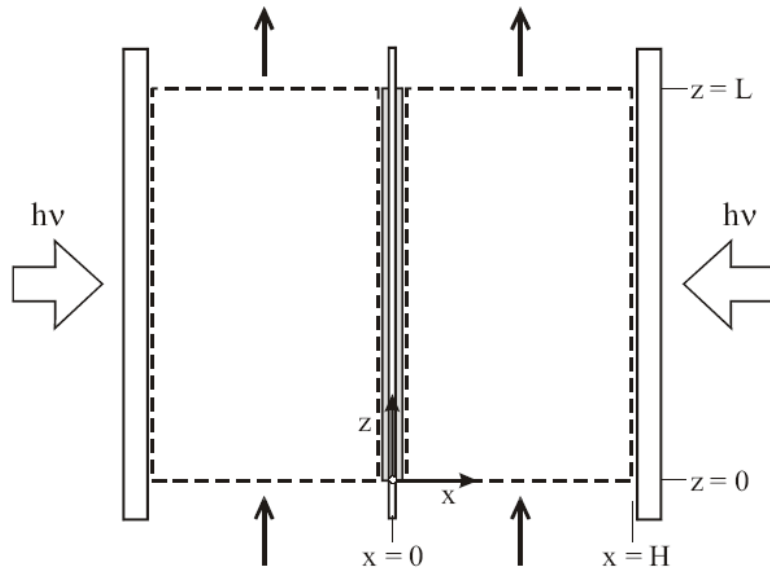
$$r_g(\underline{x}) = \int_{\lambda} \Phi_{\lambda} e_{\lambda}^{a.s}(\underline{x}) d\lambda = \bar{\Phi} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^{a.s}(\underline{x}) = \bar{\Phi} \cdot e^{a.s}(\underline{x}) \quad (4.16)$$

donde  $e^{a.s}$  es la Velocidad Superficial Local de Absorción de Fotones (LSRPA, del inglés "Local Superficial Rate of Photon Absorption"), una función de la posición ( $\underline{x}$ ) y de la longitud de onda  $\lambda$ , y  $\bar{\Phi}$  es un rendimiento cuántico primario promediado en longitudes de onda.

#### 4.2.2 Balance de materia

El desarrollo de un modelo simple para este reactor debe tener en cuenta la existencia de una zona central de reacción determinada por los límites donde se inmovilizó el catalizador (zona 5 en la Figura 4-1).

El caudal total proveniente del distribuidor de flujo se supone dividido en partes iguales, con idénticos perfiles de velocidad. Por otro lado, la radiación emitida por los dos conjuntos de lámparas es medida y controlada para producir flujos de radiación iguales a cada lado de la placa fotocatalítica. Por lo tanto, se considera que la placa de acero divide al volumen de reacción en dos regiones simétricas (Figura 4-3) que operan como dos reactores en paralelo. Así, el balance de materia puede ser establecido simplemente para una sola de estas regiones.



**Figura 4-3.** Sistema coordenado para el balance de materia (reactor de placa plana)

La corriente de aire se mueve desde la parte inferior hacia la superior del reactor a lo largo de un eje de coordenadas  $z$ . El balance de materia para el formaldehído, bajo las siguientes hipótesis,

- 📁 el reactor opera bajo condiciones de estado estacionario
- 📁 el flujo convectivo sólo existe en la dirección  $z$ .
- 📁 la reacción química ocurre solamente en la interfaz gas-sólido
- 📁 no hay reacciones homogéneas en el seno del fluido
- 📁 los flujos difusivos en la dirección  $y$  no son tenidos en cuenta
- 📁 los flujos difusivos en la dirección  $z$  son despreciables frente al flujo convectivo

puede escribirse como:

$$v_z(x) \frac{\partial C_F(x, z)}{\partial z} - D_{Fm} \frac{\partial^2 C_F(x, z)}{\partial x^2} = 0 \quad (4.17)$$

Las condiciones de contorno necesarias para resolver esta ecuación diferencial parcial están dadas por: la concentración de formaldehído a la entrada ( $z=0$ ) que se conoce experimentalmente, la condición de velocidad de reacción heterogénea sobre la superficie del catalizador ( $x=0$ ) y la condición de no penetración sobre las ventanas de acrílico ( $x=H$ ):

$$\begin{aligned}
 z = 0 \quad C_F(x, 0) &= C_F^{in} \\
 x = 0 \quad -D_{Fm} \frac{\partial C_F}{\partial x} \Big|_{x=0} &= r_F \\
 x = H \quad -D_{Fm} \frac{\partial C_F}{\partial x} \Big|_{x=H} &= 0
 \end{aligned} \tag{4.18}$$

La ecuación (4.17) puede ser integrada en el área transversal  $A_c$  (plano  $x - y$ ) para una dada posición  $z$  del siguiente modo:

$$\int_{A_c} v_z(x) \frac{\partial C_F(x, z)}{\partial z} dx dy - \int_{A_c} D_{Fm} \frac{\partial^2 C_F(x, z)}{\partial x^2} dx dy = 0 \tag{4.19}$$

Las condiciones de contorno en la coordenada  $x$  aparecen por la integración del segundo término de la ecuación (4.17):

$$\int_{A_c} v_z(x) \frac{\partial C_F(x, z)}{\partial z} dx dy - \frac{A_c}{H} \left[ D_{Fm} \frac{\partial C_F(x, z)}{\partial x} \Big|_{x=H} - D_{Fm} \frac{\partial C_F(x, z)}{\partial x} \Big|_{x=0} \right] = 0 \tag{4.20}$$

Reemplazando las condiciones de contorno, ecuaciones (4.18), en la ecuación (4.20) y haciendo uso de velocidades y concentraciones promediadas en la sección transversal, dadas por

$$\langle v_z \rangle_{A_c} = \frac{1}{A_c} \int_{A_c} v_z(x) dx dy \tag{4.21}$$

$$\langle C_F \rangle_{A_c} = \frac{\int_{A_c} C_F(x, z) v_z(x) dx dy}{\int_{A_c} v_z(x) dx dy} \tag{4.22}$$

se obtiene el balance de materia para el formaldehído en el reactor:

$$\langle v_z \rangle_{A_c} \frac{d\langle C_F \rangle_{A_c}}{dz} = a_v r_F \quad (4.23)$$

$$z = 0 \quad \langle C_F \rangle_{A_c} = C_F^{in} \quad (4.24)$$

donde  $a_v$  es el área externa catalítica por unidad de volumen y  $r_F$  es la velocidad heterogénea de desaparición de formaldehído.

Dado que el flujo de radiación incidente es prácticamente uniforme, no existe dependencia de la velocidad de reacción con la posición. Por lo tanto, la ecuación diferencial ordinaria (4.23) es resuelta insertando en ella la ecuación (4.15).

$$\langle v_z \rangle_{A_c} \frac{d\langle C_F \rangle_{A_c}}{dz} = a_v r_F = -a_v \alpha_1 \frac{(-1 + \sqrt{1 + \alpha_2 r_g}) C_F}{1 + \kappa_w C_w + \kappa_F C_F} \quad (4.25)$$

$$\kappa_F (C_F^{out} - C_F^{in}) + (1 + \kappa_w C_w) \ln \left( \frac{C_F^{out}}{C_F^{in}} \right) = - \frac{\alpha_1 a_v L}{\langle v_z \rangle_{A_c}} (-1 + \sqrt{1 + \alpha_2 r_g}) \quad (4.26)$$

Esta expresión es implícita en términos de la concentración de formaldehído a la salida del reactor  $C_F^{out} = \langle C_F \rangle_{A_c}$  ( $z = L$ ). La misma se ha resuelto por medio de un algoritmo de optimización no lineal implementado en MATLAB, utilizando como punto

de partida el conjunto completo de datos experimentales y los resultados teóricos del modelo de acuerdo a la ecuación (4.26).

La función empleada de MATLAB es el algoritmo *lsqnonlin*, que resuelve los mínimos cuadrados no lineales, incluyendo problemas de ajuste de datos no lineales. En lugar de resolver la suma de cuadrados ordinaria, este algoritmo requiere la creación de una función definida por el usuario, en este caso, la diferencia entre los valores experimentales y del modelo para las concentraciones de formaldehído a la salida del reactor,  $C_F^{out}$ . De este modo, se pudieron obtener los valores de los parámetros cinéticos, es decir,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\kappa_W$  y  $\kappa_F$ .

#### 4.2.3 Modelo del campo de radiación

El estudio cinético de una reacción fotocatalítica implica la evaluación del campo de radiación para poder determinar la velocidad local superficial de absorción de fotones (LSRPA), variable que interviene directamente en la velocidad de degradación del compuesto en estudio.

Para determinar el valor numérico la LSRPA en esta tesis se trabajó con un modelo completo a partir del método de trazado de rayos que describe la energía radiante emitida por las lámparas, que es atenuada al atravesar la ventana del reactor, y que incide sobre la capa de  $TiO_2$  e interactúa de acuerdo a sus propiedades ópticas de reflexión y absorción. La LSRPA en cada punto de la superficie catalítica se obtiene considerando las contribuciones de cada una de las cinco lámparas utilizadas a cada lado del reactor.

#### 4.2.3.1 Modelo de emisión de lámparas

Para poder evaluar el flujo de energía radiante proveniente de cada una de las lámparas se empleó el modelo de emisión de fuente extensa superficial (Cassano et al. 1995) y fue resuelto mediante un código numérico desarrollado ad-hoc en lenguaje Fortran.

Las lámparas de emisión superficial están constituidas por un tubo de vidrio cilíndrico recubierto en su pared interna con un material fluorescente. La radiación emitida por el mercurio contenido en el interior del tubo es absorbida por el material fluorescente depositado sobre la superficie, para luego ser emitida en un espectro continuo en el rango UV-visible. De acuerdo al rango del espectro electromagnético donde emitan, las lámparas pueden ser actínicas, de luz negra o fluorescentes en general.

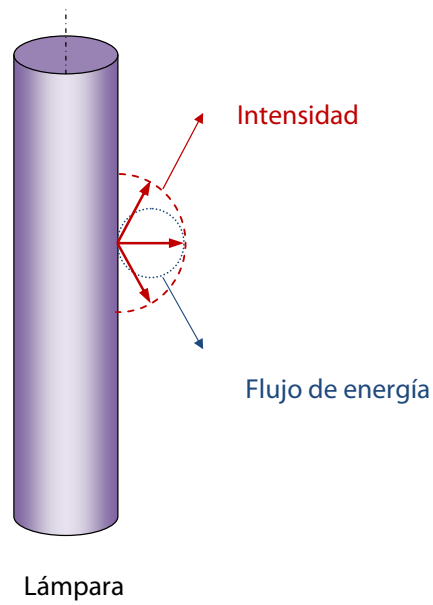
El supuesto principal de este modelo de emisión es que la potencia espectral emitida por la lámpara se distribuye por todo el perímetro del tubo exterior, de manera tal que la intensidad que sale de la superficie externa de la lámpara puede escribirse como:

$$I_{\lambda}^0 = \frac{P_{\lambda}}{2\pi^2 r_L L_L} \quad (4.27)$$

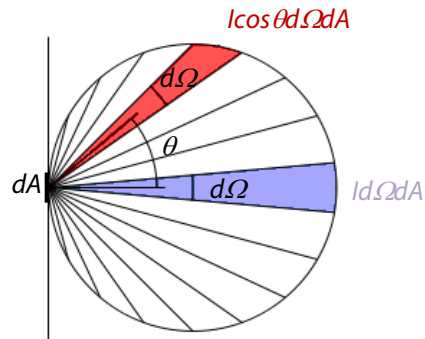
De acuerdo a Cassano et al. (1995), la lista de hipótesis se completa con:



- 📁 La radiación emitida se distribuye uniformemente en la superficie externa de la lámpara (Figura 4-4).
- 📁 Cada elemento emisor de la superficie de la lámpara emite energía en forma difusa pero dependiente de la orientación de la superficie de acuerdo a la ley del coseno de Lambert (Figura 4-5).
- 📁 La cantidad de energía que un elemento emisor emite por unidad de tiempo es proporcional a su extensión e independiente de su posición.
- 📁 Se considera la lámpara como un cilindro rodeado de una superficie matemática de espesor nulo, de suerte tal que un haz de radiación no cambia de intensidad ni de dirección al atravesar este envoltorio.
- 📁 Se desprecian las variaciones en la emisión de la lámpara en el sentido longitudinal.
- 📁 La emisión de la lámpara se encuentra en estado estacionario.



**Figura 4-4.** Emisión superficial de lámpara (adaptada de Cassano et al., 1995)



**Figura 4-5.** Ley del coseno de Lambert

Si el medio existente entre la lámpara y la pared del reactor es diatínico (esto es, un medio en el que la intensidad no cambia con la trayectoria) la intensidad incidente

sobre la pared catalítica se obtiene afectando la expresión anterior por la transmitancia de la pared del reactor.

Para validar el modelo de emisión, se compararon los valores de flujo de energía radiante con valores provenientes de mediciones experimentales efectuadas con un radiómetro. Estos resultados se presentan en el Apéndice 2, en el que se comparan los resultados teóricos y experimentales del flujo radiante en 27 posiciones en torno al baricentro de una lámpara. Con los resultados numéricos obtenidos se seleccionó la región de la placa fotocatalítica con mayor uniformidad de flujo de energía radiante.

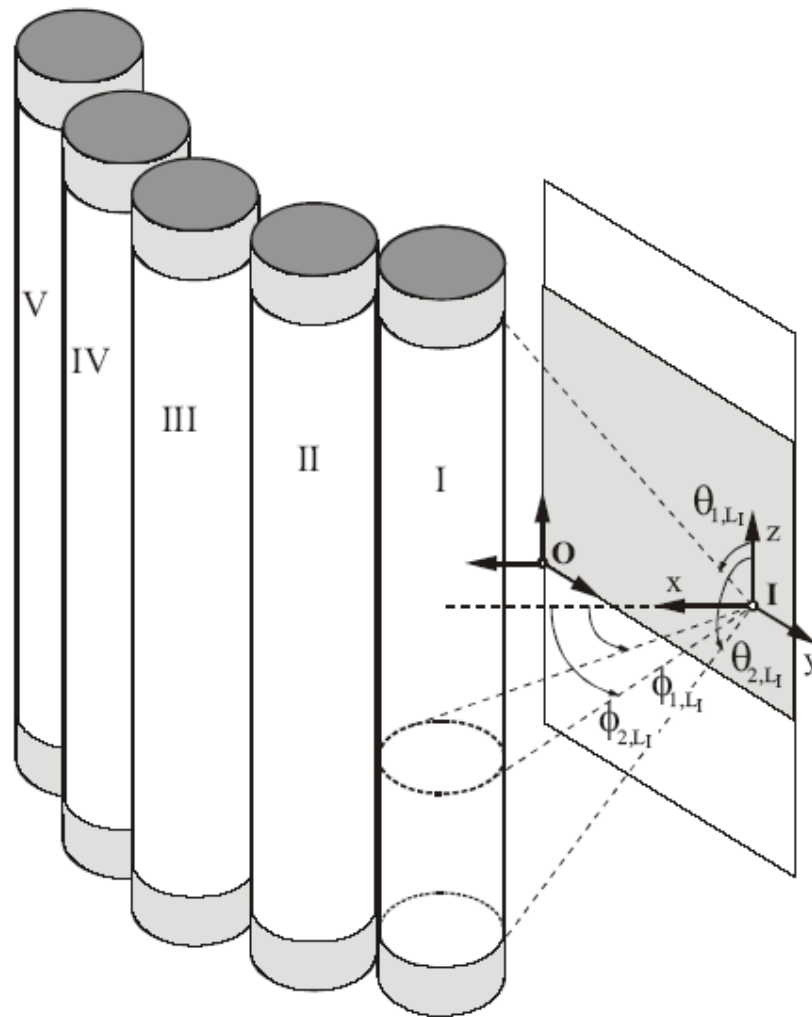
En el interior de un reactor fotoquímico, la radiación puede llegar a una determinada posición en el volumen o la superficie reaccionante desde todas las posibles direcciones en el espacio (ángulo sólido total).

La Intensidad Específica Espectral  $I_\lambda$  define la cantidad de energía radiante por unidad de tiempo por unidad de ángulo sólido de propagación de los haces, por unidad de superficie normal de recepción (o emisión, según sea al caso) y por unidad de intervalo de frecuencia (Brandt 1998). La integración de esta propiedad en todas las direcciones posibles que vienen desde el espacio esférico completo de irradiación, resulta en una nueva propiedad fotoquímica llamada Flujo de Radiación Espectral:

$$q_\lambda(\underline{x}) = \int_{\Omega=0}^{4\pi} I_\lambda(\underline{x}, \underline{\Omega}) \underline{\Omega} d\Omega \quad (4.28)$$

El flujo local neto de energía radiante sobre la superficie fotocatalítica se obtiene de la proyección de este vector en la dirección normal a la superficie considerada y, para una dada longitud de onda, puede escribirse como:

$$q_{\lambda}(y, z) = \int_{\Omega} I_{\lambda}(y, z, \underline{\Omega}) \underline{\Omega} \cdot \underline{n} \, d\Omega \quad (4.29)$$



**Figura 4-6.** Sistema coordenado y ángulos límite

De acuerdo al sistema coordenado adoptado, el producto escalar entre el vector saliente a la superficie catalítica y la dirección de propagación de la radiación bajo consideración se escribe como

$$\underline{\Omega} \cdot \underline{h} = \sin \phi \sin \theta \quad (4.30)$$

y el diferencial de ángulo sólido como:

$$d\Omega = \sin \theta \, d\theta \, d\phi \quad (4.31)$$

Reemplazando estas relaciones en la ecuación (4.29), el flujo neto de radiación que alcanza un punto determinado sobre la superficie de  $TiO_2$ , queda dado por:

$$q_{\lambda}(y, z) = \int_{\phi} \int_{\theta} I_{\lambda}(y, z, \phi, \theta) \sin^2 \theta \sin \phi \, d\theta \, d\phi \quad (4.32)$$

Luego, el flujo espectral neto de radiación provisto por una lámpara  $L_i$  es evaluado de acuerdo a la siguiente expresión:

$$q_{\lambda, L_i}(y, z) = \int_{\phi_{1, L_i}}^{\phi_{2, L_i}} \int_{\theta_{1, L_i}}^{\theta_{2, L_i}} I_{\lambda, L_i}(y, z, \phi, \theta) \sin^2 \theta \sin \phi \, d\theta \, d\phi \quad (4.33)$$

La doble integral en la ecuación (4.33) debe realizarse para todas las posibles direcciones desde las cuales la radiación emitida desde la superficie externa de la lámpara pueda arribar al punto de incidencia en consideración. Dicho más sencillamente, para todas las direcciones desde las cuales el punto “vea” la lámpara. Estas posibles direcciones quedan circunscritas a aquellas dentro de los ángulos límite  $\theta$  y  $\phi$ . La definición para estos ángulos puede encontrarse en Cassano et al. (1995).

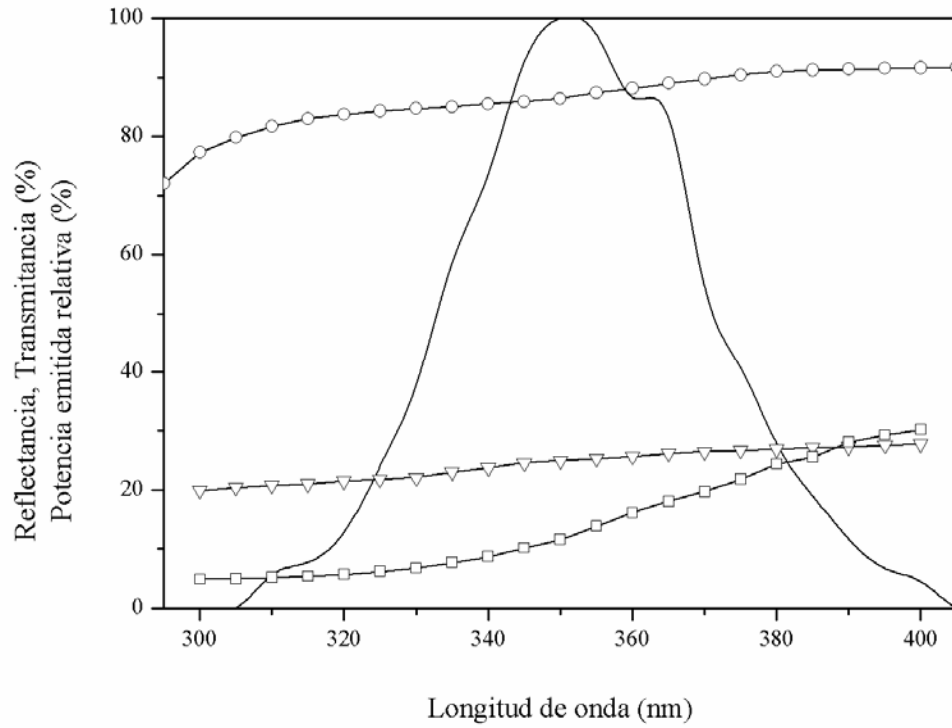
El modelo tiene en cuenta el hecho de que los rayos que parten de la superficie de la lámpara, también atraviesan los filtros neutros de radiación y la ventana de acrílico antes de llegar a la superficie del catalizador y, por consiguiente, la fracción transmitida por este medio compuesto es en realidad la radiación que llega a la placa. Entonces, de la ecuación (4.27), resulta:

$$I_{\lambda,L_i}(y, z, \phi, \theta) = T_{\lambda,W_i} T_{\lambda,F_i} I_{\lambda,L_i}^0 = T_{\lambda,W_i} T_{\lambda,F_i} \frac{P_{\lambda,L_i}}{2\pi^2 R_{L_i} L_{L_i}} \quad (4.34)$$

donde  $I_{\lambda,L_i}^0$  es provista por el modelo de emisión superficial para la lámpara actínica;  $P_{\lambda,L_i}$  es la potencia emitida por la lámpara para cada longitud de onda y es un dato provisto por el fabricante;  $R_{L_i}$  y  $L_{L_i}$  son, respectivamente, el radio y la longitud útil de la lámpara.

La potencia de emisión espectral relativa de la lámpara se muestra en la Figura 4-7, junto con la transmitancia de las ventanas acrílicas; los espectros de transmitancia

de los filtros no se muestran dado que presentan valores constantes de 26 y 43 % en todo el rango de estudio (comportamiento gris).



**Figura 4-7.** Propiedades espectrales del film, la ventana y la lámpara. Clave: línea continua: potencia espectral relativa de lámpara;  $\square$  : transmitancia de la ventana;  $\nabla$ : reflectancia del acero inoxidable;  $\square$ : reflectancia del acero recubierto

En cada punto de incidencia de la placa fotocatalítica, el flujo neto local de radiación fue obtenido como la suma de los flujos provenientes de cada lámpara.

$$q_{\lambda}(y, z) = \sum_{i=1}^{i=5} q_{\lambda, L_i}(y, z) \quad (4.35)$$

El uso de lámparas de emisión policromática requiere una discretización en bandas del rango útil de longitudes de onda (300 – 400 nm). De este modo, el flujo radiativo policromático resultante de la adición de cada banda es:

$$q(y, z) = \sum_{\lambda} \sum_i q_{\lambda, L_i}(y, z) \quad (4.36)$$

Finalmente, la expresión para la LSRPA en cada punto de la placa fotocatalítica está dada por:

$$e^{a,s}(y, z) = \sum_{\lambda} \eta_{\lambda,abs} T_{\lambda,Wi} T_{\lambda,Fi} \sum_i \int_{\phi_{1,L_i}}^{\phi_{2,L_i}} \int_{\theta_{1,L_i}}^{\theta_{2,L_i}} \frac{P_{\lambda,L_i}}{2\pi^2 R_{L_i} L_{L_i}} \sin^2 \theta \sin \phi \, d\theta \, d\phi \quad (4.37)$$

donde  $\eta_{\lambda,abs}$  es una eficiencia de absorción que puede ser definida como la relación entre la radiación absorbida por el  $TiO_2$  y la radiación incidente. Esta propiedad fue determinada a partir de mediciones de reflectancia del recubrimiento de  $TiO_2$  sobre acero utilizando un espectrofotómetro UV/VIS (Optronic OL 50).



### 4.3 Análisis de Resultados

#### 4.3.1 Determinación del régimen de control cinético

En la búsqueda de establecer las condiciones de operación que permitieran garantizar un régimen de control cinético, se llevaron a cabo una serie de corridas experimentales modificando el caudal total de aire que circula en el interior del reactor.

Se seleccionaron condiciones de operación en las que se diera la máxima velocidad de reacción para un dado caudal volumétrico, esto es: máxima concentración de HCHO a la entrada (30 ppm), mínima humedad relativa (10 %) y el más alto nivel de radiación (100 %). De este modo, cualquier otra combinación de niveles para estas variables independientes quedaría también bajo régimen de control cinético.

Para el cálculo de la velocidad global de reacción por unidad de superficie, un balance macroscópico para el HCHO en el reactor resulta en:

$$\langle r_F \rangle_{A_{cat}} = \frac{Q (C_F^{in} - C_F^{out})}{A_{cat}} \quad (4.38)$$

donde  $C_F^{in}$  y  $C_F^{out}$  son, respectivamente, la concentración de HCHO a la entrada y a la salida del reactor;  $Q$  es el caudal volumétrico que entra al reactor y  $A_{cat}$  es el área catalítica.

En una primera instancia, los resultados experimentales arrojaron una velocidad global de reacción con una dependencia positiva con el caudal volumétrico circulante

en el reactor. Sin embargo, a partir de un caudal de 3 L/min, la velocidad se tornó constante, con un valor de  $1,53 \times 10^{-10}$  [mol cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>] ± 5.9 %. Se decidió entonces trabajar con un caudal de 3.5 L/min en las corridas experimentales para la determinación de los parámetros cinéticos.

#### 4.3.2 Corridas experimentales

Las características del reactor así como las condiciones de operación para los ensayos necesarios para la determinación de los parámetros cinéticos se resumen en la Tabla 4-1.

Descripción		Valor	Unidades
Reactor	Volumen útil	768	cm <sup>3</sup>
	Área transversal	60	cm <sup>2</sup>
	Área catalítica	256	cm <sup>2</sup>
Lámparas	Potencia nominal	15	W
	Radio	1.78	cm
	Longitud	41	cm
Condiciones de operación	Caudal	58.3	cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>
	Temperatura	25	°C
	Conc. de HCHO a la entrada	5 – 30	ppm
	Humedad relativa	10 – 80	%
	Flujo radiativo máximo	$1.14 \times 10^{-8}$	Einstein cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>
	Niveles de radiación	26 / 43 / 100	%

**Tabla 4-1.** Dimensiones del reactor y condiciones de operación

El procedimiento de cálculo para la obtención de los valores de los parámetros cinéticos consistió en una rutina numérica de optimización no lineal, utilizando como input la matriz de datos experimentales. Se realizaron 17 ensayos que se resumen en la Tabla 4-2; en ellos se modificaron las tres variables independientes (concentración de HCHO a la entrada del reactor, humedad relativa y nivel de radiación) y se obtuvo el valor experimental de la concentración de HCHO a la salida.

$C_F^{in}$ $(\text{mol}/\text{cm}^3) \times 10^{10}$	$C_w$ $(\text{mol}/\text{cm}^3) \times 10^7$	Radiación (%)	$C_F^{out}$ $(\text{mol}/\text{cm}^3) \times 10^{10}$	Conversión, X -
3.89	5.72	43	2.89	0.257
3.89	6.12	100	1.70	0.563
11.5	1.19	100	5.24	0.544
6.88	1.19	100	2.46	0.642
4.22	1.19	100	1.47	0.652
2.25	1.19	100	0.53	0.764
6.76	8.93	43	4.26	0.370
6.76	8.93	100	2.74	0.595
6.06	9.01	100	2.62	0.568
6.06	9.92	43	4.10	0.323
5.04	2.39	26	3.48	0.310
4.51	1.40	43	2.91	0.355
4.51	1.48	100	1.76	0.610
8.52	5.71	43	6.92	0.188
8.52	5.78	100	4.51	0.471
12.7	0.54	26	11.8	0.071
12.7	0.54	100	7.62	0.365

**Tabla 4-2.** Resumen de corridas experimentales

### 4.3.3 Determinación de parámetros cinéticos

Los parámetros  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$  de la ecuación (4.26) resultantes de la optimización mostraron no ser independientes entre sí: entre cada iteración del estimador,  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$  tomaban valores muy diferentes cada vez, pero siempre cambiaban ambos en forma simultánea. Esto llevó a especular que el miembro derecho de la ecuación (4.26) en realidad no era una función de cuatro sino de tres parámetros, lo que se explica por la naturaleza matemática de la dependencia con el nivel de radiación.

La funcionalidad con el nivel de radiación admite dos casos límite (Cabrera et al. 1994): una dependencia con la raíz cuadrada del LSRPA (cuando al nivel de radiación es muy alto y el término  $\alpha_2 r_g \ll 1$ ) o bien una dependencia lineal con el LSRPA. Este segundo caso, se explica si  $\alpha_2 r_g$  es suficientemente pequeño, en cuyo caso la raíz puede expandirse en serie de Taylor

$$\sqrt{1+x} \cong 1 + \frac{1}{2}x - \frac{1}{8}x^2 + \dots \quad -1 < x \leq 1 \quad (4.39)$$

Tomando hasta el segundo término de la expansión, los unos se cancelan y resulta la dependencia lineal. El algoritmo de estimación numérica fue probado con ambos casos límites y se encontró un error mucho más pequeño para el segundo caso, lo que concordaba con la evidencia de que, aunque sus valores cambiaran significativamente, lo que se mantenía constante era el producto de  $(\alpha_1 \alpha_2 / 2)$ . Por lo tanto, se trabajó en el estimador y en el modelo cinético con 3 parámetros en lugar de 4.

Para más detalle, veamos cómo queda el miembro derecho de la expresión (4.26)

:

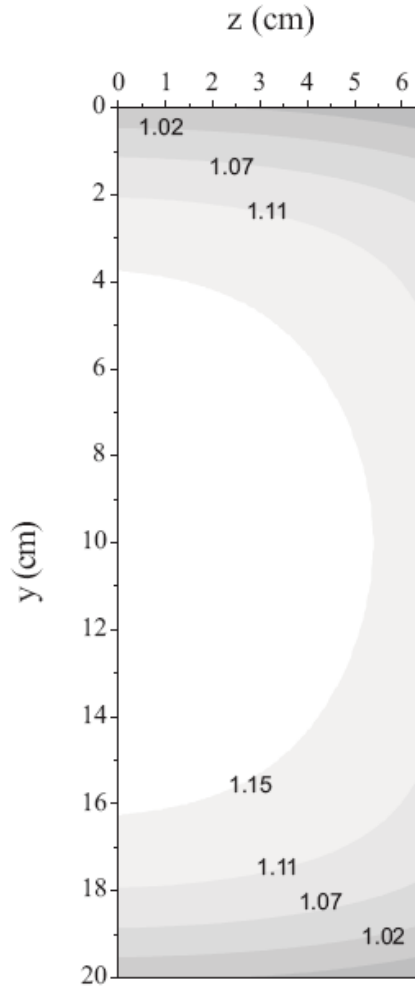
$$\begin{aligned}
 -\alpha_1 \frac{a_v L}{\langle v_z \rangle_{A_c}} \left( -1 + \sqrt{1 + \alpha_2 r_g} \right) &\cong -\alpha_1 \alpha_2 \frac{a_v L}{2 \langle v_z \rangle_{A_c}} r_g = \\
 &= -\alpha_1 \alpha_2 \bar{\Phi} \frac{a_v L}{2 \langle v_z \rangle_{A_c}} e^{a,s} = -\alpha \frac{A_{cat}}{Q} e^{a,s}
 \end{aligned} \tag{4.40}$$

donde ahora  $\alpha$  es definido como:

$$\alpha = \frac{1}{2} \alpha_1 \alpha_2 \bar{\Phi} \tag{4.41}$$

El área catalítica ( $A_{cat}$ ) y el caudal ( $Q$ ) aparecen en la ecuación (4.40) si se multiplica y divide por el área transversal del reactor ( $A_c$ ).

El flujo neto de radiación incidente sobre la placa fotocatalítica se calculó por medio de un código numérico escrito para ese fin específicamente. Éste se basa en un modelo de emisión superficial de las lámparas (ecuación (4.34)), teniendo en cuenta la posición de las lámparas en relación con el plano de incidencia. En la Figura 4-8 se muestra el flujo de radiación incidente casi uniforme, resultado arrojado por el programa.



**Figura 4-8.** Flujo neto de radiación incidente sobre la placa.

$$q \times 10^8 \left[ \text{Einstein cm}^{-2} \text{s}^{-1} \right]$$

La fracción de radiación absorbida por el catalizador  $\eta_{abs}$  necesaria para calcular la LSRPA, puede ser evaluada a partir de las mediciones de la reflectancia total del acero inoxidable con y sin revestimiento de  $TiO_2$ .

En la Figura 4-7 puede observarse que la reflectancia del acero inoxidable tiene una dependencia suave con la longitud de onda, con un valor promedio de 24 %. Dado que la transmitancia de la placa de acero inoxidable ha de ser cero porque es un

material opaco, el resto de la radiación (aproximadamente 76 %) se explica por la absorción en la placa.

Por otra parte, el acero inoxidable recubierto presenta reflectancias muy bajas (inferiores a los de acero inoxidable sin revestimiento) para las longitudes de onda más cortas debido a la alta absorción de la radiación de la capa de  $TiO_2$ . A medida que aumenta la longitud de onda, la reflectancia va incrementándose lentamente y tiende al valor de la reflectancia de la placa de acero inoxidable sin recubrir, lo que indica que el catalizador absorbe progresivamente menos radiación. Por lo tanto, la diferencia relativa entre las curvas puede ser directamente asociada a la fracción absorbida por parte de la capa de fotocatalizador, por lo menos hasta que las curvas se cruzan entre sí. Para longitudes de onda mayores de 385 nm, las reflectancias son prácticamente iguales y la capa deja de absorber radiación. Este comportamiento es consistente con el bien conocido "band-gap" del dióxido de titanio (Dvoranova et al. 2002).

Los resultados finales con los valores y unidades de los tres parámetros cinéticos obtenidos, se presentan en la Tabla 4-3.

Parámetro	Valor	Unidades
$\alpha$	$6,99 \times 10^7$	$cm^3/Einstein$
$\kappa_F$	$2,22 \times 10^9$	$cm^3/mol$
$\kappa_W$	$8,32 \times 10^4$	$cm^3/mol$

**Tabla 4-3.** Parámetros cinéticos obtenidos

De acuerdo a estos resultados, la dependencia de la degradación fotocatalítica de HCHO con respecto a la concentración de vapor de agua no es acentuada. Sin embargo, la velocidad de reacción disminuye al aumentar la humedad relativa en la corriente de aire, como consecuencia de la competencia entre el agua y HCHO por los sitios de adsorción sobre el catalizador.

#### 4.3.4 Discusión

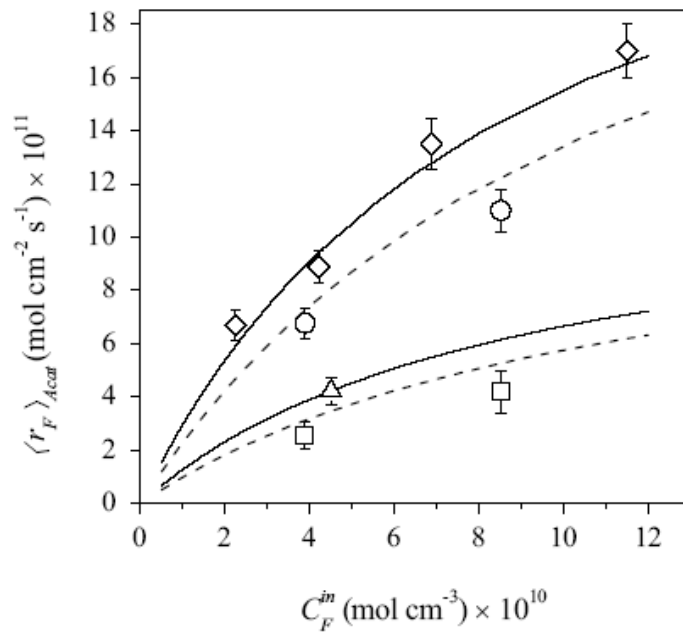
En lo que respecta al efecto de la concentración de formaldehído sobre la velocidad de reacción, los parámetros cinéticos muestran una dependencia del tipo Langmuir-Hinshelwood (LH), para las condiciones de operación y rangos de concentración estudiados.

Es interesante observar que el producto de  $\kappa_F C_F$  presenta valores que van desde aproximadamente 0,55 a 1,55, lo que demuestra que la reacción es bien descrita por este modelo y no se encuentra en ninguno de sus casos límite, con órdenes aparentes de reacción 0 ó 1 respecto a la concentración de HCHO.

La expresión analítica desarrollada para la velocidad de reacción tiene en cuenta el hecho de que el agua y formaldehído son adsorbidos en los mismos sitios del catalizador, pero bajo el supuesto de que hay suficiente agua para generar radicales hidroxilo en el paso 3 del mecanismo cinético régimen. En consecuencia, el efecto del vapor de agua en la velocidad de reacción descrita por el modelo es siempre negativa, pero leve, de acuerdo con el valor de  $\kappa_W$  encontrado.



La Figura 4-9 muestra la velocidad de reacción calculada de acuerdo a la ecuación (4.38) como una función de la concentración de entrada de HCHO para el modelo y los resultados experimentales, para dos niveles de radiación y de humedad relativa.



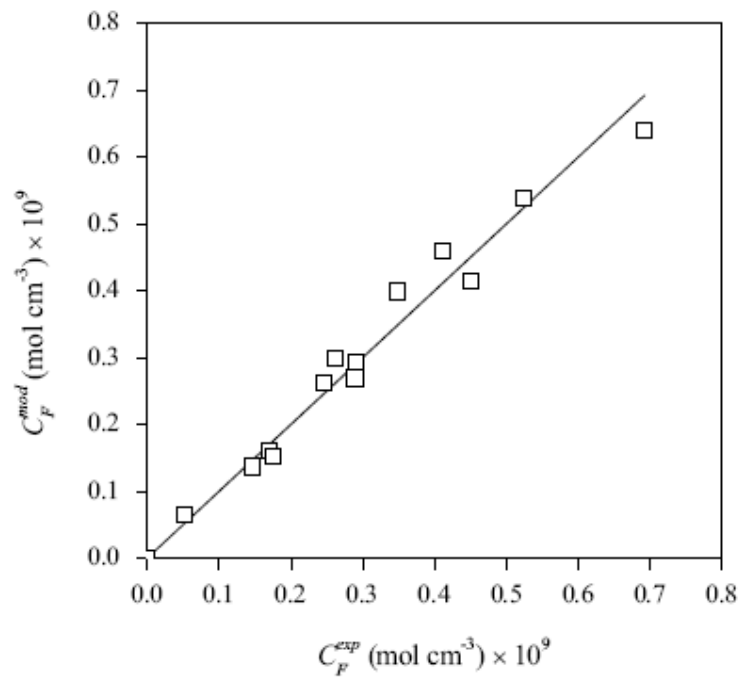
**Figura 4-9.** Velocidad global de reacción en función de la concentración de entrada de formaldehído, para dos valores de humedad relativa y niveles de radiación. Clave: (—) RH = 10%; (----) RH = 45%; ( $\diamond, \circ$ ) Nivel de radiación = 100%; ( $\Delta, \square$ ) = 43%.

La reacción tipo LH está bien descrita, con un aparente orden de reacción con respecto a la concentración de HCHO que no es ni uno ni cero, como se ha mencionado anteriormente en relación con el valor del producto  $\kappa_F C_F$ . El efecto de la radiación es notable; la proporcionalidad en las alturas de las curvas indica la dependencia lineal con

el nivel de radiación. En cambio, el efecto del nivel de humedad, aunque apreciable, es mucho más leve y opera en forma negativa en la velocidad de reacción.

Una comparación entre los resultados predichos por el modelo y los datos experimentales para concentraciones de HCHO a la salida del reactor se presenta en la Figura 4-10. Se obtuvo buen acuerdo entre las predicciones del modelo y los datos experimentales, con un error cuadrático medio (RMSE) del 10,1 %, calculado mediante:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (C_{F,out}^{mod} - C_{F,out}^{exp})^2} \times 100 \quad (4.42)$$



**Figura 4-10.** Validación del modelo para concentraciones de salida de HCHO

## ***CAMBIO DE ESCALA: REACTOR CORRUGADO***

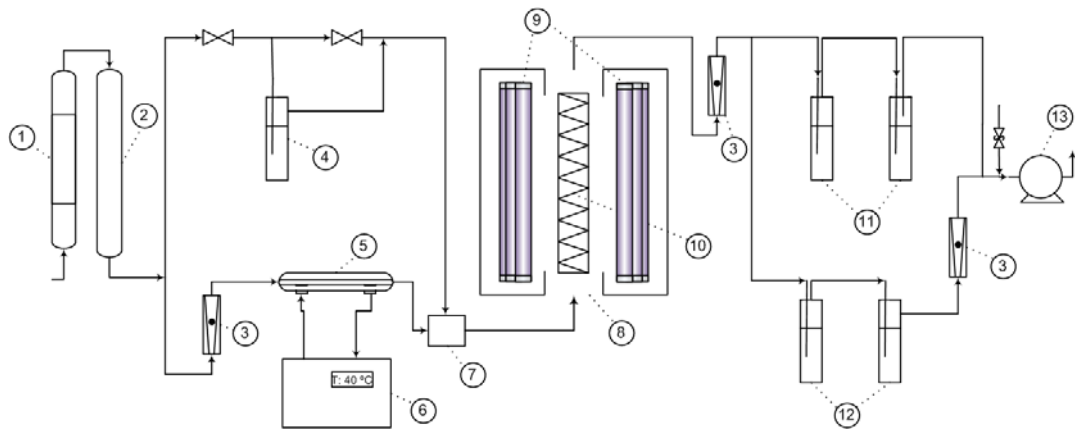
---

---

## 5.1 Descripción del reactor

Como se mencionara en el Capítulo 3, el mismo dispositivo experimental usado en la determinación de los parámetros cinéticos en el reactor de placa plana, fue utilizado para el cambio de configuración, empleando los mismos marcos desmontables. En el interior del reactor, esta vez, se coloca la placa corrugada de acero inoxidable recubierta con el catalizador (Figura 5-1).

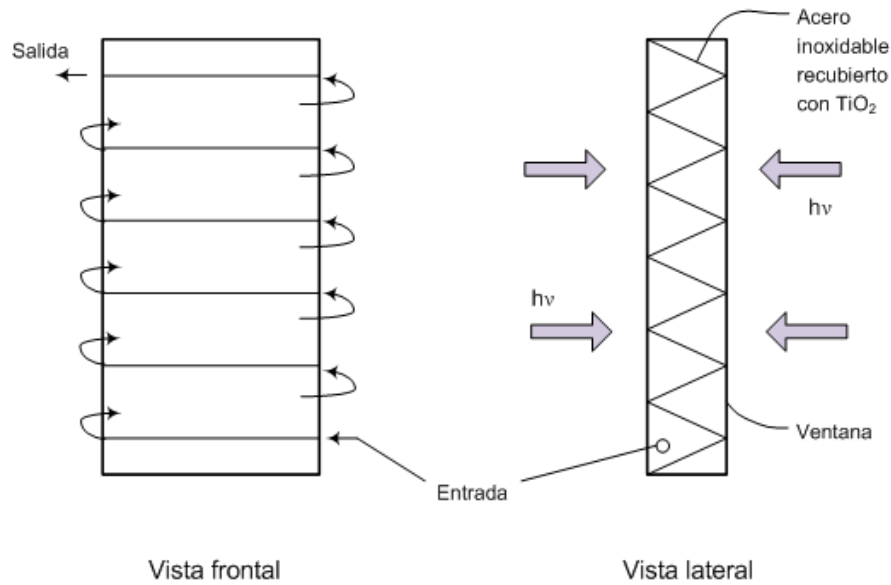
Bajo estas condiciones, el volumen del reactor se mantiene aproximadamente constante y se amplía significativamente el área de reacción. Con el ángulo seleccionado y la geometría del reactor se obtiene un área total recubierta con  $TiO_2$  de  $1,8\text{ m}^2$ .



**Figura 5-1.** Esquema del dispositivo experimental: reactor corrugado

- |                               |                                    |           |
|-------------------------------|------------------------------------|-----------|
| 1- columna de carbón activado | 2- columna de silica-gel           |           |
| 3- rotámetro                  | 4- humidificador                   |           |
| 5- generador de formaldehído  | 6- baño termostático               | 7-        |
| mezclador                     | 8- reactor                         | 9-        |
| lámparas de "luz negra"       | 10- placa fotocatalítica corrugada | 11-       |
| frascos lavadores             | 12- frascos muestreadores          | 13- bomba |

En la Figura 5-2 se presenta un esquema más detallado del reactor corrugado en sí mismo. El reactor es de un solo paso, y se indica cómo el flujo de aire conteniendo el contaminante se dirige de un canal a otro en forma sucesiva.



**Figura 5-2.** Esquema del reactor corrugado

## 5.2 Consideraciones generales sobre CFD

La fluidodinámica computacional (CFD, por su sigla en inglés) es una rama de la mecánica de fluidos que permite resolver y analizar problemas que involucran flujo de fluidos por medio de métodos numéricos y algoritmos.

La idea básica de la aplicación de CFD es la de la construcción de un modelo computacional –un prototipo virtual– que representa al sistema que se desea estudiar en el cual se aplican y resuelven los modelos físicos (representados por ecuaciones diferenciales) que rigen el problema.

Las aplicaciones de CFD son numerosísimas: permite simular flujos de gases y líquidos, transferencia calor y de materia, cuerpos en movimiento, sistemas multifásicos, reacción química, interacción fluido-estructura, acústica y aerodinámica por medio de la

modelación. CFD involucra entonces el análisis del flujo de fluidos y fenómenos relacionados, tales como la transferencia de energía y materia, mezclado y turbulencia, flujos externos y reacciones químicas, entre otros. De este modo es posible obtener una simulación computacional que permite conocer campos de velocidades, gradientes de concentración y temperaturas, flujos y tensiones, etc.

Con los actuales niveles de velocidad de cálculo computacional, CFD se ha convertido en una herramienta de modelado muy robusta para sistemas de ingeniería química tales como reactores tanque agitados ("batch "y continuos), reactores de lecho fijo, torres de destilación, procesos de separación y combustión. La ventaja de CFD puede llegar a tal punto de ser potencialmente la única herramienta de simulación disponible si se desea modelar al detalle sistemas a altas temperaturas o presiones, o que tengan alta corrosividad o un alto grado de riesgo o costo estudiar a nivel experimental o piloto.

CFD supone la solución numérica de ecuaciones de conservación de masa, cantidad de movimiento y energía en la geometría de interés. La solución numérica requiere la discretización del dominio continuo para cada ecuación diferencial que conforme el modelo.

El método de volúmenes finitos (FV) es uno de los procedimientos de discretización más populares en CFD debido a dos grandes ventajas. En primer lugar, garantiza una discretización conservativa, es decir, masa, cantidad de movimiento y energía se conservan en cada elemento discreto del dominio. En segundo lugar, no requiere una transformación de coordenadas para ser aplicado en mallas irregulares, lo que permite la generación de grillas en geometrías arbitrarias.

En este método, el dominio de interés se divide en un gran número de volúmenes de control (celdas o elementos) que tienen un tamaño relativamente pequeño en comparación con el volumen total del dominio de interés. Para cada uno de estos elementos, se realiza una discretización de las ecuaciones de conservación no lineales que son resueltas en forma iterativa. La forma de los elementos que conforman la grilla es variada, pudiéndose encontrar hexaedros, tetraedros, poliedros, prismas y pirámides para las simulaciones tridimensionales.

La idea básica de un método de volúmenes finitos es satisfacer la forma integral de las leyes de conservación –es decir, obtener su solución– con cierto grado de aproximación para cada uno de los muchos volúmenes de control contiguos que abarcan el dominio de interés. La secuencia de trabajo es la siguiente:

a) El primer paso consiste en la especificación del problema, incluyendo la geometría, las condiciones de flujo, y los requisitos de la simulación.

b) Una vez que el problema ha sido especificado, se debe seleccionar un conjunto apropiado de ecuaciones de gobierno de los fenómenos que se desea modelar, así como las condiciones de borde.

c) Luego se deben seleccionar: i) un método numérico de resolución de las ecuaciones de gobierno sujetas a las condiciones de contorno e iniciales y ii) una estrategia para dividir el dominio de modelado en celdas o elementos discretos donde se obtendrá la solución. La simulación comienza y las ecuaciones se resuelven de forma iterativa.

d) Por último, los resultados de la simulación deben ser evaluados e interpretados en la etapa de post-procesamiento. Este paso requiere el análisis de las



soluciones obtenidas, analizando su consistencia física y comprendiendo las limitaciones tanto del modelo como de la solución numérica.

### 5.2.1 Ecuaciones de gobierno

Para el modelado de un proceso que implica fluidos en movimiento, reacción química e intercambio radiativo se requiere la solución de una serie de ecuaciones diferenciales que describen los fenómenos de transferencia de cantidad de movimiento, materia y energía, a saber:

📁 Ecuación de continuidad (balance de materia):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \underline{v}) = S_m \quad (5.1)$$

📁 Balance de cantidad de movimiento:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \underline{v}) + \nabla \cdot (\rho \underline{v} \underline{v}) = -\nabla \rho + \nabla \cdot (\underline{\tau}) + \rho \underline{g} + \underline{F} \quad (5.2)$$

📁 Balance de energía

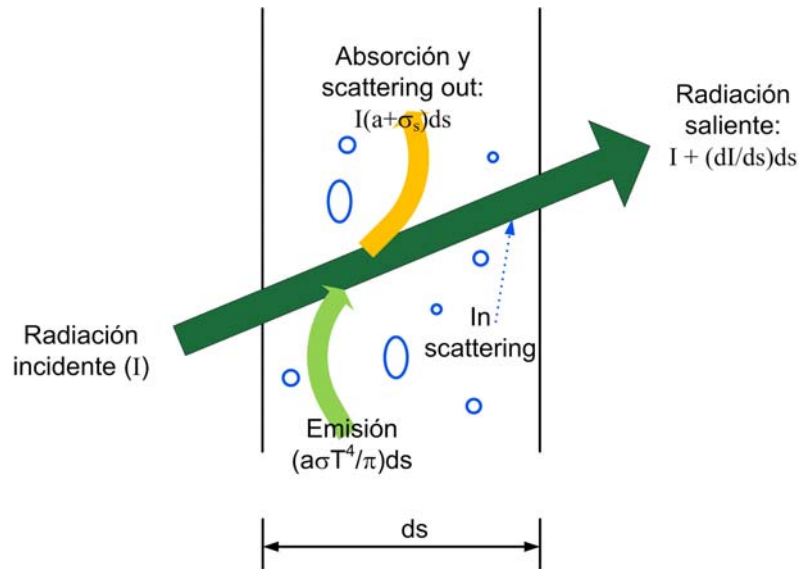
$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho E) + \nabla \cdot (\underline{v} (\rho E + p)) = \nabla \cdot \left( k_{eff} \nabla T - \sum_j h_j \underline{J}_j + (\underline{\tau}_{eff} \cdot \underline{v}) \right) + S_h \quad (5.3)$$

📁 Ecuación de transferencia radiativa

Los fenómenos de intercambio radiativo en un medio pueden ser descriptos mediante la ecuación de transferencia radiativa (RTE, ecuación (5.4)), la cual describe la intensidad de radiación en cualquier posición a lo largo de una dirección en un medio que absorbe, emite y dispersa radiación, como el que se muestra en la Figura 5-4.

$$\begin{aligned} \frac{1}{c} \frac{\partial I_\lambda(\mathbf{s}, \underline{\Omega}, t)}{\partial t} + \frac{\partial I_\lambda(\mathbf{s}, \underline{\Omega}, t)}{\partial s} + [\kappa_\lambda(\mathbf{s}) + \sigma_\lambda(\mathbf{s})] I_\lambda(\mathbf{s}, \underline{\Omega}, t) \\ = j_\lambda^e(\mathbf{s}, t) + \frac{\sigma_\lambda(\mathbf{s})}{4\pi} \int_{\Omega'} p(\underline{\Omega}', \underline{\Omega}) I_\lambda(\mathbf{s}, \underline{\Omega}', t) d\Omega' \end{aligned} \quad (5.4)$$

donde  $c$  es la velocidad de la luz;  $s$  es la dirección considerada para el balance,  $\kappa_\lambda$  es el coeficiente de absorción,  $\sigma_\lambda$  es el coeficiente de scattering;  $j_\lambda^e$  es un término de emisión y  $p$  la función de fase de scattering.



**Figura 5-3.** Fenómenos de intercambio radiativo

### 5.3 Modelado de la transferencia de radiación

#### 5.3.1 Intercambio de radiación entre superficies. Factores de visión

Para realizar el modelado del campo de radiación, se supone que todo el reactor de pared catalítica puede verse como un conjunto de elementos planos de superficie expuestos a alguna fuente de radiación. Estos elementos pueden clasificarse en elementos de superficies que participan o no en el intercambio de radiación.

El objetivo final del modelado es calcular el flujo neto de radiación que llega a cada superficie o elemento de superficie, ya que esta variable representa la radiación disponible total que llega a la superficie, la cual en parte será utilizada en la reacción catalítica.

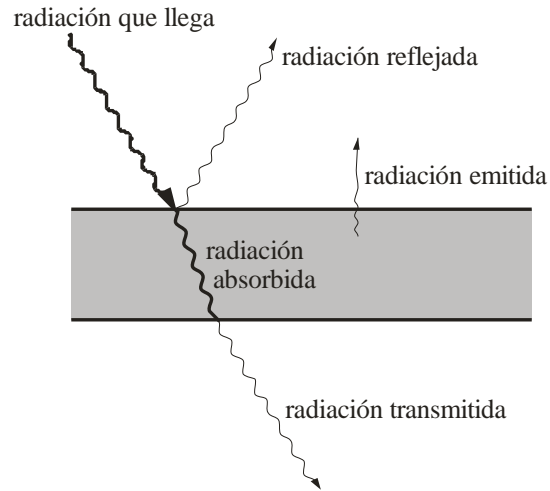
El planteo es similar al utilizado en la generación de gráficos por computadoras, para el renderizado<sup>5</sup> de imágenes realistas 3D se utiliza el concepto de iluminación global que tiene en cuenta el efecto de la radiación difusa en la composición de la imagen. En la generación de gráficos por computadoras no se utiliza el flujo neto de radiación que llega sino el que sale de cada superficie y que es visible desde la posición del observador (este flujo de radiación es conocido como Radiosidad), que determina la apariencia final de la superficie que percibe el observador (Watt, 1993).

Una pared real, considerada como parte de un cuerpo, puede absorber, emitir, reflejar y transmitir la radiación que recibe (Figura 5-4). Si no existen superficies transparentes o semi-transparentes, la transmisión es nula. La emisión se reserva para

---

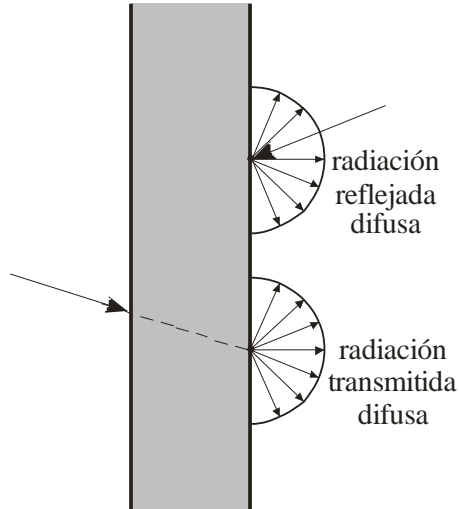
<sup>5</sup> Se entiende por renderizado el proceso de generar una imagen o una animación 3D a partir de un modelo por medio de aplicaciones computacionales. En el proceso se pueden tener en cuenta tonalidades, texturas, sombras, reflejos, transparencias, refracciones, iluminación (directa, indirecta y global), etc.

las superficies que conforman las fuentes de radiación, que puede ser la superficie de una lámpara.



**Figura 5-4.** Balance de radiación para una pared semi-transparente

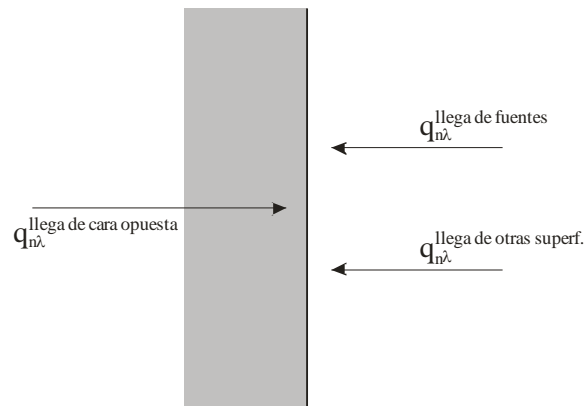
La principal suposición del modelo es considerar la reflexión y transmisión de radiación independiente de la dirección (esto es, en forma difusa), tal como se esquematiza en la Figura 5-5. Dicha suposición fue validada mediante medidas de reflectancia total y difusa de los depósitos de catalizador sobre el acero y medidas de transmitancia total y directa de los depósitos de catalizador sobre vidrio borosilicato.



**Figura 5-5.** Transmitancia y reflectancia difusa

La radiación que llega a un elemento de superficie  $i$  es la suma de: (i) la radiación proveniente de las distintas fuentes de radiación, (ii) la proveniente de otras superficies o elementos de superficie visibles y (iii) la proveniente de una superficie opuesta (Figura 5-6).

$$q_{n\lambda,i}^{llega} = q_{n\lambda,i}^{llega \text{ de fuentes}} + q_{n\lambda,i}^{llega \text{ de otras superf.}} + q_{n\lambda,i}^{llega \text{ de opuesta a } i} \quad (5.5)$$



**Figura 5-6.** Balance de flujo para la ecuación (5.5)

El fenómeno de transmisión entre caras opuestas puede modelarse de la siguiente manera:

$$q_{n\lambda,i}^{\text{llega de opuesta a i}} = T_{\lambda,oi} q_{n\lambda,oi}^{\text{llega}} \quad (5.6)$$

donde  $T_{\lambda,oi}$  es la transmitancia compuesta de la pared.

La radiación que llega desde otras superficies es la suma de la radiación que llega de cada uno del resto de los elementos de superficies visibles.

$$q_{n\lambda,i}^{\text{llega de otras superf.}} = \sum_j^{N_j} q_{n\lambda,i}^{\text{llega de j}} \quad (5.7)$$

El flujo que llega de la superficie  $j$  puede escribirse, recordando la ecuación (4.29) del siguiente modo:

$$q_{n\lambda,i}^{\text{llega de j}} = \int_{\Omega} I_{\lambda,j}^{\text{sale}} \underline{\Omega} \cdot \underline{n} \, d\Omega \quad (5.8)$$

En la ecuación (5.8) aparece la intensidad de radiación que sale del elemento de superficie  $j$ . Para evaluar esta variable, puede calcularse el flujo neto de radiación que sale del elemento de superficie  $j$  como la suma del flujo neto reflejado y transmitido:

$$q_{n\lambda,j}^{\text{sale}} = q_{n\lambda,j}^{\text{sale por transp}} + q_{n\lambda,j}^{\text{reflejada}} \quad (5.9)$$

Usando una transmitancia y una reflectancia de la pared (determinadas experimentalmente) en la ecuación (5.9) se tiene:

$$q_{n\lambda,j}^{sale} = T_{\lambda,j} q_{n\lambda,oj}^{llega} + R_{\lambda,j} q_{n\lambda,j}^{llega} = \pi I_{\lambda,j}^{sale} \quad (5.10)$$

La última igualdad en la ecuación (5.10) se debe a la suposición que la radiación es difusa. De esta manera se puede reemplazar en la ecuación (5.8):

$$q_{n\lambda,i}^{llega\ de\ j} = \int_{\Omega} I_{\lambda,j}^{sale} \underline{\Omega} \cdot \underline{n} \, d\Omega = \int_{\Omega} \frac{q_{n\lambda,j}^{sale}}{\pi} \underline{\Omega} \cdot \underline{n} \, d\Omega \quad (5.11)$$

El ángulo sólido producido por un elemento de superficie  $dA_j$  como el que se muestra en la Figura 5-7 puede evaluarse como:

$$d\Omega_j = \frac{\cos \theta_j}{r_{ij}^2} dA_j \quad (5.12)$$

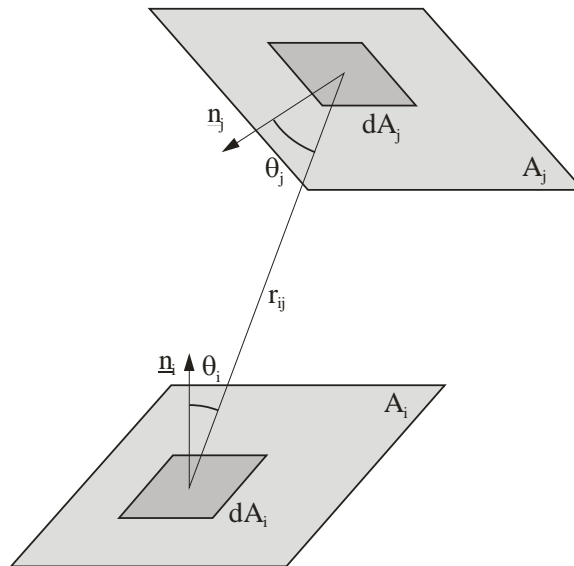
El producto escalar entre la normal del elemento  $i$  y la dirección del ángulo sólido es:

$$\underline{\Omega} \cdot \underline{n} = \cos \theta_j \quad (5.13)$$

Haciendo los reemplazos en la ecuación (5.11), se obtiene:

$$q_{n\lambda,i}^{llega\ de\ j} = \int_{\Omega} I_{\lambda,j}^{sale} \underline{\Omega} \cdot \underline{n} \, d\Omega = \int_{A_j} \frac{q_{n\lambda,j}^{sale}}{\pi} \frac{\cos \theta_j \cos \theta_i}{r_{ij}^2} dA_j \quad (5.14)$$

Puede verse en la ecuación (5.14) que la forma funcional del integrando recuerda el llamado *factor de forma difuso* o de visión (Ozisk, 1973) o factor de configuración (Siegel & Howell 2002).



**Figura 5-7.** Intercambio de radiación difusa entre dos diferenciales de área

El factor de visión entre dos elementos de superficie como los que se muestran en la Figura 5-7 se define como:

$$dF_{dA_i-dA_j} = \frac{\cos \theta_j \cos \theta_i}{\pi r_{ij}^2} dA_j = dF_{ij} \quad (5.15)$$

El factor de visión entre un elemento de superficie  $dA_i$  y una superficie  $A_j$  se define como:



$$F_{dA_i-A_j} = \int_{A_j} dF_{dA_i-dA_j} = \int_{A_j} \frac{\cos \theta_j \cos \theta_i}{\pi r_{ij}^2} dA_j \quad (5.16)$$

Finalmente, el factor de visión entre dos superficies  $A_i$  y  $A_j$  se define como:

$$F_{A_i-A_j} = \frac{1}{A_i} \int_{A_i} \int_{A_j} \frac{\cos \theta_j \cos \theta_i}{\pi r_{ij}^2} dA_j dA_i \quad (5.17)$$

A partir de las anteriores definiciones, la ecuación (5.7) puede escribirse en términos de factores de visión entre elementos de superficie:

$$q_{n\lambda,i}^{llega \text{ de otras superf.}} = \sum_j^{N_j} \left[ \int_{A_j} q_{n\lambda,j}^{sale} dF_{dA_i-dA_j} \right] \quad (5.18)$$

Suponiendo que el flujo neto de radiación que sale de cada elemento de superficie es prácticamente uniforme, la integral de la ecuación (5.18) puede aproximarse a:

$$q_{n\lambda,i}^{llega \text{ de otras superf.}} \cong \sum_j^{N_j} q_{n\lambda,j}^{sale} H_{ij} \Delta F_{ij} \quad (5.19)$$

donde  $H_{ij}$  es un factor de visibilidad. Para que los elementos  $i$  y  $j$  intercambien radiación, deben verse, es decir estar expuestos entre sí. El factor de visibilidad es 1 si las

superficies son visibles entre sí y es cero cuando no son visibles. El uso de este factor, permite agilizar el cálculo computacional.

Introduciendo la ecuación (5.10) en la ecuación (5.19) se obtiene:

$$q_{n\lambda,i}^{llega \text{ de otras superf.}} = \sum_j^{N_j} (T_{\lambda,j} q_{n\lambda,oj}^{llega} + R_{\lambda,j} q_{n\lambda,j}^{llega}) H_{ij} \Delta F_{ij} \quad (5.20)$$

De igual manera, el flujo neto de radiación que llega de las fuentes, puede escribirse como:

$$q_{n\lambda,i}^{llega \text{ de fuentes}} = \sum_k^{N_k} q_{n\lambda,k}^{sale} H_{ik} \Delta F_{ik} \quad (5.21)$$

donde el índice  $k$  se reserva para superficies que son fuentes de radiación y  $N_k$  es el número total de elementos de superficie que son fuentes de radiación.

Haciendo los reemplazos en la ecuación (5.5), se obtiene:

$$q_{n\lambda,i}^{llega} = q_{n\lambda,i}^{llega \text{ de fuentes}} + \sum_j^{N_j} [(T_{\lambda,j} q_{n\lambda,oj}^{llega} + R_{\lambda,j} q_{n\lambda,j}^{llega}) H_{ij} \Delta F_{ij}] + T_{\lambda,i} q_{n\lambda,oi}^{llega} \quad (5.22)$$

La ecuación (5.22) representa un sistema lineal de ecuaciones que puede ser escrito en notación matricial de la siguiente manera:

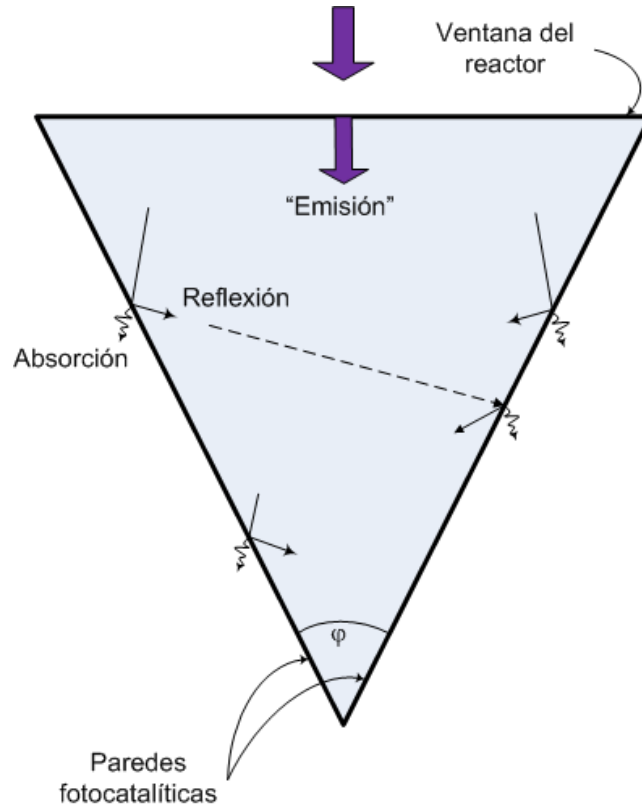
$$\underline{A}_\lambda \underline{q}_{n\lambda}^{llega} = \underline{q}_{n\lambda}^{llega \text{ de fuentes}} \quad (5.23)$$

donde  $A_\lambda$  es una matriz de interacción entre todas las superficies e involucra las propiedades ópticas (transmitancias y reflectancias) y la geometría a través de los factores de visibilidad y visión.

El sistema (5.23) es fácil de resolver numéricamente, pudiéndose utilizar el método de Gauss-Seidel. La mayor complicación que tiene el método es la adecuada evaluación de los factores de visión y la correcta utilización de los factores de visibilidad. Los detalles del cálculo de factores de visión pueden consultarse en el Apéndice 2.

### 5.3.2 Factor de visión para el reactor de pared catalítica corrugada

En esta sección se describirá el modelado del campo de radiación de un reactor de pared corrugada. Para tal fin vamos a considerar un canal triangular donde dos de las paredes son catalíticas (de acero inoxidable recubierto con el dióxido de titanio) y la tercera pared transparente de acrílico que recibe la radiación del sistema emisor (Figura 5-8).



**Figura 5-8.** Esquema del intercambio radiativo en un canal triangular

Para hacer uso del concepto de factor de visión en esta geometría, se considerarán las siguientes suposiciones:

La pared transparente, que recibe la radiación del sistema emisor, transmite la radiación hacia el interior del canal triangular. Tal flujo neto transmitido se podría considerar como "emitido" por la superficie o cara interna de esta pared, es decir consideramos como superficie fuente de radiación, la cara interna de la pared transparente.

Para simplificar el análisis, suponemos que el flujo emitido por la superficie transparente es prácticamente uniforme. Debe recordarse que se realizó un estudio

previo, con el fin de obtener que el flujo de radiación que llega a la ventana del reactor sea casi uniforme.

Las otras dos superficies son catalíticas, absorben y reflejan radiación, son opacas y por lo tanto no transmiten radiación. Cabe aclarar que la pared es opaca, sin embargo el film del depósito de catalizador puede ser semitransparente. Por otro lado, la reflexión de la radiación sobre la superficie es difusa.

Por el hecho que las dos superficies catalíticas reflejan parte de la radiación que les llega, este flujo de radiación reflejado por una de las superficies incide en parte sobre la otra superficie y viceversa. Esto significa que hay un intercambio de radiación entre las superficies.

Cada una de las tres superficies, puede subdividirse en elementos planos rectangulares. Entre los elementos de una misma superficie, no es posible el intercambio de radiación (sobre una misma superficie plana, el factor de visibilidad es cero). De esta manera un elemento de superficie de una pared catalítica solo puede recibir radiación de un elemento de la otra superficie catalítica o de un elemento de la superficie "emisora" (ventana transparente).

Por la simetría que tiene la forma triangular, la distribución del flujo de radiación que llega a una superficie es la imagen especular de la distribución en la otra superficie catalítica.

La fracción reflejada y la fracción absorbida de radiación por las superficies catalíticas son uniformes (no dependen de la posición).

Con estas suposiciones se puede aplicar la ecuación (5.5) de la siguiente manera:

$$q_{n\lambda,i}^{llega} = q_{n\lambda,i}^{llega \text{ de fuentes}} + q_{n\lambda,i}^{llega \text{ de otras superf.}} \quad (5.24)$$

para dar:

$$q_{n\lambda,i}^{llega} = q_{n\lambda,i}^{llega \text{ de fuentes}} + \sum_j^{N_j} \left[ (R_{\lambda,j} q_{n\lambda,j}^{llega}) H_{ij} \Delta F_{ij} \right] \quad (5.25)$$

donde

$$q_{n\lambda,i}^{llega \text{ de fuentes}} = \sum_k^{N_k} q_{n\lambda,k}^{sale} H_{ik} \Delta F_{ik} \cong q_{n\lambda,pared \text{ transp}}^{sale} \Delta F_{i,pared \text{ transp}} \quad (5.26)$$

Con estas relaciones, el sistema lineal a resolver resulta:

$$q_{n\lambda,i}^{llega} - \sum_j^{N_j} \left[ (R_{\lambda,j} q_{n\lambda,j}^{llega}) H_{ij} \Delta F_{ij} \right] = q_{n\lambda,pared \text{ transp}}^{sale} \Delta F_{i,pared \text{ transp}} \quad (5.27)$$

Una vez resuelto el sistema se obtiene el flujo neto espectral de radiación que llega a cada punto o elemento de superficie de ambas superficies catalíticas. El flujo neto total se obtiene con la siguiente expresión:

$$q_{n(\underline{x})}^{llega} = \sum_{\lambda} q_{n\lambda(\underline{x})}^{llega} \quad (5.28)$$

donde  $\underline{x}$  es la posición correspondiente al elemento de superficie  $i$ .

Para el modelado completo del reactor se debe conocer la velocidad superficial de absorción de fotones, que es requerida por la expresión cinética de la reacción. La velocidad superficial de absorción de fotones espectral en el elemento de superficie  $i$  puede calcularse mediante la siguiente expresión:

$$e_{\lambda,i}^{a,sup} = \eta_{\lambda}^{abs} q_{n\lambda,i}^{llega} \quad (5.29)$$

donde  $\eta_{\lambda}^{abs}$  es la fracción de radiación absorbida espectral.

Finalmente, la velocidad superficial de absorción de fotones para un elemento de superficie en la posición  $\underline{x}$  es:

$$e_{(\underline{x})}^{a,sup} = \sum_{\lambda} e_{\lambda(\underline{x})}^{a,sup} = \sum_{\lambda} \eta_{\lambda}^{abs} q_{n\lambda(\underline{x})}^{llega} \quad (5.30)$$

### 5.3.2.1 Resultados

Para resolver las ecuaciones (5.27) y (5.30), se deben conocer las fracciones de radiación espectrales reflejada ( $R_{\lambda,j}$ ) y absorbida ( $\eta_{\lambda}^{abs}$ ) y el flujo neto de radiación “emitido” por la ventana.

La condición de contorno del lado de adentro de la ventana proviene, al igual que en el modelado del reactor de placa plana, de los resultados numéricos arrojados por el código Fortran. Recordemos que el mismo se basa en el método de trazado de rayos y el modelo de emisión superficial de las lámparas.

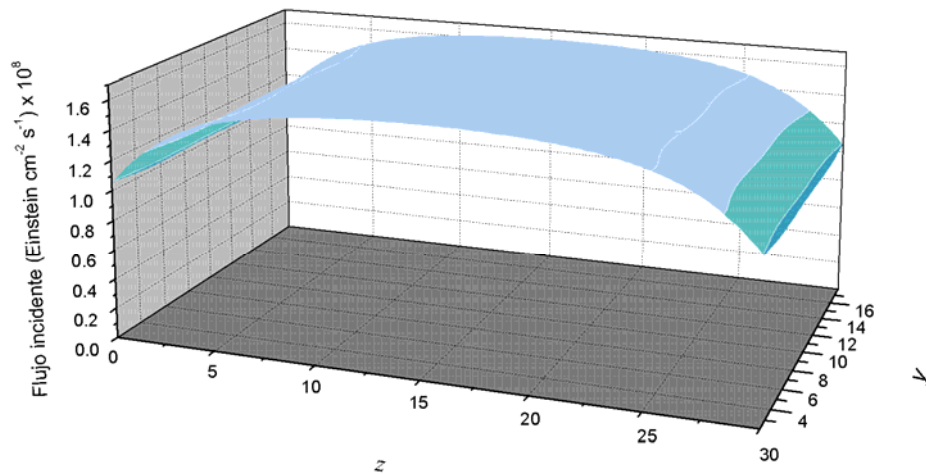
La transmitancia de la ventana de acrílico también entra en juego en este paso del modelado, para calcular el flujo saliente de radiación del lado interno de la ventana del reactor y hacia el seno del reactor, que alcanza las superficies fotocatalíticas que conforman cada canal triangular. De este modo, se toma a esta cara del canal como una superficie que emite radiación, aunque en sentido estricto ésta provenga de las lámparas.

Los resultados del flujo radiante “emitido” por la ventana del reactor, para toda el área expuesta se presentan en la Figura 5-9. En ella puede observarse, en primer lugar,

la simetría respecto al centro de la ventana, donde el flujo de radiación presenta sus valores máximos, lo cual era de esperar dado que la disposición de las lámparas es simétrica respecto a ese punto.

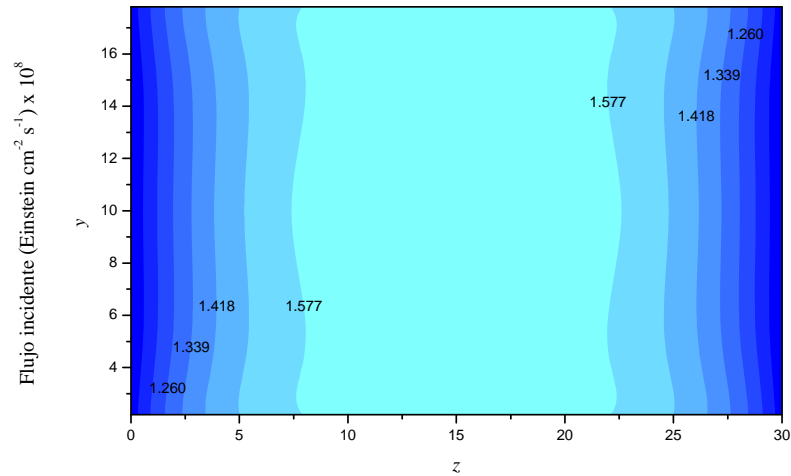
La caída de los valores de flujo en el sentido de la variable  $z$  es debida a los efectos de punta de las lámparas, aunque la diferencia respecto a los valores máximos en el centro de la ventana, no son significativos. En cualquier caso, esa diferencia ha sido tenida en cuenta para el modelado según se explica más adelante.

En lo que respecta a la variabilidad en la dirección  $y$ , puede observarse en la Figura 5-10 un valor de flujo muy uniforme como resultado de la disposición adoptada para las lámparas. Recordemos que esta disposición consistió en alejar la lámpara III y acercar las dos lámparas de los extremos (I y IV) para lograr justamente esta uniformidad en el flujo.



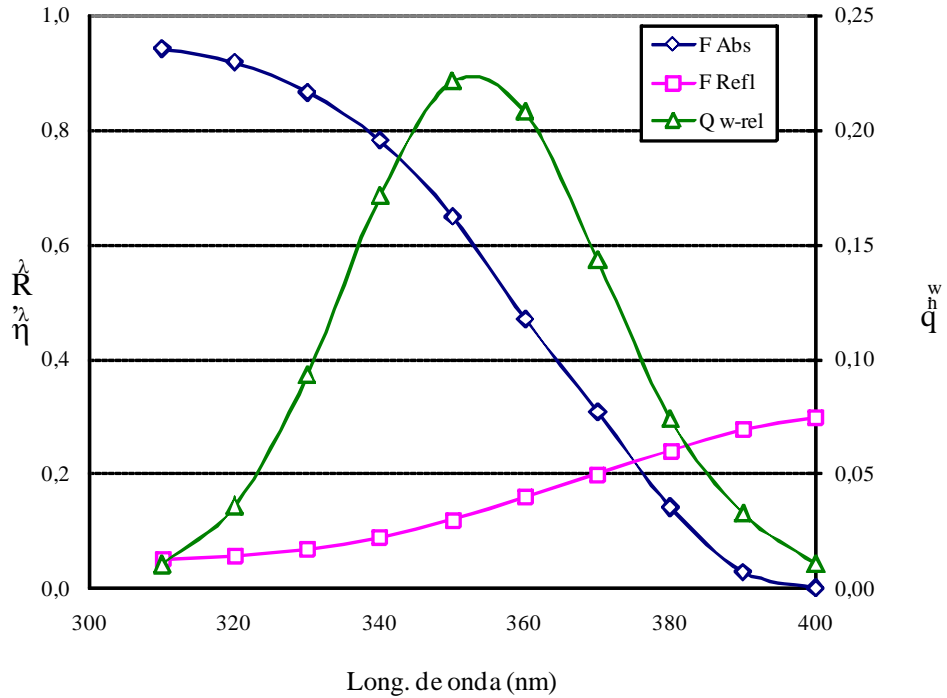
**Figura 5-9.** Flujo “emitido” desde la ventana del reactor (3D)





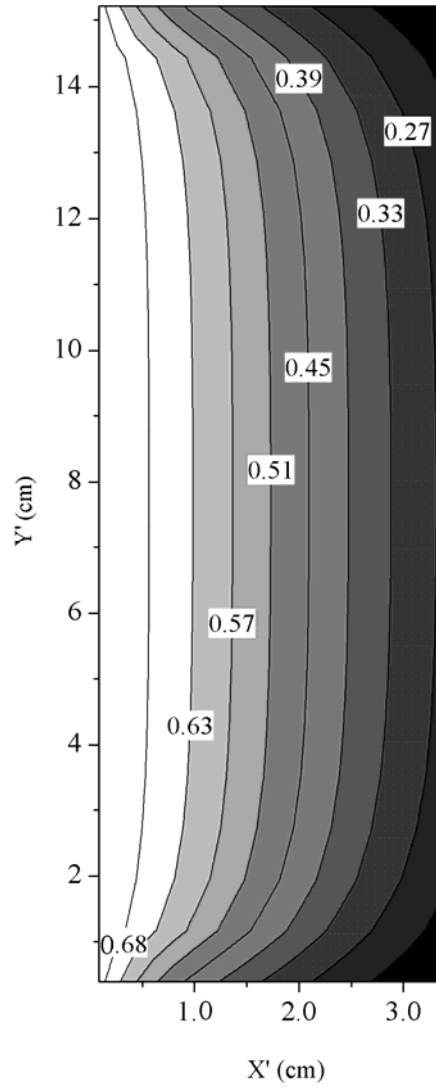
**Figura 5-10.** Flujo “emitido” desde la ventana del reactor (2D)

Las propiedades ópticas espectrales que intervienen para el modelado del intercambio de radiación entre superficies –ecuaciones (5.27) y (5.30)– fueron determinadas a partir de mediciones experimentales en un espectrofotómetro UV-visible (Optronic OL-50). Los valores de radiación reflejada relativa ( $R_{\lambda,j}$ ) y fracción absorbida ( $\eta_{\lambda}^{abs}$ ) se muestran en la Figura 5-11, junto con el flujo relativo espectral emitido por la ventana del reactor.

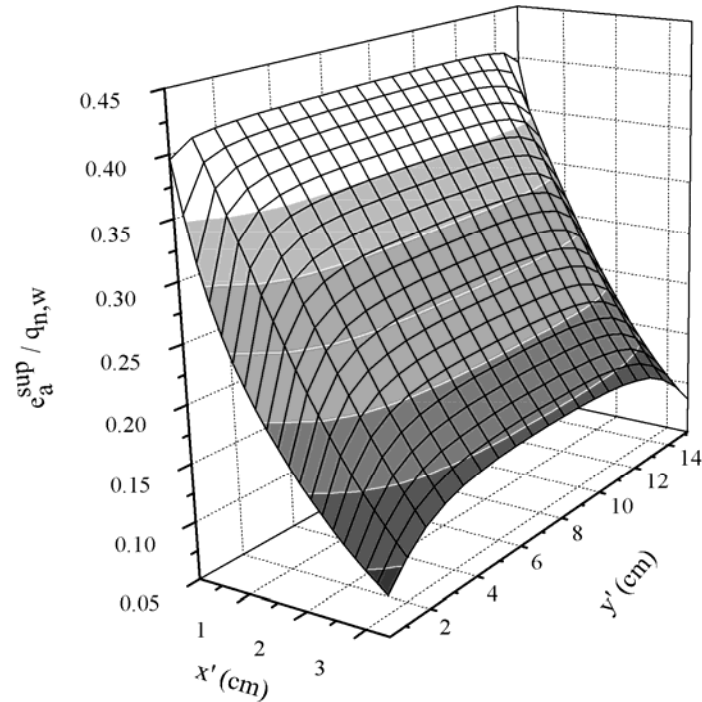


**Figura 5-11.** Propiedades espectrales para el cálculo de factores de visión

Los resultados numéricos arrojados por el programa de cálculo para el flujo incidente relativo ( $= q_n^{llega}(x',y')/q_{n,w}$ ) que llega a una de las superficies catalíticas pueden visualizarse en la Figura 5-12 y para el flujo absorbido relativo ( $= e^{a,sup}(x',y')/q_{n,w}$ ) sobre una de las placas fotocatalíticas del canal triangular en la Figura 5-13. En estas figuras, las variables  $x'$  e  $y'$  corresponden a un sistema coordinado montado sobre una de las placas catalíticas.



**Figura 5-12.** Flujo incidente relativo sobre una de las placas catalíticas



**Figura 5-13.** LSRPA en una de las paredes catalíticas

## 5.4 Resultados computacionales

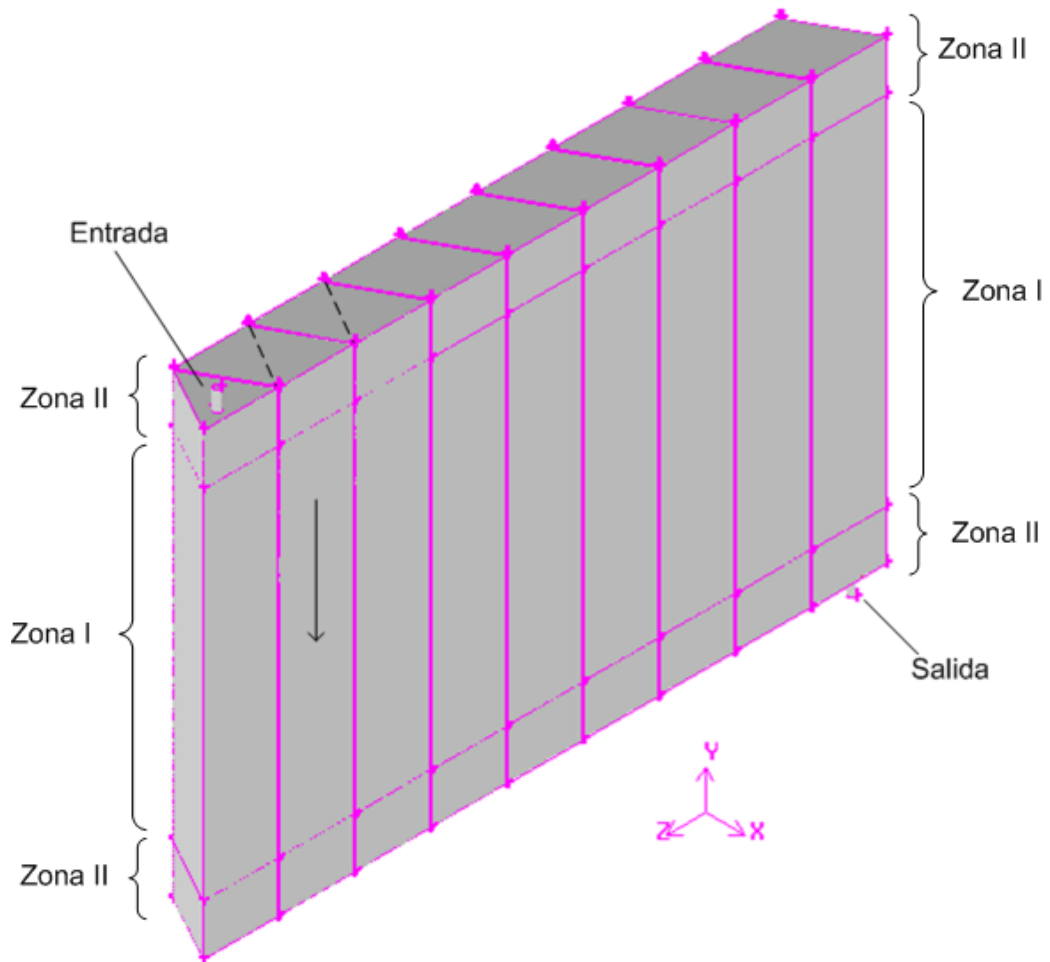
### 5.4.1 Desarrollo de geometría y malla en GAMBIT

El diseño de la geometría del reactor corrugado, así como el mallado se realizó en GAMBIT, el preprocesador del paquete cuya licencia adquirió el INTEC.

Se creó el volumen correspondiente al reactor formado por los marcos y ventanas de acrílico, en cuyo interior se coloca la placa corrugada, con sus correspondientes entradas y salidas en cada costado (Figura 5-14).

Se optó por trabajar con dos tipos de volúmenes claramente diferenciados desde el punto de vista de la fluidodinámica, ya que esto conlleva a implicancias en el

mallado. Las zonas o volúmenes del Tipo I son los prismas triangulares que conforman los canales de circulación principales, constituidos por dos paredes catalíticas y la ventana del reactor. Los volúmenes del Tipo II se constituyen por el resto del volumen del reactor, pero donde no hay reacción química.



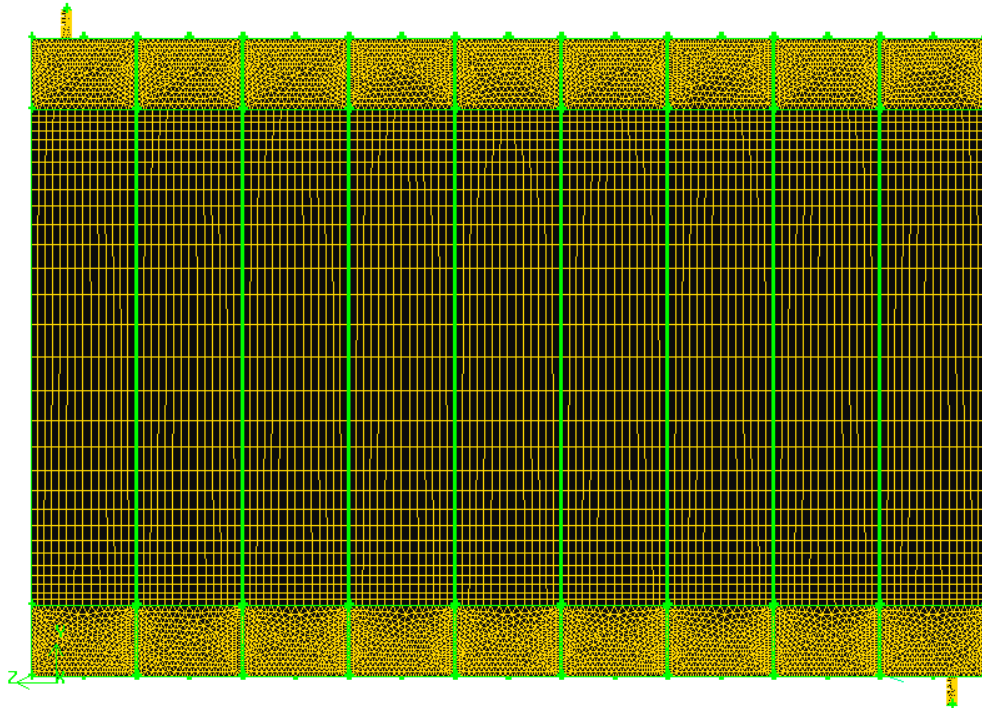
**Figura 5-14.** Geometría del reactor corrugado (GAMBIT)

Para ser más específicos, se crearon los prismas triangulares que constituían las zonas centrales de circulación del fluido en cada canal, los que luego fueron unidos con otro tipo de volúmenes, aquellos que conectan dos canales adyacentes, en los que el

aire cambia de sentido y avanza de uno a otro prisma. De este modo, los prismas triangulares se mallaron con elementos hexaédricos (bricks) alineados con el canal, lo que permitió ahorrar gran cantidad de elementos.

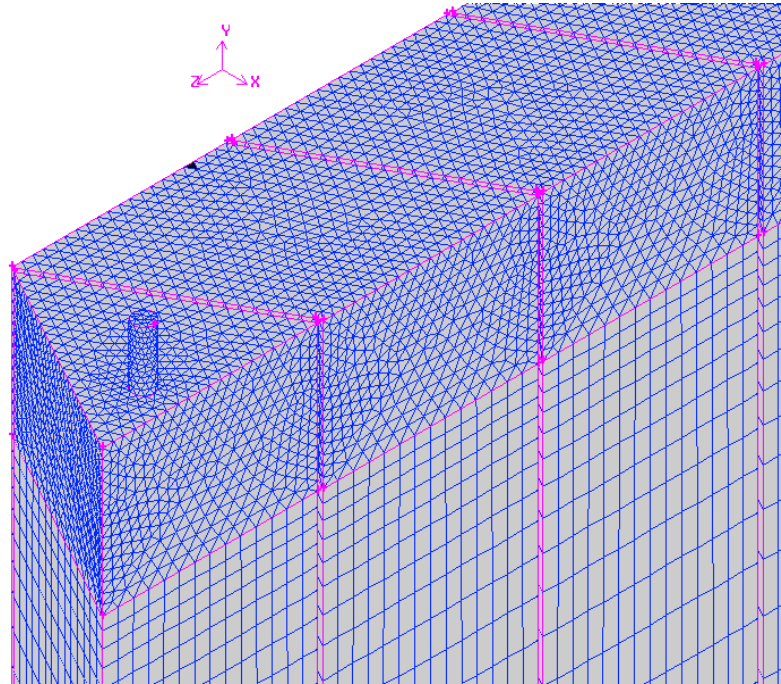
Por otra parte, el mallado de estos prismas triangulares también fue realizado con un gradiente de tamaño para lograr una malla más densa hacia los extremos de los canales triangulares.

El resto del volumen del reactor, es decir aquellas zonas donde el fluido circula pero no se produce reacción química, fue discretizado con tetraedros en una malla más densa (Figura 5-15). Esto fue un requerimiento del mallado en sí mismo dado que en esas zonas se producen cambios de dirección de  $180^\circ$  sobre las aristas de la placa metálica, es decir, en una distancia menor a 1 mm.



**Figura 5-15.** Vista lateral del volumen mallado

En la Figura 5-16 se muestra una ampliación del modelo geométrico en donde puede apreciarse la diferencia en el tipo de volúmenes de discretización.



**Figura 5-16.** Detalle del mallado en la entrada al reactor

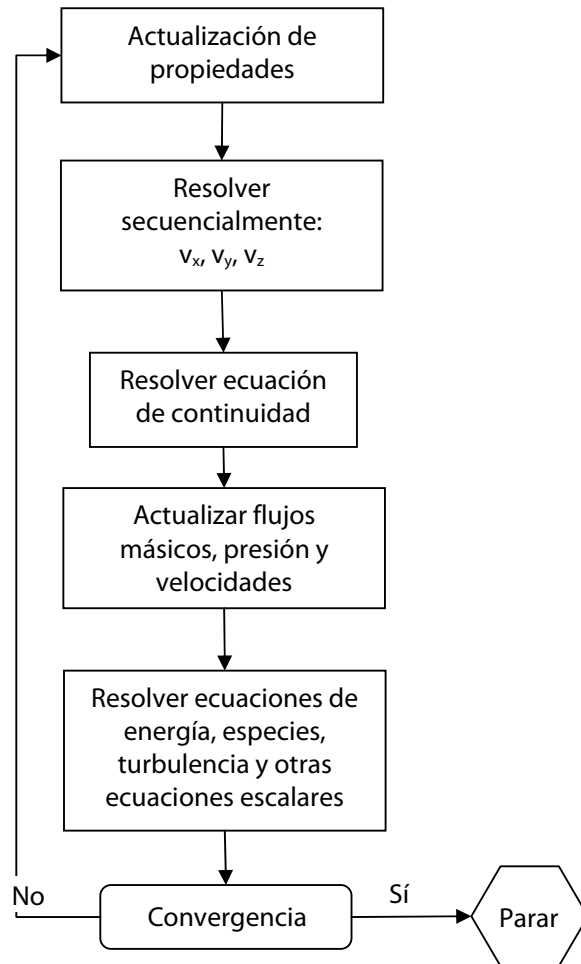
#### 5.4.2 Solución numérica en FLUENT.

Se utilizó la versión 6.3.26 de Fluent. Naturalmente, se trabajó con el modelo 3D, con el método de resolución basado en presiones (pressure based solver), bajo régimen laminar y tomando al aire como incompresible. Dado que el reactor opera en estado estacionario, también la simulación computacional se realizó en el modo estacionario.

Las ecuaciones de gobierno para flujo incompresible contienen a la presión como una de las incógnitas del problema. Los métodos de resolución de estas ecuaciones, denominados “pressure based methods”, consisten en resolver en forma

desacoplada las ecuaciones de continuidad y momento, para obtener la resolución de las incógnitas de a una por vez, en forma secuencial. Este esquema de cálculo, adaptado del manual de usuarios de Fluent, se presenta en la Figura 5-17.

Algoritmo segregado basado en presión



**Figura 5-17.** Esquema de solución segregado de Fluent

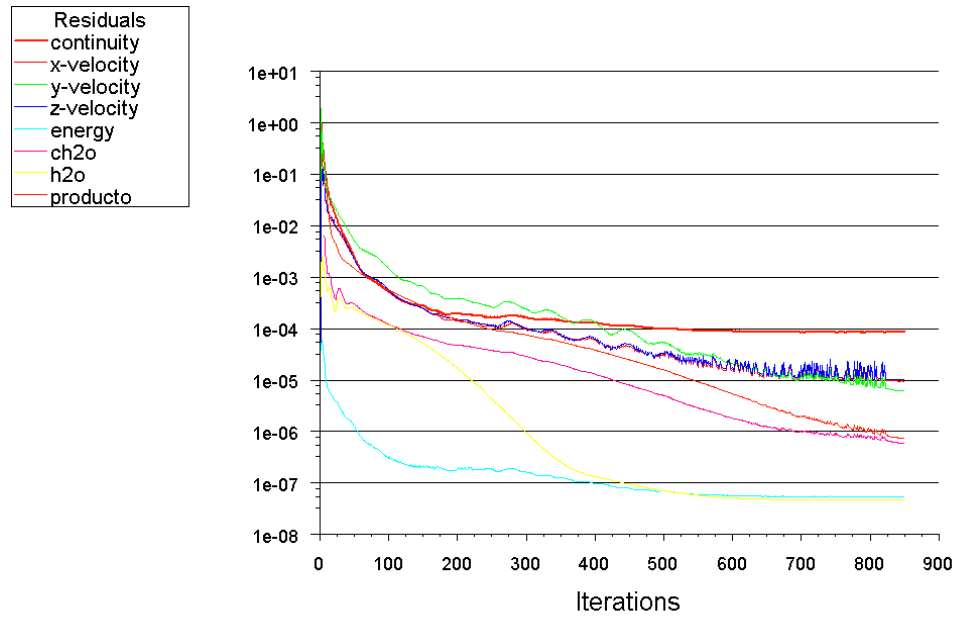


#### 5.4.2.1 Residuos escalados.

Uno de los criterios de convergencia más usuales y estándar al modelar en CFD es el de los residuos escalados, el que proporciona una medida relativa del “cierre” de los balances. Para cada variable que resuelve el programa –en este caso, las tres componentes de velocidad, la presión, la temperatura y las concentraciones de tres especies– se calcula el valor de los residuos en cada iteración.

Estos residuos representan en general la diferencia de los valores de las variables entre dos iteraciones sucesivas. A medida que el código numérico converge, esas diferencias tienden a hacerse cada vez más pequeñas y a estabilizarse en un valor muy bajo. En el caso ideal, esta diferencia, lógicamente debería ser cero; en la práctica la magnitud esperada de caída de los residuos con respecto a los valores iniciales depende de la variable en particular de control, de la inicialización del problema en el dominio, de los parámetros de relajación y de la precisión empleada.

En la Figura 5-18 se representa la evolución de los residuos escalados al avanzar el proceso iterativo para una simulación típica.



**Figura 5-18.** Residuos escalados

#### 5.4.2.2 Balance de cantidad de movimiento

El número de Reynolds, parámetro adimensional para definir el tipo de régimen fluidodinámico, se define, para canales cerrados, como:

$$Re = \frac{\rho v D_H}{\mu} \quad (5.31)$$

donde  $\rho$  es la densidad del fluido,  $v$  la velocidad media,  $D_H$  el diámetro hidráulico y  $\mu$  la viscosidad absoluta del fluido.

Bajo las condiciones de trabajo, suponiendo válida la ley de los gases ideales, la densidad del aire resulta,

$$\rho_{air} = PM_{air} \frac{p}{RT} = 28,97 \left[ \frac{g}{mol} \right] \frac{0,96 [atm]}{0,082 \left[ \frac{Latm}{mol K} \right] \times 298 [K]} = 1,14 \left[ \frac{g}{L} \right] \quad (5.32)$$

O, lo que es lo mismo,  $\rho_{air} = 1,14 \times 10^{-6} [kg/cm^3]$ .

La presión del sistema fue determinada experimentalmente y resulta levemente menor a la atmosférica dado que el sistema opera por succión de la bomba ubicada al final del circuito.

La velocidad media en la sección triangular de los canales, resulta de dividir el caudal de operación, 3,5 [L/min] por el área transversal:

$$v = \frac{Q}{A_c} = \frac{3500 \left[ \frac{cm^3}{min} \right] \times \frac{1 [min]}{60 [s]}}{\frac{3,33 \times 3,05}{2} [cm^2]} = 11,48 \left[ \frac{cm}{s} \right] \quad (5.33)$$

De acuerdo a las dimensiones de los canales triangulares, el diámetro hidráulico es:

$$D_H = \frac{4A_c}{P_M} = \frac{4 \cdot 5,08 [cm^2]}{10,27 [cm]} = 1,977 [cm] \quad (5.34)$$

El valor de la viscosidad del aire a 25°C es  $\mu = 1,85 \times 10^{-7} \left[ \frac{kg}{cms} \right]$  (Perry 1999).

Finalmente, el valor del número de Reynolds resulta:

$$\text{Re} = \frac{1,14 \times 10^{-6} \left[ \frac{\text{kg}}{\text{cm}^3} \right] \times 11,48 \left[ \frac{\text{cm}}{\text{s}} \right] \times 1,977 \left[ \text{cm} \right]}{1,85 \times 10^{-7} \left[ \frac{\text{kg}}{\text{cm s}} \right]} \cong 140 \quad (5.35)$$

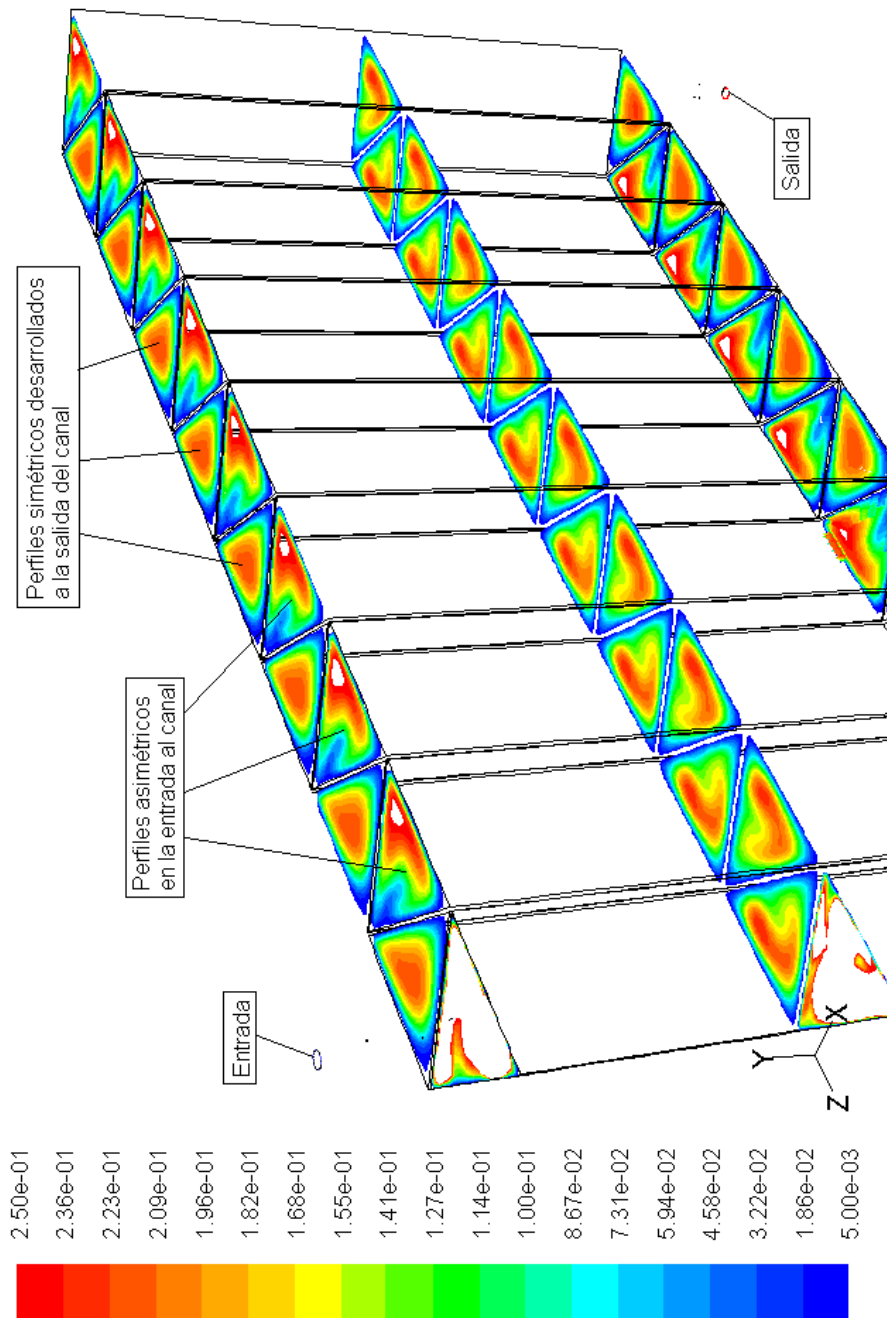
Bajo estas condiciones, se considera que el régimen de flujo es laminar, ya que  $\text{Re} < 2100$  (Bird et al. 2001). Por lo tanto, el modelo de flujo utilizado en el solver de Fluent es el laminar.

#### 5.4.2.3 Campo de velocidades.

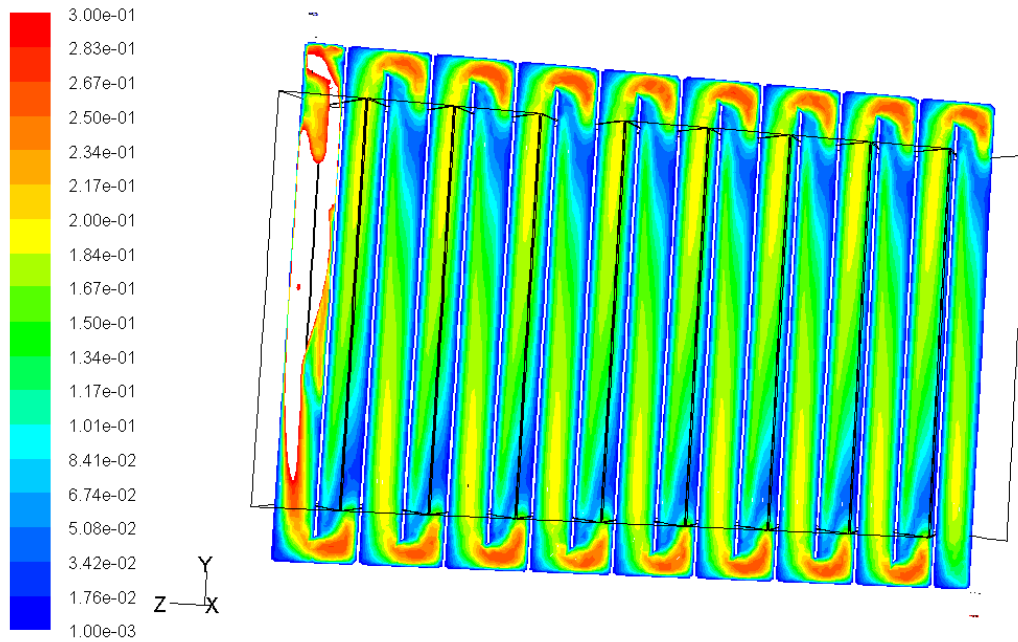
Los resultados computacionales arrojados por el programa en lo que respecta a la distribución espacial de velocidades en el dominio simulado del reactor corrugado pueden verse en las próximas figuras.

En primer lugar, puede observarse cómo los perfiles van desarrollándose hasta alcanzar una distribución acorde a lo esperable para un canal de sección triangular, con velocidades máximas en el centroide del triángulo y mínimas en los vértices y las paredes, donde el flujo está sujeto a la condición de no deslizamiento (Figura 5-19).

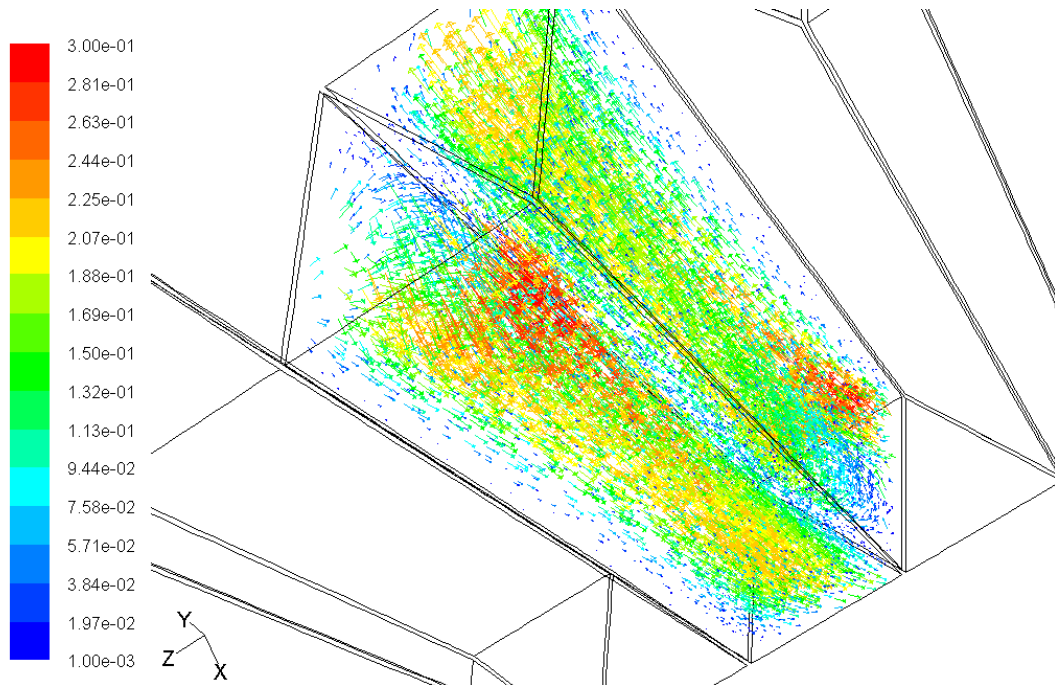
La notoria asimetría en los contornos de velocidades hacia el comienzo de cada canal es debida al brusco cambio de dirección que el fluido sufre al pasar de canal en canal. El efecto conjunto del cambio de dirección de  $180^\circ$  –como se muestran en la Figura 5-20– y de un leve estrechamiento de la sección de paso entre canales, provoca la aceleración del flujo en determinadas secciones para luego ir aproximándose a una distribución simétrica hacia el final de cada canal.



**Figura 5-19.** Distribución espacial de la velocidad en tres secciones de los canales



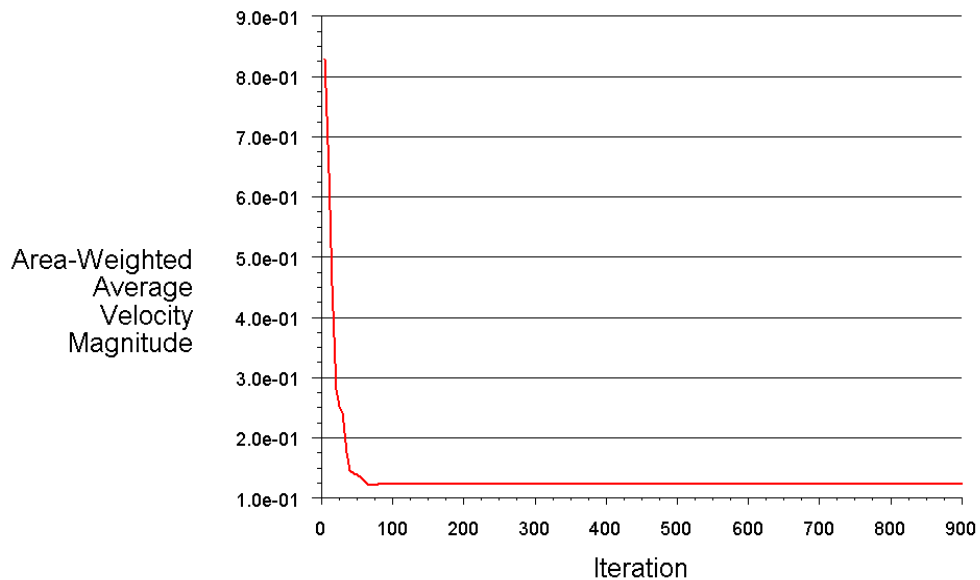
**Figura 5-20.** Distribución de velocidades en el plano central del reactor



**Figura 5-21.** Vectores de velocidad para dos canales del reactor.

La Figura 5-21 muestra dos canales consecutivos del reactor. En el canal superior, el fluido se acerca al lector, mientras que en el segundo el aire se aleja, lo que explica las diferencias en los campos de velocidad en una y otra sección.

Por otra parte, durante el proceso iterativo se realizó el monitoreo de ciertas variables de interés para verificar que la simulación respetara las condiciones experimentales reales. Entre estas variables de control, se monitoreó la velocidad promedio en una de las secciones triangulares, puesto que es un valor que macroscópicamente podía ser conocido a priori a partir de la geometría y el caudal circulante de acuerdo a la ecuación (5.33).

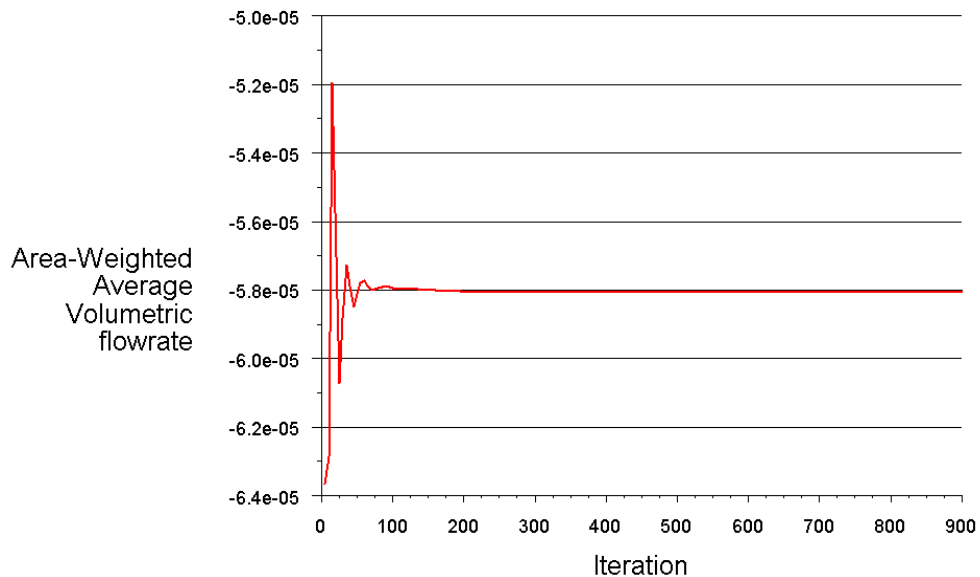


**Figura 5-22.** Monitor de velocidad media (m s<sup>-1</sup>)

El valor del monitor de la simulación en función del número de iteración se muestra en la Figura 5-22. El valor alcanzado es de 0,1230 (m/s) y, si bien es un 7 %

mayor que el calculado en la ecuación (5.33), vale decir que este último es un valor en el que no se consideró el espesor de la placa de acero mientras que el modelo 3D resuelto en Fluent sí lo tiene en cuenta. Así, el área transversal teórica es de  $5,08 \text{ cm}^2$  mientras que el área de la geometría del modelo es de  $4,93 \text{ cm}^2$ .

Otro de los monitores utilizados fue el del caudal a la salida, tal como se muestra en la Figura 5-23. El valor definitivo, logrado aproximadamente en la iteración número 200, es de  $5,807 \times 10^{-5} \text{ (m}^3/\text{s)}$  cuando el valor experimental usado fue de  $3,5 \text{ (L/min)}$ , o sea  $5,833 \times 10^{-5} \text{ (m}^3/\text{s)}$ , lo que representa una diferencia menor al  $0,45 \%$  entre experimento y modelo.



**Figura 5-23.** Monitor de caudal a la salida ( $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$ )

Con respecto a estos monitores que podríamos llamar macroscópicos, podemos decir que los valores finales o estables de la solución se logran relativamente rápido, en



un número de iteraciones que oscila entre las 100 y 200, dependiendo de los valores de inicialización del modelo.

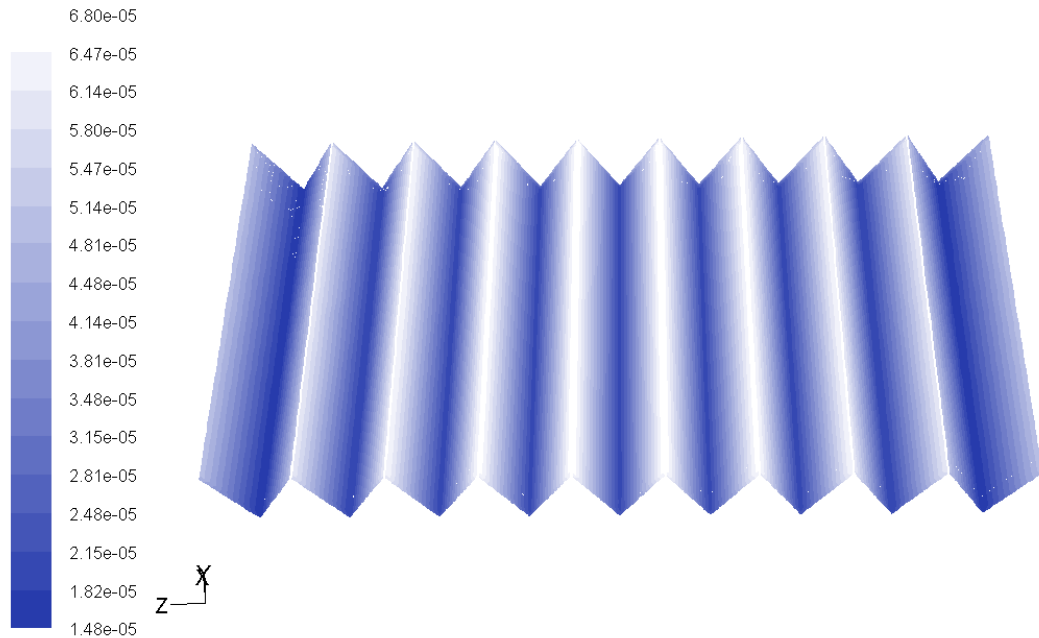
En cambio, como se verá en la sección 5.4.2.5, los monitores de masa necesitan muchas más iteraciones para alcanzar un valor estacionario.

#### 5.4.2.4 Campo de radiación

Tal como se indicó en la Sección 5.3.2, el modelado del intercambio radiativo se realizó en forma externa a Fluent y se incorporó por medio de funciones definidas de usuario (UDFs).

Una función definida por el usuario (UDF) es un código desarrollado en lenguaje C que puede ser cargado dinámicamente por el 'solver' para utilizarlo en forma específica durante el proceso iterativo, aportando mejoras y flexibilidad a las características estándar del programa. Las UDF permiten introducir, por ejemplo, condiciones de contorno particulares, perfiles de velocidad, propiedades de los materiales, condiciones iniciales, términos fuente, parámetros de post-procesamiento y mucho más.

En este caso, al tratarse de una reacción heterogénea, se aplicaron las UDFs en las paredes fotocatalíticas del reactor. En ellas se establecieron tanto la cinética de la reacción como la interacción radiativa entre ellas. Como resultado importante desde el punto de vista del modelado, la Figura 5-24 muestra la radiación absorbida ( $e_{(x)}^{a,sup}$ ) por uno de los lados de la placa corrugada, en [Einstein m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>].



**Figura 5-24.** Radiación absorbida en la placa corrugada ( $\text{Einstein cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ )

Lo primero que puede apreciarse es la variación de la radiación absorbida con la “profundidad” del canal (dirección  $x$ ), siendo ésta mayor en las crestas de los canales que en los “valles”, a pesar de la capacidad de interactuar por reflexión ambas caras.

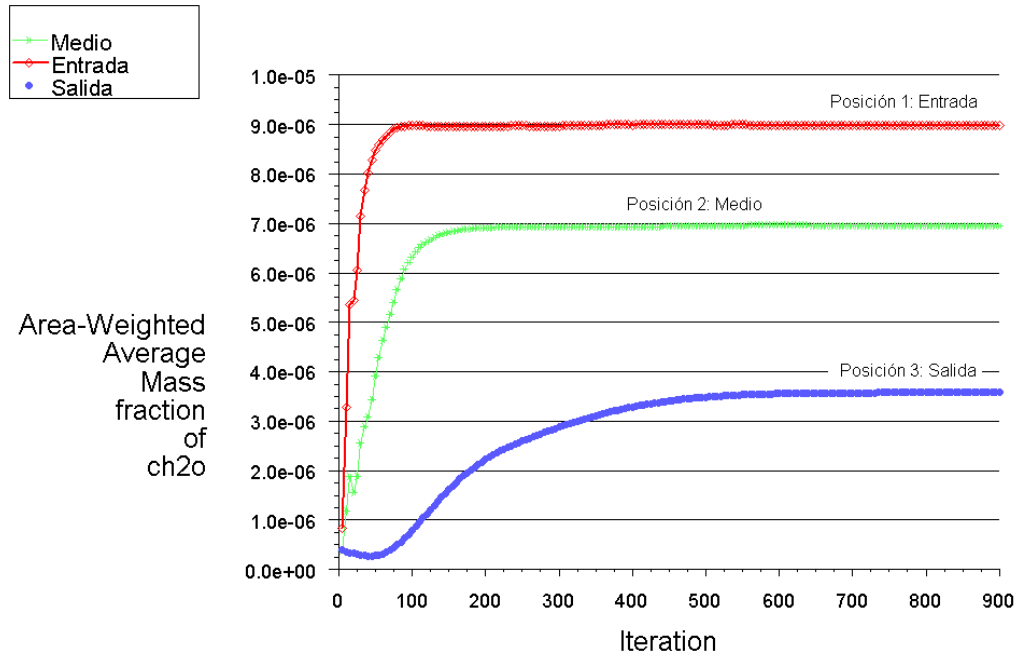
Por otra parte, también puede observarse en la Figura 5-24 que la radiación absorbida presenta una distribución simétrica respecto al canal central, que es el más “iluminado” mientras que los canales de los extremos reciben menos radiación, incluso en su parte superior.

#### 5.4.2.5 Campo de concentraciones

A continuación, se presentan y discuten los resultados computacionales provistos por Fluent en relación con la distribución espacial de las concentraciones de las especies químicas contempladas por el modelo. Para la estimación de los coeficientes de difusión de los compuestos de la mezcla se utilizó la correlación de Fuller, Schettler y Giddings (Wijngaarden et al., 1998) y sus valores pueden encontrarse en el Apéndice 3.

En cuanto a los resultados arrojados, mencionaremos en primer lugar los monitores de fracción másica de HCHO dispuestos en tres secciones del reactor. Se colocaron en puntos estratégicos del reactor, es decir, uno cercano a la entrada (Posición 1), uno en la zona media (Posición 2) y uno a la salida (Posición 3). El objetivo de estos monitores es confirmar la consistencia física de la solución y la verificación de su estabilidad.

En la Figura 5-25 puede verse la evolución de estos tres monitores a lo largo de las iteraciones. Una primera observación es que la solución presenta un comportamiento lógico en cuanto a los valores finales de fracción másica alcanzados en cada punto de monitoreo, ya que a medida que nos adentramos en el reactor, la fracción másica va decreciendo debido a la reacción fotocatalítica.



**Figura 5-25.** Monitores de fracción másica de HCHO

Por otra parte, se observa que la estabilización de la solución se logra en relativamente pocas iteraciones para el punto cercano a la entrada, seguido por el punto en la zona media y, en la última sección casi a la salida, el monitoreo muestra que se necesitan muchas más iteraciones para alcanzar un valor estacionario.

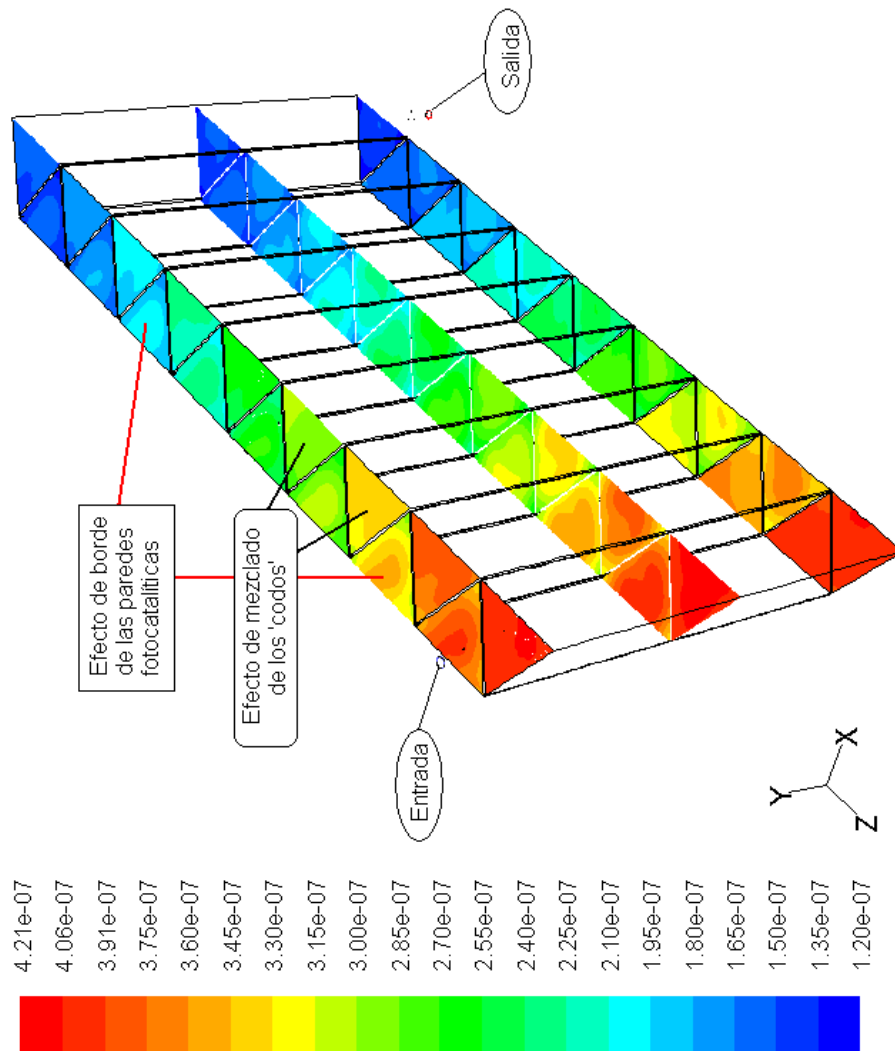
Otra cuestión a destacar es que la solución de la fluidodinámica dentro del sistema –en comparación con los balances de materia– necesita menos iteraciones para alcanzar la convergencia, tanto desde el punto de vista de los residuos como de los ‘monitores macroscópicos’. Esto puede deberse a que el modelo debe representar un gradiente de concentraciones de formaldehído entre la entrada y la salida que, según sean las condiciones simuladas, puede ser de varios órdenes de magnitud. Esto trae aparejado, en primera instancia, el problema de la inicialización de los valores de

concentración de formaldehído en el dominio, lo que a su vez repercute en la velocidad de convergencia y estabilidad de la solución.

Los resultados del modelado en cuanto al balance de materia para el formaldehído se muestran en la Figura 5-26. En ella pueden apreciarse cortes transversales en tres secciones de los canales triangulares: entrada, sección media y salida, donde se muestran los contornos de concentración molar de formaldehído para una simulación típica. La primera observación notable es el descenso de la concentración a medida que el fluido recorre los canales debido a la reacción sobre las paredes fotocatalíticas.

El efecto de las paredes catalíticas también puede apreciarse en los perfiles de concentración a la salida de cada canal. Allí puede verse una concentración que es máxima en el centro del canal y decrece hacia las paredes en la medida en que el contaminante se va degradando. El corte también muestra que en la arista que comparten las caras reactivas del canal –recordemos que la tercer cara es la ventana, donde ingresa la radiación pero no ocurre reacción química- se presenta la mínima concentración para esa posición en el reactor.

Otra cuestión a remarcar que puede visualizarse en la Figura 5-26 es el efecto de mezclado que producen los ‘codos’ entre un canal y otro, dado que se muestran contornos de concentración muy homogéneos al comienzo de cada canal. Este mezclado renueva entre cada canal el perfil de concentraciones, suavizando los gradientes y posibilitando la llegada del reactivo a las paredes reactivas.



**Figura 5-26.** Perfiles de concentración de HCHO en el reactor corrugado

### 5.5 Comparación entre resultados experimentales y modelo

Las corridas experimentales llevadas a cabo en el laboratorio mostraron, en primer lugar, una muy buena eficiencia del reactor corrugado en la eliminación del formaldehído en una corriente de aire. La primera explicación a esto es la ampliación en

manera significativa del área catalítica, independientemente del área efectiva desde el punto de vista de radiación, ya que obviamente el flujo neto que arriba a las placas oblicuas es menor que a una placa expuesta en forma normal a la fuente de radiación.

Se realizaron cuatro corridas bajo diferentes condiciones operativas, donde se variaron los niveles de radiación, las concentraciones del reactivo y la humedad relativa. El caudal total circulante por el reactor se mantuvo fijo en 3,5 L/min.

Por otro lado, y a manera de validación del modelado en su conjunto, esto es, la simulación completa en Fluent con las funciones de usuario definidas para incluir el modelado cinético y del campo radiante, se compararon los resultados experimentales con los numéricos. En la Tabla 5-1 se resumen las condiciones de las corridas experimentales y los valores de conversión de formaldehído para el modelo y los experimento.

Corrida	$C_F^{in}$ (ppm)	HR (%)	Radiación (%)	$X_{exp}$	$X_{mod}$
1	10,3	30	26	0,592	0,657
2	20,3	12	43	0,951	0,971
3	24,1	50	100	0,958	0,962
4	20,3	30	16	0,335	0,370

**Tabla 5-1.** Comparación modelo-experimento. Reactor corrugado.

Los valores de conversión predichos por el modelo y los obtenidos experimentalmente son muy cercanos, como puede observarse en las ultimas columnas de la Tabla 5-1. Sin embargo, ha de notarse que el modelo ofrece valores de conversión

levemente sobreestimados en los cuatro casos analizados, aunque con un error cuadrático medio que no supera el 8 %, lo que habla de una muy buena capacidad de predicción de un modelo que es sumamente riguroso y complejo.

Dada la complejidad de los fenómenos fluidodinámicos, químicos y radiativos que ocurren en el sistema, el modelo computacional predice con un grado altamente satisfactorio lo observado empíricamente, lo que provee, al menos, una verificación en términos globales de la 'performance' del reactor.



## ***CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS***

---

---

En esta tesis doctoral se emplearon los conceptos de la ingeniería de reactores y la experiencia del grupo de Ingeniería de Fotorreactores de INTEC al diseño y modelado de un nuevo reactor para ser aplicado en el tratamiento de corrientes gaseosas contaminadas.

El interés particular del trabajo estuvo centrado en la aplicación de este nuevo reactor a ambientes confinados para la eliminación de un compuesto típico de ambientes interiores como es el formaldehído.

La elección del formaldehído como contaminante modelo estuvo sustentada en su amplia presencia en ambientes cerrados tanto industriales como domésticos. El formaldehído es un compuesto sencillo con una gran diversidad de aplicaciones que se encuentra presente en un sinnúmero de productos y materiales que pueden liberarlo progresivamente a sus alrededores.

En el reactor diseñado se utilizó una de las comúnmente denominadas

Tecnologías Avanzadas de Oxidación, la fotocatalisis heterogénea. Las paredes del reactor se recubrieron con dióxido de Titanio y se expusieron a radiación UV cercana provista por lámparas tubulares de luz negra. Las aplicaciones previas de esta tecnología de descontaminación a otros compuestos orgánicos, la ubicaban como alternativa de interés y con potencial suceso para el abatimiento de formaldehído gaseoso.

Entre las primeras etapas del trabajo, se adoptaron los materiales a utilizar, las técnicas experimentales y el montaje del dispositivo experimental.

La generación de formaldehído gaseoso se realizó “en línea” a través de la circulación de aire por un lecho de paraformaldehído sometido a temperatura.

Se analizaron dos técnicas de inmovilización del catalizador sobre acero inoxidable: una técnica tipo sol-gel y otra de impregnación. La elección del método de impregnación tuvo que ver con las características ópticas del recubrimiento obtenido.

Las propiedades ópticas espectrales de los recubrimientos y del acero inoxidable se determinaron experimentalmente en el laboratorio mediante el empleo de un espectrofotómetro UV-visible con los accesorios adecuados.

En primer lugar, se diseñó y construyó un reactor de geometría sencilla –placa plana– para la determinación de los parámetros cinéticos. Fue construido totalmente de acrílico e intencionalmente diseñado para poder contener en su interior placas de distinta forma, que habilitara a su posterior utilización para el caso de la placa corrugada.

El sistema de radiación se compuso de cinco lámparas de luz negra a cada lado del reactor, dispuestas de manera tal de lograr un campo de radiación cuasi uniforme espacialmente.

Tomando como punto de partida un esquema cinético publicado para la reacción de degradación fotocatalítica del formaldehído sobre dióxido de titanio, se arribó a una expresión matemática para la velocidad de desaparición del formaldehído en función de su propia concentración, de la concentración de agua y del nivel de irradiación.

En vistas de la imposibilidad de la determinación experimental de la velocidad local superficial de absorción de fotones (LSRPA), se empleó el modelo matemático completo basado en la emisión superficial de cada lámpara y la ecuación de transferencia de fotones, en la que intervienen las propiedades ópticas de la ventana del reactor y del recubrimiento de  $\text{TiO}_2$ .

En primer lugar, se verificó la factibilidad de la eliminación de HCHO en fase gas sobre  $\text{TiO}_2$ , observándose buenos niveles de conversión.

Los parámetros cinéticos fueron determinados en base a una serie de corridas experimentales en las que se modificaron las variables de operación del sistema; el soporte numérico para esta estimación fue un optimizador no lineal. Los valores obtenidos mostraron una dependencia lineal con respecto a la LSRPA, una dependencia de tipo Langmuir-Hinshelwood con la concentración de formaldehído y un comportamiento competitivo por los sitios de adsorción entre el formaldehído y el agua.

Se emplearon los parámetros hallados en el reactor de placa plana para el modelado completo de un reactor de geometría completamente diferente como es el corrugado. Se combinaron estrategias numéricas para el cálculo del intercambio radiativo junto a herramientas de CFD para el modelado riguroso del reactor. Los resultados computacionales fueron convincentes desde el punto de vista cuali-

cuantitativo y pudieron ser validados experimentalmente en el reactor en el laboratorio

La fotocatalisis heterogénea probó ser una tecnología eficaz en la eliminación de formaldehído de una corriente de aire. El reactor corrugado se presenta como una alternativa muy interesante desde el punto de vista del aumento del área catalítica como desde la interacción entre paredes.

En lo que respecta al futuro, se plantea la conveniencia de estudiar el comportamiento del catalizador en cuanto a envejecimiento e inactivación, así como introducción de mejoras en su inmovilización. En cuanto al corrugado mismo, se abre un camino de máximo interés que refiere al estudio del ángulo óptimo de plegado que maximice la eficiencia. Por otro lado, se hace inevitable abordar la posibilidad de ampliar la capacidad de tratamiento para convertir al reactor en una potencial aplicación tecnológica.

---



---

**NOMENCLATURA**

$a_v$  = área catalítica por unidad de volumen ( $\text{cm}^{-1}$ )

$A_c$  = sección transversal del reactor ( $\text{cm}^2$ )

$A_{cat}$  = área fotocatalítica ( $\text{cm}^2$ )

$C$  = concentración molar ( $\text{mol cm}^{-3}$ )

$c$  = velocidad de la luz ( $\text{cm s}^{-1}$ )

$D_{Fm}$  = difusividad molecular del formaldehído en la mezcla ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )

$e^-$  = electrón foto-generado en el catalizador

$e^{a,s}$  = velocidad local superficial de absorción de fotones, LSRPA  
(Einstein  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ )

$H$  = altura (cm)

$h^+$  = vacancia o hueco foto-generado

$I$  = intensidad de radiación específica (Einstein  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{sr}^{-1}$ )

$I^0$  = intensidad de radiación específica sobre la superficie de la lámpara  
(Einstein  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{sr}^{-1}$ )

$L$  = longitud del reactor (cm)

$\underline{n}$  = vector unitario normal a la superficie catalítica (adimensional)

$P$  = potencia de emisión (Einstein  $\text{s}^{-1}$ )

$q$  = flujo neto de radiación (Einstein  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ )

---

---

$Q$	=	caudal volumétrico ( $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ )
$r$	=	velocidad heterogénea de reacción ( $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ )
$r_g$	=	velocidad local superficial de generación de pares electrón-hueco ( $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ )
$R_L$	=	radio de la lámpara (cm)
Re	=	número de Reynolds (adimensional)
$s$	=	camino de propagación de un haz de radiación (cm)
$t$	=	tiempo (s)
$T$	=	transmitancia (%)
$v_z$	=	velocidad axial ( $\text{cm s}^{-1}$ )
$x, y, z$	=	sistema rectangular de coordenadas (cm)
$\underline{x}$	=	vector posición (cm)
$X$	=	conversión (adimensional)

## Letras griegas

$\alpha$	=	parámetro cinético ( $\text{cm}^3 \text{Einstein}^{-1}$ )
$\phi$	=	coordenada esférica (rad)
$\Phi$	=	rendimiento cuántico primario ( $\text{mol Einstein}^{-1}$ )
$\eta$	=	fracción de radiación absorbida

---

---

$\sigma$	=	coeficiente de dispersión ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\lambda$	=	longitud de onda (nm)
$\theta$	=	ángulo azimutal (coordenada esférica) (rad)
$\Omega$	=	ángulo sólido (sr)
$\rho$	=	densidad ( $\text{kg m}^{-3}$ )
$\kappa$	=	parámetro cinético ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ )

#### Sub índices

1,2	=	relativo a los ángulos límites de integración
<i>abs</i>	=	absorción
<i>F</i>	=	relativo al formaldehído
$F_i$	=	relativo a los filtros neutros de radiación
$L_i$	=	en relación con la lámpara <i>i</i>
<i>W</i>	=	relativo al agua
$W_i$	=	relativo a la ventana del reactor
$\lambda$	=	indica dependencia con la longitud de onda

#### Súper índices

<i>in</i>	=	relativo a la entrada del reactor
-----------	---	-----------------------------------



*out* = relativo a la salida del reactor

**APÉNDICES**

---

### Apéndice 1: Desarrollo de la expresión cinética

A partir del esquema cinético propuesto en las ecuaciones (4.1) a (4.8), la velocidad de degradación del formaldehído sobre dióxido de titanio, de acuerdo a la ley de acción de masas, es

$$r_F = r_5 = -k_5 C_{F_{ads}} C_{\cdot OH} \quad (E1.36)$$

Para obtener una expresión de la concentración de  $\cdot OH$ , puede aplicarse la aproximación de micro estado estacionario:

$$r_{\cdot OH} = k_3 C_{h^+} C_{OH_{ads}} - (k_5 C_{F_{ads}} + k_6 C_{\cdot CHO} + k_7 C_{FA_{ads}} + k_8 C_M) C_{\cdot OH} \cong 0 \quad (E1.37)$$

En esta expresión,  $FA$  corresponde al ácido fórmico. La concentración de radical oxhidrilo puede ser expresada explícitamente:

$$C_{\cdot OH} = \frac{k_3 C_{h^+} C_{OH_{ads}}}{k_5 C_{F_{ads}} + k_6 C_{\cdot CHO} + k_7 C_{FA_{ads}} + k_8 C_M} \quad (E1.38)$$

En segundo lugar, se hace necesario conocer las concentraciones de  $\cdot CHO$  y ácido fórmico; sus velocidades de generación pueden plantearse para despejar sus concentraciones del siguiente modo:

$$r_{\cdot CHO} = k_5 C_{F_{ads}} C_{\cdot OH} - k_6 C_{\cdot CHO} C_{\cdot OH} \cong 0 \quad (E1.39)$$

$$C_{\cdot CHO} = \frac{k_5}{k_6} C_{F_{ads}} \quad (A1.5)$$

$$r_{FA} = k_6 C_{\cdot CHO} C_{\cdot OH} - k_7 C_{FA_{ads}} C_{\cdot OH} \cong 0 \quad (A1.6)$$

$$C_{FA_{ads}} = \frac{k_6}{k_7} C_{\cdot CHO} = \frac{k_5}{k_7} C_{F_{ads}} \quad (A1.7)$$

Una vez hecho esto, todavía resta desconocida la concentración de huecos en la Ec. (A1.3). Los electrones y huecos también son considerados especies inestables y se les aplica la hipótesis de estado estacionario cinético:

$$r_{h^+} = r_g - k_2 C_{e^-} C_{h^+} - k_3 C_{h^+} C_{OH_{ads}} \cong 0 \quad (A1.8)$$

$$r_{e^-} = r_g - k_2 C_{e^-} C_{h^+} - k_4 C_{e^-} C_{O_{2,ads}} \cong 0 \quad (A1.9)$$

$$C_{e^-} = \frac{r_g}{k_2 C_{h^+} + k_4 C_{O_{2,ads}}} \quad (A1.10)$$

Introduciendo la Ec. (A1.10) en la Ec. (A1.8) se tiene

$$r_g = \frac{k_2 C_{h^+} r_g}{k_2 C_{h^+} + k_4 C_{O_{2,ads}}} + k_3 C_{h^+} C_{OH_{ads}} \quad (A1.11)$$

$$k_2 k_3 C_{OH_{ads}} C_{h^+}^2 + k_3 k_4 C_{O_{2,ads}} C_{h^+} - k_4 r_g C_{O_{2,ads}} = 0 \quad (A1.12)$$

Esta expresión se resuelve aplicando la clásica fórmula resolvente para ecuaciones cuadráticas, tomando la raíz positiva, la única con sentido físico:

$$C_{h^+} = -\frac{k_4 C_{O_2,ads}}{2k_2 C_{OH_{ads}}} + \frac{\sqrt{\left(k_3 k_4 C_{O_2,ads}\right)^2 \left(1 + \frac{4k_2 C_{OH_{ads}} r_g}{k_3 k_4 C_{O_2,ads}}\right)}}{2k_2 k_3 C_{OH_{ads}}} \quad (A1.13)$$

$$C_{h^+} = \frac{k_4 C_{O_2,ads}}{2k_2 C_{OH_{ads}}} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4k_2 C_{OH_{ads}} r_g}{k_3 k_4 C_{O_2,ads}}}\right) \quad (A1.14)$$

Considerando que las concentraciones de oxígeno y de ion hidroxilo son constantes, se definen los siguientes parámetros:

$$\alpha''' = \frac{k_4 C_{O_2,ads}}{2k_2 C_{OH_{ads}}} \quad \alpha_2 = \frac{4k_2 C_{OH_{ads}}}{k_3 k_4 C_{O_2,ads}} \quad (A1.15)$$

Introduciendo estas definiciones en la Ec. (A1.14), reemplazando en la Ec. (A1.3) y reagrupando, se tiene:

$$k_3 \alpha''' C_{OH_{ads}} \left(-1 + \sqrt{1 + \alpha_2 r_g}\right) = \left(3k_5 C_{F_{ads}} + k_8 C_M\right) C_{\cdot OH} \quad (A1.16)$$

para finalmente obtener la expresión para la concentración del radical hidroxilo:

$$C_{\cdot OH} = \frac{k_3 C_{OH_{ads}} \alpha''' (-1 + \sqrt{1 + \alpha_2 r_g}) C_{F_{ads}}}{3k_5 C_{F_{ads}} + k_8 C_M} \quad (A1.17)$$

Esta expresión, a su vez, puede ser reemplazada en la Ec. (A1.1) para dar:

$$r_F = -k_3 k_5 \alpha''' C_{OH_{ads}} \frac{(-1 + \sqrt{1 + \alpha_2 r_g}) C_{F_{ads}}}{3k_5 C_{F_{ads}} + k_8 C_M} \quad (A1.18)$$

Se definen ahora dos nuevos grupos de constantes:

$$\alpha'' = k_3 k_5 k_8 \alpha''' C_{OH_{ads}} C_M \quad (A1.19)$$

$$k_F' = 3k_5 k_8 C_M \quad (A1.20)$$

La velocidad de degradación de formaldehído en términos de concentraciones adsorbidas, resulta:

$$r_F = - \frac{\alpha'' (-1 + \sqrt{1 + \alpha_2 r_g}) C_{F_{ads}}}{1 + k_F' C_{F_{ads}}} \quad (A1.21)$$

Hasta este punto, todas las concentraciones de las especies se refieren a las cantidades adsorbidas. Para poder relacionar estas concentraciones con los medibles en

el seno del fluido, se plantean los equilibrios de adsorción de formaldehído y vapor de agua:



donde  $S$  es un sitio de adsorción sobre la superficie del catalizador,  $F$  es formaldehído y  $W$  el vapor de agua. En el equilibrio, la concentración de formaldehído en el seno del fluido y la concentración adsorbida están relacionadas a través de la constante de equilibrio de adsorción:

$$K_F = \frac{C_{F_{ads}}}{C_F C_S} \quad (A1.24)$$

Del mismo modo se relacionan las concentraciones de vapor de agua:

$$K_W = \frac{C_{W_{ads}}}{C_W C_S} \quad (A1.25)$$

Dado que el número total de sitios de adsorción se mantiene constante ( $S_T$ ), un balance de sitios lleva a:

$$C_{S_T} = C_{W_{ads}} + C_{F_{ads}} + C_S \quad (A1.26)$$

Como se puede observar, el total de sitios de adsorción se compone por los ocupados por el formaldehído, los ocupados por el vapor de agua, y los sitios libres. Introduciendo las ecuaciones (A1.24) y (A1.25), la concentración de sitios libres se puede expresar como:

$$C_S = \frac{C_{S_T}}{1 + K_W C_W + K_F C_F} \quad (\text{A1.27})$$

Este resultado puede introducirse en la Ec. (A1.24) y la concentración adsorbida de formaldehído resulta

$$C_{F_{\text{ads}}} = K_F C_F C_S = \frac{K_F C_{S_T} C_F}{1 + K_W C_W + K_F C_F} \quad (\text{A1.28})$$

El mismo procedimiento puede realizarse para la concentración de vapor de agua. Luego, estas concentraciones se introducen en la Ec. (A1.21) y la expresión final para la velocidad de reacción del formaldehído es obtenida

$$r_F = -\frac{\alpha''(-1 + \sqrt{1 + \alpha_2 r_g}) K_F C_{S_T} C_F}{1 + K_W C_W + K_F(1 + k_F' C_{S_T}) C_F} = -\frac{\alpha_1(-1 + \sqrt{1 + \alpha_2 r_g}) C_F}{1 + K_W C_W + \kappa_F C_F} \quad (\text{A1.29})$$



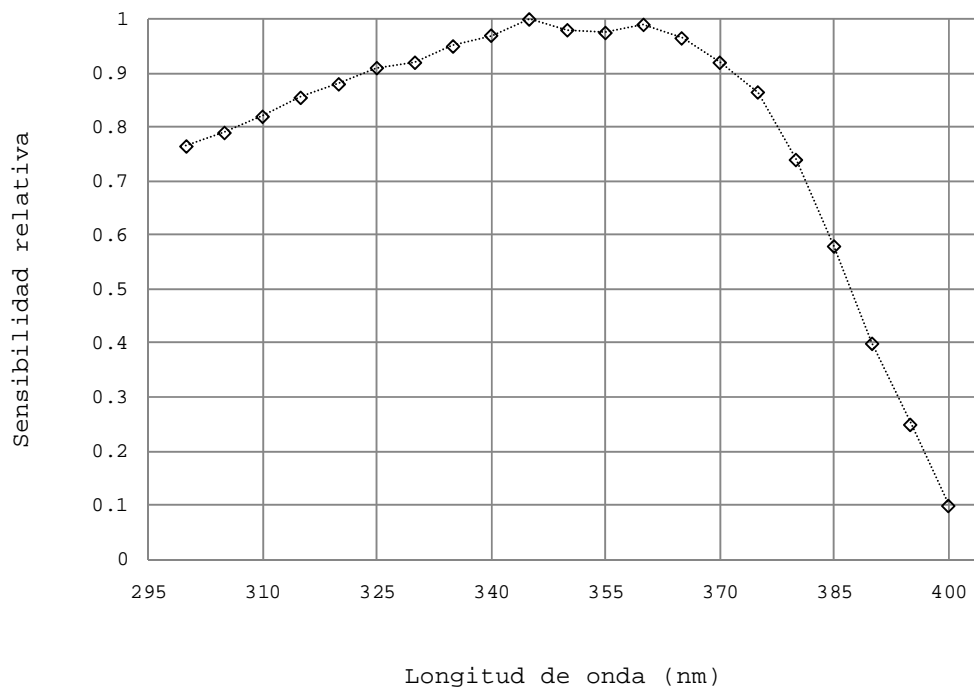
## **Apéndice 2: Validación experimental modelo de emisión de lámpara**

Se presentan a continuación los resultados obtenidos de la verificación experimental del modelo de fuente extensa superficial para una lámpara.

Esta validación consistió en la determinación experimental del flujo emitido por una lámpara Sylvania F15W T12 empleando un radiómetro y la comparación de estos valores con los predichos por el modelo.

El fotodetector IL 1700 SED005 fue utilizado con el accesorio WBS320, que permite la medición de radiación difusa. La lectura que devuelve el equipo es un valor de intensidad eléctrica en Amperes, que puede ser traducida en un flujo en función de un parámetro de sensibilidad provisto por el fabricante.

El valor de este parámetro es la sensibilidad a una dada longitud de onda, en este caso 342,5 nm, y cuyo valor es  $9,29 \times 10^{-4}$  [A cm<sup>2</sup> W<sup>-1</sup>]. Por otra parte, el manual también ofrece la distribución espectral relativa de sensibilidad, tal como se reproduce en la Figura A2.1.



**Figura A2.1.** Distribución espectral de sensibilidad del radiómetro

En base a esta curva de sensibilidad y de la distribución de potencia emitida por la lámpara, se traduce el valor determinado experimentalmente de corriente eléctrica en un flujo radiativo, tal como se muestra en la tabla. Los valores calculados por el modelo satisfacen en buena medida la evidencia experimental.

En el caso de radiación policromática, como éste caso, se necesita establecer una sensibilidad media del sensor en unidades fotoquímicas, pesada con la distribución de potencia espectral emitida por la lámpara.

Definamos primero la intensidad de corriente generada en el sensor por la radiación policromática emitida por la lámpara como:

$$i_T = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} i_\lambda d\lambda \quad (\text{A2.1})$$

Donde  $i_\lambda$  corresponde a la contribución para la longitud de onda  $\lambda$ . Estas contribuciones son el resultado de una sensibilidad por un flujo neto de radiación:

$$i_\lambda = S_\lambda^* q_{\lambda,n}^* \quad (\text{A2.2})$$

En el que  $S_\lambda^*$  es la sensibilidad espectral del sensor en  $(A/(W/cm^2))$  y  $q_{\lambda,n}^*$  el flujo neto de radiación a esa longitud de onda  $(W/cm^2)$ . Para cambiar a unidades fotoquímicas, basta con afectar los valores de estas variables por un factor

$$k_p = 8.359 \times 10^{-9} \frac{eins/s}{W nm} \text{ para cada } \lambda :$$

$$S_\lambda = \frac{S_\lambda^*}{k_p \lambda} \quad (\text{A2.3})$$

$$q_{\lambda,n} = k_p \lambda \cdot q_{\lambda,n}^* \quad (\text{A2.4})$$

De manera tal que, introduciendo estas definiciones en la ecuación (A2.1) y, sabiendo que el flujo total  $q_{n,T}$  también resulta de integrar los  $q_{\lambda,n}$  en todas las longitudes de onda, se tiene una sensibilidad media definida como:

$$S_m = \frac{1}{q_{n,T}} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} S_\lambda \cdot q_{\lambda,n} d\lambda \quad (\text{A2.5})$$

$$\begin{aligned} S_m &= \frac{1}{q_{n,T}} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} S_\lambda \cdot q_{\lambda,n} d\lambda \\ &= \frac{S_{\lambda_0}^*}{k_p \lambda_0} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \left( \frac{\lambda_0}{\lambda} \right) \left( \frac{S_\lambda^*}{S_{\lambda_0}^*} \right) \left( \frac{q_{\lambda,n}}{q_{n,T}} \right) d\lambda \\ &= \frac{S_{\lambda_0}^*}{k_p \lambda_0} f_s \end{aligned} \quad (\text{A2.6})$$

Donde  $S_{\lambda_0}^*$  es la sensibilidad en el pico, cuyo valor se mencionó más arriba. Para este caso, el valor de  $f_s$  calculado es de 0.94 y  $S_m = 307.7$  ( $A \text{ cm}^2 \text{ s/eins}$ ). Este es el valor que se utiliza en la Tabla A2.1 para calcular  $q_{\text{exp}}$  mediante la ecuación:

$$q_{\text{exp}} = \frac{i_{T,\text{exp}}}{S_m} \quad (\text{A2.7})$$

Punto	Coordenadas (cm)			Lectura Radiómetro	$q_{exp} = I/Sm$	Modelo
	X	Y	Z	$I_{exp}$ (A)	[eins/cm <sup>2</sup> .s]	[eins/cm <sup>2</sup> .s]
1	15	-10	0	6.40E-07	2.08E-09	1.66E-09
2	15	0	0	8.53E-07	2.77E-09	2.58E-09
3	15	10	0	6.26E-07	2.03E-09	1.66E-09
4	25	-10	0	3.80E-07	1.23E-09	9.94E-10
5	25	0	0	4.40E-07	1.43E-09	1.21E-09
6	25	10	0	3.80E-07	1.23E-09	9.94E-10
7	35	-10	0	2.40E-07	7.78E-10	6.12E-10
8	35	0	0	2.65E-07	8.60E-10	6.86E-10
9	35	10	0	2.45E-07	7.95E-10	6.12E-10
Punto	Coordenadas (cm)			Lectura Radiómetro	$q_{exp} = I/Sm$	Modelo
	X	Y	Z	$I_{exp}$ (A)	[eins/cm <sup>2</sup> .s]	[eins/cm <sup>2</sup> .s]
10	15	-10	-12	4.25E-07	1.38E-09	1.29E-09
11	15	0	-12	5.50E-07	1.78E-09	1.98E-09
12	15	10	-12	4.21E-07	1.37E-09	1.29E-09
13	25	-10	-12	2.80E-07	9.08E-10	8.17E-10
14	25	0	-12	3.15E-07	1.02E-09	9.80E-10
15	25	10	-12	2.77E-07	8.98E-10	8.17E-10
16	35	-10	-12	1.90E-07	6.17E-10	5.35E-10
17	35	0	-12	2.02E-07	6.55E-10	5.93E-10
18	35	10	-12	1.88E-07	6.11E-10	5.35E-10
Punto	Coordenadas (cm)			Lectura Radiómetro	$q_{exp} = I/Sm$	Modelo
	X	Y	Z	$I_{exp}$ (A)	[eins/cm <sup>2</sup> .s]	[eins/cm <sup>2</sup> .s]
19	15	-10	12	4.77E-07	1.55E-09	1.29E-09
20	15	0	12	6.36E-07	2.06E-09	1.98E-09
21	15	10	12	4.61E-07	1.50E-09	1.29E-09
22	25	-10	12	2.89E-07	9.37E-10	9.94E-10
23	25	0	12	3.28E-07	1.06E-09	1.21E-09
24	25	10	12	2.84E-07	9.21E-10	9.94E-10
25	35	-10	12	1.87E-07	6.05E-10	5.35E-10
26	35	0	12	2.00E-07	6.48E-10	5.93E-10
27	35	10	12	1.84E-07	5.96E-10	5.35E-10

**Tabla A2.1.** Comparación experimental modelo de lámpara y radiómetro.

### Apéndice 3: Cálculo de factores de visión.

El factor de visión utilizado en la ecuación (5.19) se define como:

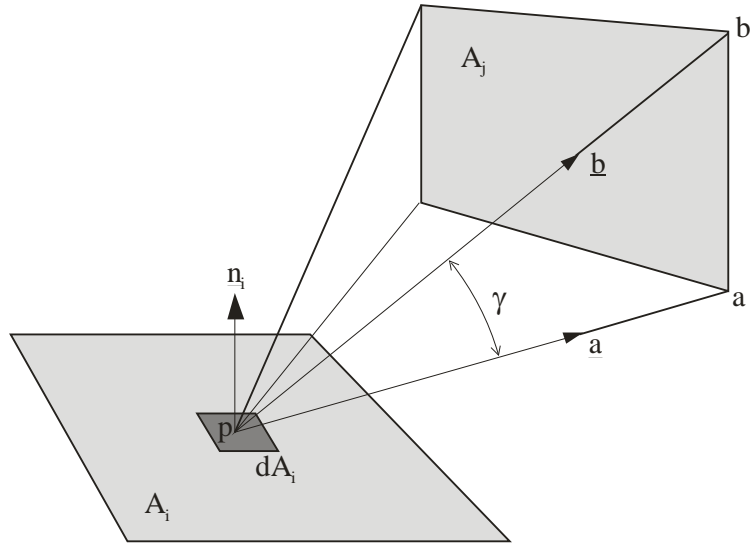
$$\Delta F_{ij} = \frac{1}{\Delta A_i} \int_{\Delta A_i} \int_{\Delta A_j} \frac{\cos \theta_j \cos \theta_i}{\pi r_{ij}^2} dA_j dA_i \quad (\text{A3.37})$$

Para el cálculo de factores de visión existen numerosos métodos numéricos (Walton 2002), entre los cuales se encuentran la resolución de la integral doble de área (Double Area Integration) y la integración doble de línea (Double Line Integration). Existen como casos especiales la resolución de intercambio de radiación entre superficies planas poligonales, como la integral simple de área (Single Area Integration) y la integración simple de línea (Single Line Integration).

En este caso, se adoptó el método de la integral doble de área, utilizando la fórmula propuesta por Hottel y Sarofim (1967) para calcular el factor de visión desde un elemento de área  $dA_i$  a un polígono  $A_j$  (Figura A2.1).

$$F_{ij} = \frac{1}{2\pi A_j} \int_{A_j} \sum_{l=1}^{N_j} \gamma_l \cdot \underline{n}_i \quad (\text{A3.38})$$

Donde  $\underline{n}_i$  es la normal a la superficie  $A_i$  y  $\gamma_l$  es un vector cuya magnitud es igual al ángulo sustentado por el lado del polígono  $A_j$  y su dirección es normal al plano generado por el lado del polígono  $A_j$  y el punto central del  $dA_i$ .



**Figura A3.1.** Geometría para el cálculo del factor de visión

Consideremos **a** y **b** dos vértices consecutivos que definen un lado del polígono y **p** el punto central del elemento de área  $dA_i$ , entonces  $\underline{a}$  y  $\underline{b}$  son los vectores desde **p** hasta **a** y desde **p** hasta **b** respectivamente. Con estos vectores, se pueden realizar las siguientes definiciones:

$$\underline{c} = \underline{a} \times \underline{b} \quad (\text{A3.3})$$

$$d = \underline{a} \cdot \underline{b} \quad (\text{A3.4})$$

$$e = |\underline{c}| \quad (\text{A3.5})$$

$$f = |\underline{a}| \cdot |\underline{b}| \quad (\text{A3.6})$$

---

---

$$\underline{\gamma}_l = \frac{c_l}{e_l} \operatorname{acos}\left(\frac{d_l}{f_l}\right) \quad (\text{A3.7})$$

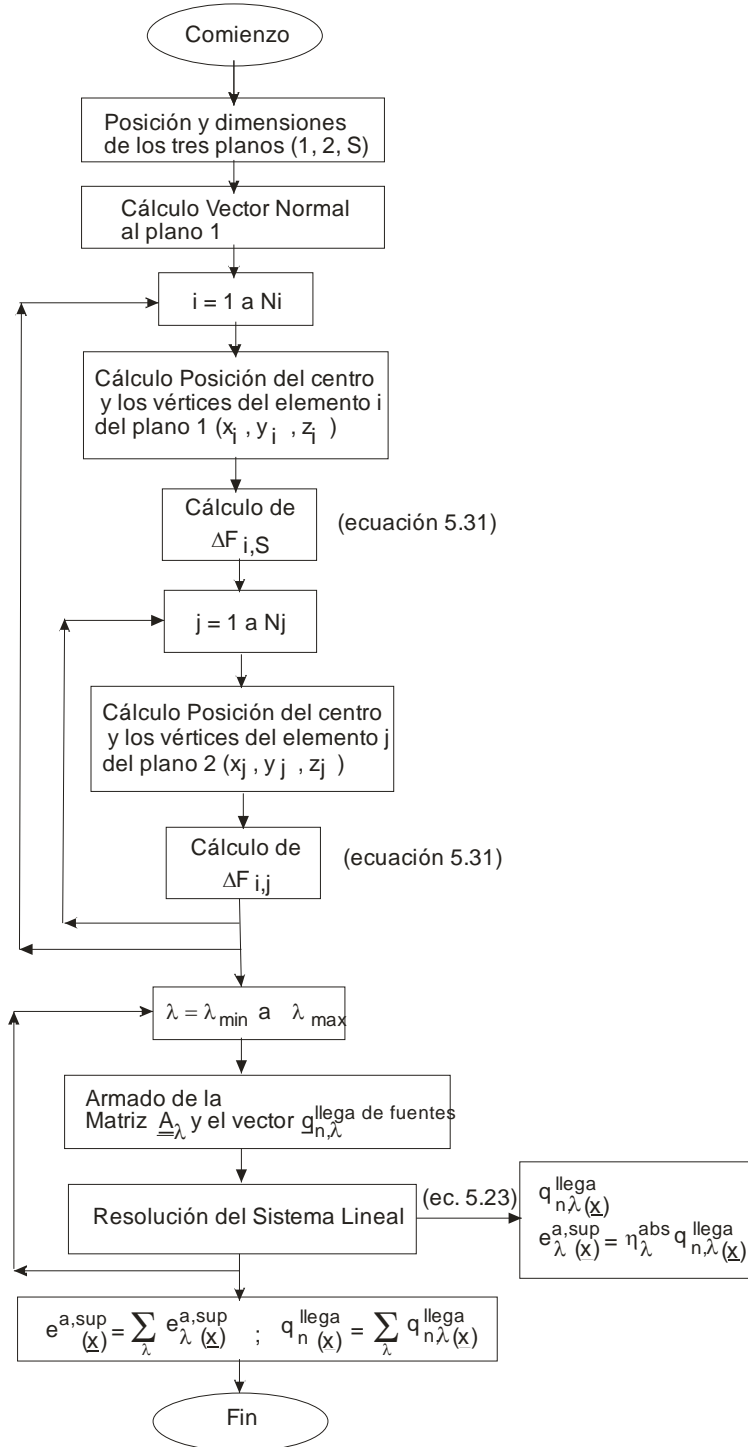
Adaptando la ecuación para un factor de visión entre elementos de área de cuatro lados se obtiene la siguiente expresión:

$$\Delta F_{ij} = \frac{\Delta A_j}{2\pi} \sum_{l=1}^4 \frac{c_l \cdot n_l}{e_l} \operatorname{acos}\left(\frac{d_l}{f_l}\right) \quad (\text{A3.8})$$

De esta forma, la ecuación (A3.8) puede entonces ser usada para la resolución de la ecuación (5.22).

En el diagrama de bloques presentado en la Figura A3.2 se muestra el procedimiento de cálculo de los factores de visión en el marco de la determinación numérica del flujo absorbido en cada placa fotocatalítica.





**Figura A3.2.** Algoritmo de cálculo para el flujo incidente y el flujo absorbido

---

---

## Apéndice 4: Reportes de FLUENT (Fluent Summary)

Grid Check

Domain Extents:

x-coordinate: min (m) = -7.320002e-004, max (m) = 2.976801e-002

y-coordinate: min (m) = -9.000001e-003, max (m) = 2.090000e-001

z-coordinate: min (m) = -1.626667e-002, max (m) = 2.829333e-001

Volume statistics:

minimum volume (m3): 7.247373e-013

maximum volume (m3): 9.999289e-009

total volume (m3): 1.650506e-003

Face area statistics:

minimum face area (m2): 1.234501e-008

maximum face area (m2): 1.198723e-005

Checking number of nodes per cell.

Checking number of faces per cell.

Checking thread pointers.

Checking number of cells per face.

Checking face cells.

Checking bridge faces.

Checking right-handed cells.

Checking face handedness.

Checking face node order.

Checking element type consistency.

Checking boundary types:

Checking face pairs.

Checking periodic boundaries.

Checking node count.

Checking nosolve cell count.

Checking nosolve face count.

Checking face children.

Checking cell children.

Checking storage.

Done.

FLUENT Summary - Models

Version: 3d, pbns, spe, lam (3d, pressure-based, species, laminar)

Release: 6.3.26

Title:

Models

Model	Settings
-----	
Space	3D
Time	Steady
Viscous	Laminar
Heat Transfer	Enabled
Solidification and Melting	Disabled
Radiation	None
Species Transport	Reacting (4 species)
Coupled Dispersed Phase	Disabled
Pollutants	Disabled
Pollutants	Disabled
Soot	Disabled

FLUENT

Version: 3d, pbns, spe, lam (3d, pressure-based, species, laminar)

Release: 6.3.26

Title:

Solver Controls

-----

Equations

Equation	Solved
----------	--------

-----

Flow	yes
------	-----

ch2o	yes
------	-----

h2o	yes
-----	-----

producto	yes
----------	-----

Energy	yes
--------	-----

Numerics

Numeric	Enabled
---------	---------

-----

Absolute Velocity Formulation	yes
-------------------------------	-----

Relaxation

Variable	Relaxation Factor
----------	-------------------

-----

Pressure	0.3000001
----------	-----------

Density	1
---------	---

```

Body Forces    1
Momentum      0.69999999
ch2o          1
h2o           1
producto      1
Energy        1
    
```

Linear Solver

Variable	Solver Type	Termination Criterion	Residual Reduction Tolerance
Pressure	V-Cycle	0.1	
X-Momentum	Flexible	0.1	0.69999999
Y-Momentum	Flexible	0.1	0.69999999
Z-Momentum	Flexible	0.1	0.69999999
ch2o	Flexible	0.1	0.69999999
h2o	Flexible	0.1	0.69999999
producto	Flexible	0.1	0.69999999
Energy	Flexible	0.1	0.69999999

Pressure-Velocity Coupling

Parameter	Value
Type	SIMPLE

Discretization Scheme

Variable	Scheme
Pressure	Standard
Momentum	First Order Upwind

---

ch2o	First Order Upwind
h2o	First Order Upwind
producto	First Order Upwind
Energy	First Order Upwind

## Solution Limits

Quantity	Limit
-----	
Minimum Absolute Pressure	1
Maximum Absolute Pressure	5e+10
Minimum Temperature	1
Maximum Temperature	5000

FLUENT

Version: 3d, pbns, spe, lam (3d, pressure-based, species, laminar)

Release: 6.3.26

Title:

Material Properties

-----

Material: formaldehyde (fluid)

Property	Units	Method	Value(s)
Density	kg/m3	constant	1
Cp (Specific Heat)	j/kg-k	polynomial	(300-1000: 457.64151 3.4976475 -0.0052283402 5.6765396e-06 -2.3296268e-09) (1000- 5000: 829.4838 1.850059 -0.00072795781 1.3117184e-07 -8.8954654e-12)
Thermal Conductivity	w/m-k	constant	0.0454
Viscosity	kg/m-s	constant	1.72e-05
Molecular Weight	kg/kgmol	constant	30.02649
Standard State Enthalpy	j/kgmol	constant	-1.15915e+08
Standard State Entropy	j/kgmol-k	constant	218593.6
Reference Temperature	k	constant	298
L-J Characteristic Length	angstrom	constant	0
L-J Energy Parameter	k	constant	0
Thermal Expansion Coefficient	1/k	constant	0



Degrees of Freedom		constant	0
Speed of Sound	m/s	none	#f

Material: producto (fluid)

Property	Units	Method	Value(s)
-----			
Density	kg/m <sup>3</sup>	constant	1.225
Cp (Specific Heat)	j/kg-k	constant	1006.43
Thermal Conductivity	w/m-k	constant	0.0242
Viscosity	kg/m-s	constant	1.7894e-05
Molecular Weight	kg/kgmol	constant	28.966
Standard State Enthalpy	j/kgmol	constant	0
Standard State Entropy	j/kgmol-k	constant	0
Reference Temperature	k	constant	298.15
L-J Characteristic Length	angstrom	constant	3.711
L-J Energy Parameter	k	constant	78.6
Thermal Expansion Coefficient	1/k	constant	0
Degrees of Freedom		constant	0
Speed of Sound	m/s	none	#f

Material: mixture-template (mixture)

```

Mixture Species                                     names
((ch2o h2o producto air) () ())

Reaction                                             finite-rate
((reaction-1 ((ch2o 1 0 1)) ((producto 1 0 1)) ((h2o 0 1) (air 0 1))
(stoichiometry 1ch2o --> 1producto)

```

---

```

Mechanism                                     reaction-mechs
((mechanism-1 (reaction-type . wall-surface) (reaction-list reaction-1)
(site-info)))

```

```

Mass Diffusivity                             m2/s          multicomponent
((producto h2o (constant . 2.6e-05)) (air h2o (constant . 2.6e-05)) (air
producto (constant . 1.9999999e-05)) (ch2o h2o (constant . 2.4000001e-
05)) (ch2o producto (constant . 1.7999999e-05)) (ch2o air (constant .
1.7999999e-05)))

```

Material: water-vapor (fluid)

Property	Units	Method	Value(s)
Density	kg/m3	constant	0.5542
Cp (Specific Heat)	j/kg-k	constant	2014
Thermal Conductivity	w/m-k	constant	0.0261
Viscosity	kg/m-s	constant	1.34e-05
Molecular Weight	kg/kgmol	constant	18.01534
Standard State Enthalpy	j/kgmol	constant	-2.418379e+08
Standard State Entropy	j/kgmol-k	constant	188696.44
Reference Temperature	k	constant	298.15
L-J Characteristic Length	angstrom	constant	2.605
L-J Energy Parameter	k	constant	572.4
Thermal Expansion Coefficient	1/k	constant	0
Degrees of Freedom		constant	0
Speed of Sound	m/s	none	#f

---



---

Material: air (fluid)

Property	Units	Method	Value(s)
-----			
Density	kg/m <sup>3</sup>	constant	1.225
C <sub>p</sub> (Specific Heat)	j/kg-k	constant	1006.43
Thermal Conductivity	w/m-k	constant	0.0242
Viscosity	kg/m-s	constant	1.7894e-05
Molecular Weight	kg/kgmol	constant	28.966
Standard State Enthalpy	j/kgmol	constant	0
Standard State Entropy	j/kgmol-k	constant	0
Reference Temperature	k	constant	298.15
L-J Characteristic Length	angstrom	constant	3.711
L-J Energy Parameter	k	constant	78.6
Thermal Expansion Coefficient	1/k	constant	0
Degrees of Freedom		constant	0
Speed of Sound	m/s	none	#f

## ***BIBLIOGRAFIA***

---

---

Ao C.H., Lee S.C., Yu J.Z. y Xu J.H. (2004), "Photodegradation of formaldehyde by photocatalyst TiO<sub>2</sub>: Effects on the presences of NO, SO<sub>2</sub> and VOCs." *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 54, no. 1, pp. 41-50.

Balasubramanian G., Laine J.-M., Dionysiou D.D., Suidan M.T., Subramanian V., Baudin I. (2003), "Titania powder modified sol-gel process for photocatalytic applications." *Journal of Materials Science*, vol. 38, no. 4, pp. 823-831.

Bird R.B., Stewart W.E. y Lightfoot E.N. (2001), *Fenómenos de transporte*, Editorial Reverté.

Brandi R.J. (1998), "*Modelado del campo de radiación en un reactor heterogéneo de placas planas para la descomposición fotocatalítica de contaminantes del agua.*" Tesis doctoral. Universidad Nacional del Litoral, Argentina.

---

Bruce N., Perez-Padilla R. y Albalak R. (2000), "Indoor air pollution in developing countries: A major environmental and public health challenge." *Bulletin of the World Health Organization*, vol. 78, no. 9, pp. 1078-1092.

Cabrera M.I., Alfano O.M. y Cassano A.E. (1994), "Novel Reactor for Photocatalytic Kinetic Studies." *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 33, no. 12, p. 3031-3042.

Cassano A.E., Martin C.A., Brandi R.J. y Alfano O.M. (1995), "Photoreactor analysis and design: Fundamentals and applications." *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 34, no. 7, pp. 2155-2201.

Choi W., Ko J.Y., Park H. y Chung J.S. (2001), "Investigation on TiO<sub>2</sub>-coated optical fibers for gas-phase photocatalytic oxidation of acetone." *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 31, no. 3, pp. 209-220.

De Lasa H., Salaices M. y Serrano B. (2005), "*Photocatalytic Reaction Engineering*", Springer, New York.

Dibble L.A. y Raupp G.B. (1992), "Fluidized-bed photocatalytic oxidation of trichloroethylene in contaminated airstreams." *Environmental Science and Technology*, vol. 26, no. 3, pp. 492-495.

Dvoranova D., Brezova V., Mazur M. y Malati M.A. (2002), "Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalysts." *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 37, no. 2, pp. 91-105.

---

Esterkin C.R., Negro A.C., Alfano O.M. y Cassano A.E. (2005), "Air pollution remediation in a fixed bed photocatalytic reactor coated with TiO<sub>2</sub>." *AIChE Journal*, vol. 51, no. 8, pp. 2298-2310.

Fagnani E., Melios C.B., Pezza L. y Pezza H.R. (2003), "Chromotropic acid-formaldehyde reaction in strongly acidic media. The role of dissolved oxygen and replacement of concentrated sulphuric acid." *Talanta*, vol. 60, no. 1, pp. 171-176.

Formenti M., Juillet F., Meriaudeau P. y Teichner S.J. (1971), "Heterogeneous photocatalysis for partial oxidation of paraffins." *Chem. Technol.*, vol. 1, pp. 680-681.

Fox M.A. y Dulay M.T. (1993), "Heterogeneous photocatalysis." *Chemical Reviews*, vol. 93, no. 1, pp. 341-357.

Fujishima A. y Honda K. (1972), "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode." *Nature*, vol. 238, no. 5358, pp. 37-38.

Fujishima A., Honda K. y Kikuchi S. (1969), "Photosensitized electrolytic oxidation on TiO<sub>2</sub> semiconductor electrode." *J. Chem. Soc. Japan (Kogyo Kagaku Zasshi)*, vol. 72, pp. 108-109.

Fujishima A., Rao T.N. y Tryk D.A. (2000), "Titanium dioxide photocatalysis." *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 1, no. 1, pp. 1-21.

Fujishima A., Zhang X. y Tryk D. (2007), "Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup." *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 14, pp. 2664-2672.

---

---

Georghiou P.E. y Ho C.K. (1989), "The chemistry of the chromotropic acid method for the analysis of formaldehyde." *Can. J. Chem.*, vol. 67, pp. 871-876.

Guofeng L. (2006), "Formaldehyde capacity is surplus." China Chemical Reporter. Retrieved from [http://findarticles.com/p/articles/mi\\_hb048/is\\_200609/ai\\_n18815404/](http://findarticles.com/p/articles/mi_hb048/is_200609/ai_n18815404/)

Hager S. y Bauer R. (1999), "Heterogeneous photocatalytic oxidation of organics for air purification by near UV irradiated titanium dioxide." *Chemosphere*, vol. 38, no. 7, pp. 1549-1559.

Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W. y Bahnemann D.W. (1995), "Environmental applications of semiconductor photocatalysis." *Chemical Reviews*, vol. 95, no. 1, pp. 69-96.

Hori H. y Arashidani K. (1997), "Basic characteristics of a formaldehyde gas generator using solid paraformaldehyde." *Journal of UOEH*, vol. 19, no. 2, pp. 123-131.

Hottel H.C. y Sarofim A.F. (1967), "Radiative transfer". McGraw-Hill series in mechanical engineering., McGraw-Hill, New York.

Ibrahim H. y De Lasa H. (1999), "Novel photocatalytic reactor for the destruction of airborne pollutants reaction kinetics and quantum yields." *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 38, no. 9, pp. 3211-3217.

Imoberdorf G.E., Cassano A.E., Irazoqui H.A. y Alfano O.M. (2007), "Simulation of a multi-annular photocatalytic reactor for degradation of perchloroethylene in air: Parametric analysis of radiative energy efficiencies." *Chemical Engineering Science*, vol. 62, no. 4, pp. 1138-1154.



---

Imoberdorf G.E., Irazoqui H.A., Cassano A.E. y Alfano O.M. (2005), "Photocatalytic degradation of tetrachloroethylene in gas phase on TiO<sub>2</sub> films: A kinetic study." *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 44, no. 16, pp. 6075-6085.

Jones A.P. (1999), "Indoor air quality and health." *Atmospheric Environment*, vol. 33, no. 28, pp. 4535-4564.

Leach C.L., Oberg S.G., Sharma R.P. y Drown D.B. (1984), "A nose-only inhalation exposure system for generation, treatment and characterization of formaldehyde vapor." *American Industrial Hygiene Association Journal*, vol. 45, no. 4, pp. 269-273.

Ma C.M., Ku Y., Wang W. y Jeng F.T. (2008), "A new optical fiber reactor for the photocatalytic degradation of gaseous organic contaminants." *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, vol. 94, no. 2, pp. 199-206.

Mager Stellman J. (1998), *Encyclopaedia of Occupational Health and Safety*, International Labor Office, Geneva.

Miksch R.R., Anthon D.W., Fanning L.Z., Hollowell. C.D., Revzan K. y Glanville J. (1981), "Modified pararosaniline method for the determination of formaldehyde in air." *Analytical Chemistry*, vol. 53, no. 13, pp. 2118-2123.

Mohseni M. y David A. (2003), "Gas phase vinyl chloride (VC) oxidation using TiO<sub>2</sub>-based photocatalysis." *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 46, no. 2, pp. 219-228.

Muggli D.S., McCue J.T. y Falconer J.L. (1998), "Mechanism of the photocatalytic oxidation of ethanol on TiO<sub>2</sub>." *Journal of Catalysis*, vol. 173, no. 2, pp. 470-483.

---

NIOSH (1994), Method 3500 - *Formaldehyde by VIS*, NIOSH. Obtenido de <http://origin2.cdc.gov/niosh/nmam/pdfs/3500.pdf>

Nimlos M.R., Wolfrum E.J., Brewer M.L., Fennell J.A. y Bintner G. (1996), "Gas-phase heterogeneous photocatalytic oxidation of ethanol: Pathways and kinetic modeling." *Environmental Science and Technology*, vol. 30, no. 10, pp. 3102-3110.

Noguchi T., Fujishima A., Sawunyama P. y Hashimoto K. (1998), "Photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde using TiO<sub>2</sub> film." *Environmental Science and Technology*, vol. 32, no. 23, pp. 3831-3833.

Obee T.N. (1995), "TiO<sub>2</sub> photocatalysis for indoor air applications: Effects of humidity and trace contaminant levels on the oxidation rates of formaldehyde, toluene, and 1,3-butadiene." *Environmental Science and Technology*, vol. 29, no. 5, pp. 1223-1231.

Ozisik M.N. (1973), *"Radiative Transfer and Interactions with Conduction and Convection"* Wiley, New York.

Pareek V.K., Cox S.J., Brungs M.P., Young B. y Adesina A.A. (2003), "Computational fluid dynamic (CFD) simulation of a pilot-scale annular bubble column photocatalytic reactor." *Chemical Engineering Science*, vol. 58, no. 3-6, pp. 859-865.

Peral J. y Ollis D.F. (1992), "Heterogeneous photocatalytic oxidation of gas-phase organics for air purification: Acetone, 1-butanol, butyraldehyde, formaldehyde, and m-xylene oxidation." *Journal of Catalysis*, vol. 136, no. 2, pp. 554-565.

---

Peral J., Domenech X. y Ollis D.F. (1997), "Heterogeneous photocatalysis for purification, decontamination and deodorization of air." *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 70, no. 2, pp. 117-140.

Perry R.H. (1999), *Perry's Chemical Engineers' Handbook* 7th. R.H. Perry, D.W. Green y J.O. Maloney. McGraw-Hill.

Petreas M., Twiss S., Pon D. e Imada M. (1986), "A laboratory evaluation of two methods for measuring low levels of formaldehyde in indoor air." *American Industrial Hygiene Association Journal*, vol. 47, no. 5, pp. 276-280.

Pozzo R.L., Baltanas M.A. y Cassano A.E. (1997), "Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: State of the art." *Catalysis Today*, vol. 39, no. 3, pp. 219-231.

Raupp G.B., Alexiadis A., Hossain M. y Changrani R. (2001), "First-principles modeling, scaling laws and design of structured photocatalytic oxidation reactors for air purification." *Catalysis Today*, vol. 69, no. 1-4, pp. 41-49.

Sauer M.L. y Ollis D.F. (1996), "Photocatalyzed Oxidation of Ethanol and Acetaldehyde in Humidified Air." *Journal of Catalysis*, vol. 158, no. 2, pp. 570-582.

Shang H., Zhang Z. y Anderson W.A. (2005), "Nonuniform radiation modeling of a corrugated plate photocatalytic reactor." *AIChE Journal*, vol. 51, no. 7, pp. 2024-2033.

Shiraishi F., Ohkubo D., Toyoda K. y Yamaguchi S. (2005), "Decomposition of gaseous formaldehyde in a photocatalytic reactor with a parallel array of light sources:

---

1. Fundamental experiment for reactor design." *Chemical Engineering Journal*, vol. 114, no. 1-3, pp. 153-159.

Siegel R. y Howell J. (2002), *Thermal radiation heat transfer* 4th., Taylor & Francis, New York.

Singh M., Salvado-Estivill I. y Li Puma G. (2007), "Radiation field optimization in photocatalytic monolith reactors for air treatment." *AIChE Journal*, vol. 53, no. 3, pp. 678-686.

Sumner A.L., Shepson P.B., Grannas A.M., Bottenheim J.W., Anlauf K.G., Worthy D., Schroeder W.H., Steffen A., Dominé F., Perrier S. y Houdier S. (2002), "Atmospheric chemistry of formaldehyde in the Arctic troposphere at Polar Sunrise, and the influence of the snowpack." *Atmospheric Environment*, vol. 36, no. 15-16, pp. 2553-2562.

Taghipour F. y Mohseni M. (2005), "CFD simulation of UV photocatalytic reactors for air treatment." *AIChE Journal*, vol. 51, no. 11, pp. 3039-3047.

Viegi G., Simoni M., Scognamiglio A., Baldacci S., Pistelli F., Carrozzi L. y Annesi-Maesano I. (2004), "Indoor air pollution and airway disease." *International Journal of Tuberculosis and Lung Disease*, vol. 8, no. 12, pp. 1401-1415.

Vorontsov A.V. y Dubovitskaya V.P. (2004), "Selectivity of photocatalytic oxidation of gaseous ethanol over pure and modified TiO<sub>2</sub>." *Journal of Catalysis*, vol. 221, no. 1, pp. 102-109.

Walker J.F. (1944), *Formaldehyde* AM Series, Reinhold Publishing Corporation, New York.

---

Walton G.N. (2002), "*Calculation of Obstructed View Factors by Adaptive Integration.*"

Wijngaarden R.J., Kronberg A. y Westerterp K.R. (1998), "*Industrial Catalysis. Optimizing catalysts and processes*". Wiley-VCH. Weinheim, Alemania.

Yang J., Li D., Zhang Z., Li Q. y Wang H. (2000), "A study of the photocatalytic oxidation of formaldehyde on Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 137, no. 2-3, pp. 197-202.

Yu Z. y Chuang S.S. (2007), "In situ IR study of adsorbed species and photogenerated electrons during photocatalytic oxidation of ethanol on TiO<sub>2</sub>." *Journal of Catalysis*, vol. 246, no. 1, pp. 118-126.

Zhang Y., Xiong G., Yao N., Yang W. y Fu X. (2001), "Preparation of titania-based catalysts for formaldehyde photocatalytic oxidation from TiCl<sub>4</sub> by the sol-gel method." *Catalysis Today*, vol. 68, no. 1-3, pp. 89-95.

Zhang Z., Anderson W.A. y Moo-Young M. (2004), "Radiation modeling of air phase corrugated plate photocatalytic reactor." *Dynamics of Continuous, Discrete and Impulsive Systems Series B: Applications and Algorithms*, vol. 11, no. 1-2, pp. 59-68.

Zhang Z. (1999), "*Analysis of a corrugated plate photocatalytic reactor.*" PhD Thesis. University of Waterloo, Canada.

Zhao J. y Yang X. (2003), "Photocatalytic oxidation for indoor air purification: A literature review." *Building and Environment*, vol. 38, no. 5, pp. 645-654.