

# Análisis teórico de la degradación de COVs del aire en película delgada de nano TiO<sub>2</sub>.

Llano M. Luisa F<sup>a</sup>, Yáñez R. Daniela<sup>b</sup>, Murillo M. María I.<sup>c</sup>

<sup>a, b</sup> Ingeniería en Nanotecnología, Escuela de ingenierías, Universidad Pontificia Bolivariana, Medellín-Colombia, (luisa.llano@upb.edu.co), (daniela.yanezr@upb.edu.co)

<sup>c</sup> Ingeniería Química, Escuela de ingenierías, Universidad Pontificia Bolivariana, Medellín-Colombia, (maría.murillom@upb.edu.co)

**Palabras clave:** Degradación de contaminantes, TiO<sub>2</sub>, Modelo matemático, placa delgada, luz UV.

## 1. Planteamiento del problema:

A medida que las poblaciones urbanas continúan expandiéndose y las actividades industriales aumentan, la calidad del aire en las áreas metropolitanas se deteriora significativamente.

La contaminación atmosférica no solo afecta la salud humana al provocar enfermedades respiratorias y cardiovasculares, sino que también tiene un impacto negativo en el entorno natural y la calidad de vida en general. Esta problemática se agrava por la emisión de contaminantes como partículas finas (PM<sub>2.5</sub>), dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>), dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) y compuestos orgánicos volátiles (COVs) por parte de vehículos, industrias y otras fuentes. [1]

Según cifras de la Organización Mundial de la Salud, la contaminación del aire está relacionada con una de cada ocho muertes a nivel mundial. A nivel nacional, durante el año 2015, se estimó que los efectos de este fenómeno estuvieron asociados a 10.527 muertes y 67,8 millones de síntomas y enfermedades. [2]

El proceso fotocatalítico emerge como una tecnología prometedora para la oxidación/degradación de contaminantes

orgánicos en el control ambiental. En este proceso, un semiconductor activado por radiación ultravioleta (UV) se utiliza como catalizador para destruir los contaminantes orgánicos. [3] Por lo anterior, la implementación del dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) se presenta como una estrategia innovadora y sostenible para reducir la contaminación del aire en áreas urbanas. La Figura 1 explica el mecanismo de fotocatálisis de las partículas de dióxido de titanio, cuyo proceso consiste en la generación de radicales libres por la acción fotocatalítica y posteriormente la conversión de contaminantes en compuestos inofensivos.

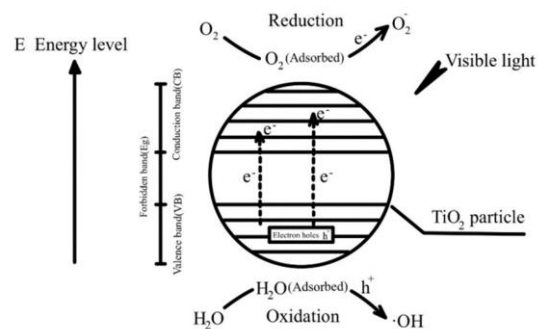


Fig 1. Mecanismo de reacción fotocatalítica de partículas de TiO<sub>2</sub>. (Tomado de [4])

El TiO<sub>2</sub> se destaca entre otros fotocatalizadores debido a sus características interesantes: (a) es de bajo costo, seguro y muy estable, mostrando

una alta eficiencia fotocatalítica; (b) promueve la oxidación a temperatura ambiente de las principales clases de contaminantes del aire; (c) se puede lograr la degradación completa de una amplia gama de contaminantes bajo ciertas condiciones de funcionamiento; (d) no se necesitan aditivos químicos. [5]

En literatura, se reportan investigaciones con enfoques en diferentes campos de aplicación, en donde por ejemplo se analiza la viabilidad en sistemas al interior de vehículos con concentraciones bajas de COVs, evidenciando eficiencias cercas del 100% [6]. En materiales de construcción como el hormigón, usando nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , mostrando una tasa de 73,82% de degradación para el naranja de metilo [7] o como recubrimiento nanoestructurado en carreteras, donde se reflejó una capacidad de purificación de la emisión de 500 vehículos por día [8].

Para mejorar su aplicación, se han desarrollado técnicas para inmovilizar el  $\text{TiO}_2$  en un soporte sólido, destacando la técnica de película delgada como la más prometedora. [3] Sin embargo, la técnica de película delgada introduce variables que pueden limitar potencialmente la velocidad de reacción fotocatalítica en una película delgada. Por ejemplo, la difusión de las moléculas orgánicas dentro de la película delgada puede ser tan lenta que no hay suficientes moléculas disponibles dentro del catalizador para la degradación, o la intensidad de la luz ultravioleta puede ser atenuada por el catalizador de tal manera que la degradación fotocatalítica dentro de un catalizador grueso puede verse muy limitada. Los efectos de estas variables no están bien comprendidos, lo que lleva a la necesidad de implementar un

modelo confiable que permita investigar cómo diferentes variables del proceso afectan la degradación de las moléculas orgánicas. [3]

El objetivo es comprender mejor el proceso fotocatalítico y cómo optimizarlo para una mayor eficiencia en la degradación de contaminantes orgánicos.

## 2. Pregunta a resolver:

¿Cómo puede optimizarse el proceso fotocatalítico utilizando  $\text{TiO}_2$  para la degradación de contaminantes en áreas urbanas, considerando variables clave como la difusión de moléculas orgánicas en la película delgada de  $\text{TiO}_2$  y la atenuación de la luz UV?

## 3. Formulación del modelo matemático:

Para desarrollar los modelos matemáticos se tendrá en cuenta un conjunto película delgada-portador como los mostrados en las figuras 2 y 3 [3].

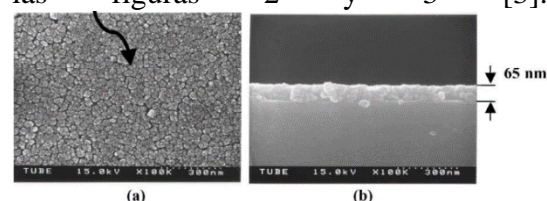
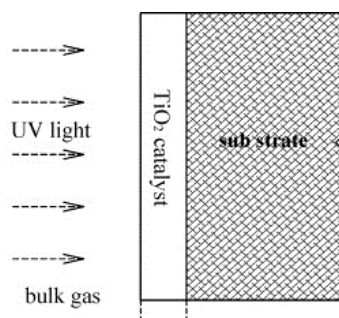
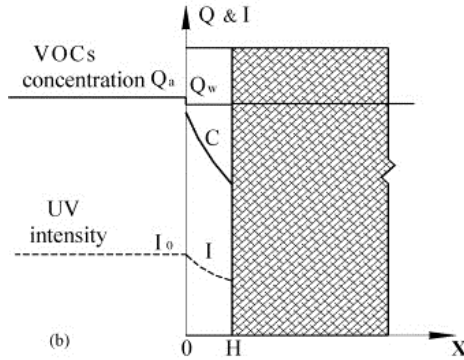


Fig 2. Fotografías película delgada de  $\text{TiO}_2$  (a) vista superior y (b) sección transversal (Tomado de [9])

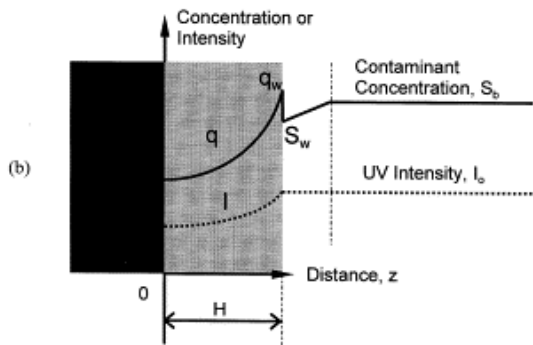


*Fig 3. Modelo conceptual para la reacción fotocatalítica en catalizador TiO<sub>2</sub>: configuración del sistema (Tomado de [5])*

Los rayos UV se atenúan a medida que penetran la capa fotocatalítica. Las moléculas orgánicas (COVs) migran de la superficie al interior en donde ocurre su degradación. Por lo anterior, se pueden establecer tanto perfiles para la irradiación UV así como para la concentración de los contaminantes [3] [5] como se grafica en la figura 4 y 5.



*Fig 4. Modelo conceptual 1 para la reacción fotocatalítica en catalizador TiO<sub>2</sub>: Perfiles y coordenadas (Tomado de [5])*



*Fig 5. Modelo conceptual 2 para reacción fotocatalítica en catalizador de película delgada: perfiles y sistema de coordenadas (Tomado de [3])*

Por simplicidad, se tendrá en cuenta solo el transporte, adsorción y reacción fotocatalítica [3] [5]. La desorción y transporte de subproductos ciertamente afectan el comportamiento del proceso, no obstante, su impacto está más allá del alcance de este estudio [3] [5].

### 3.1. Modelo 1.

En este modelo, el catalizador de película delgada puede considerarse como un tipo de medio poroso compuesto por nano-TiO<sub>2</sub> y el politetrafluoroetileno (PTFE) actúa como sustrato [5]. El contaminante a tratar será el formaldehído [5]. El modelo, sistema de coordenadas y parámetros de muestran en la figura 4 [5].

A partir de la consideración de un fluido incompresible debido a la baja presión y flujo unidimensional, la ecuación gobernante para la reacción fotocatalítica de COV en una película delgada de TiO<sub>2</sub> se puede expresar como [5]:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} + \mu \frac{\partial C}{\partial x} = D_t \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + F_p$$

Donde C es la concentración (mg/g),  $\tau$  el tiempo (s), x la coordenada (m),  $D_t$  la difusividad efectiva (m<sup>2</sup>/s) y  $F_p$  es el valor fuente igual a la tasa de degradación fotocatalítica de COVs, el cual a su vez de acuerdo a experimentos reportados en literatura se reporta como [5]:

$$F_p = -KIC$$

Donde K es el coeficiente de reacción fotocatalítica (cm<sup>2</sup>/μWs) e I (μm/cm<sup>2</sup>) intensidad de luz UV [5].

A su vez, a esta ecuación se le ligán las siguientes ecuaciones, justificadas por el



V	Volumen de gas en el reactor	6.258 m <sup>3</sup>
A	Área de superficie de la película catalizadora de TiO <sub>2</sub>	0.8 m <sup>2</sup>
k <sub>f</sub>	Coefficiente de transferencia de masa convectiva entre fluido y película delgada de TiO <sub>2</sub>	16.6 m/s

### 3.2. Modelo 2.

En este contexto, el conjunto película delgada-portador se sumerge en una solución que contiene moléculas orgánicas y se establece un modelo conceptual mostrado en figura 5, con su respectivo sistema coordenado y parámetros [3].

La ecuación gobernante para  $0 \leq z \leq H$ , se describe del siguiente modo [3]:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 q}{\partial z^2} - kI^m q^n$$

Donde q es la concentración absorbida en el catalizador (mg/g),  $D_s$  la difusividad efectiva (cm<sup>2</sup>/día), k es la constante de velocidad de la reacción fotocatalítica, I es la intensidad de UV en el catalizador (W/cm<sup>2</sup>), H el espesor del catalizador (cm), z la distancia desde la superficie al soporte (cm), t el tiempo (s) y m, n son constantes de orden de reacción [3].

Adicionalmente se le acoplan dos ecuaciones sustentadas desde el perfil de intensidad y el ajuste a un modelo de reactor respectivamente [3]:

$$I = I_0 * 10^{-\alpha(H-z)}$$

$$\frac{dS_b}{dt} = -AVk_f(S_b - S_w)$$

Las condiciones de frontera para este modelo se plasman en la tabla 3.

Tabla 3. Condiciones de frontera (tomado de [3])

Condición	Explicación
$q_{z=H} = q_{max}bS_w / (1 + bS_w)$	Adsorción de moléculas COVs en la superficie del catalizador (Isoterma de Langmuir-Hinshelwood)
$\frac{\partial q}{\partial z} = 0$ at $z=0$	
$\rho_p D_s \frac{\partial q}{\partial z} = k_f(S_b - S_w)$ at $z=H$	

De igual modo se pueden establecer dos condiciones iniciales para t=0 [3]:

$$S_b = S_0$$

$$q = q_0$$

Por último, los parámetros reportados en literatura usados durante modelaciones computacionales se muestran en la tabla 4, en donde algunos de ellos pasarán a ser variables para poder realizar un análisis.

Tabla 4. Parámetros usados en la modelación computacional (tomado de [5])

Símbolo	Descripción del parámetro	Valor
a	Área superficial específica del catalizador	0.011 cm <sup>-1</sup>
$\alpha$	Coefficiente de atenuación UV en el catalizador	20 $\mu$ m <sup>-1</sup>
$D_s$	Difusividad efectiva en catalizador de película delgada	9.5 x 10 <sup>-5</sup> cm <sup>2</sup> /día
$I_0$	Intensidad de los rayos UV incidentes	114 W/cm <sup>2</sup>
k	Constante de velocidad para la	1.0 cm <sup>2m</sup> g <sup>n-1</sup> / W <sup>-m</sup> mg <sup>n-1</sup> day

	fotodegradación	
$k_f$	Coeficiente de transferencia de película líquida	700 cm/día
$H$	Espesor de la película del catalizador de $\text{TiO}_2$	1 $\mu\text{m}$
$m$	Orden de la reacción respecto a la intensidad UV	1.0
$n$	Orden de la reacción respecto a la concentración de la fase sólida	1.0
$q_0$	Concentración inicial de componentes orgánicos en el catalizador	0.0 mg/g
$q_{max}$	Coeficiente de la isoterma Langmuir-Hinshelwood	0.215 mg/g
$\rho_p$	Densidad del catalizador	3.2 g/cm <sup>3</sup>
$S_0$	Concentración inicial de 4-Cp	12.85 mg/L
$V$	Volumen líquido del reactor	2000 mL

#### 4. Resultados esperados:

A partir de la resolución del modelo matemático se espera obtener aproximaciones como las siguientes para su posterior análisis. En donde la figura 7

corresponde al modelo 1 y la figura 8 al modelo 2.

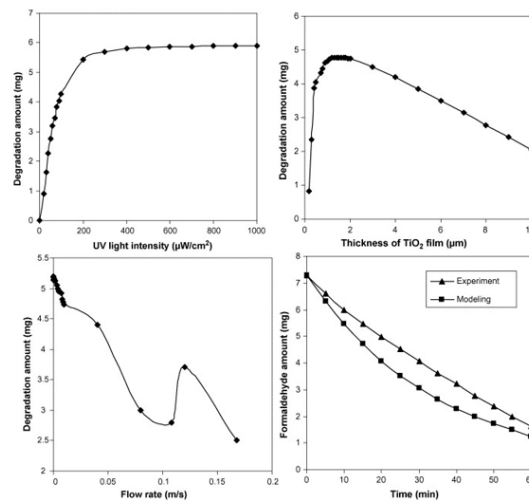


Fig 7. Efecto de la intensidad de luz UV, grosor de la película, flujo de aire y tiempo en la cantidad de degradación (Tomado de [5])

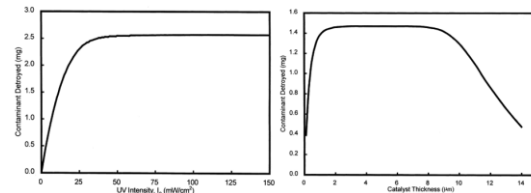


Fig 8. Efecto de la intensidad de luz UV y grosor de la película en la cantidad de degradación (Tomado de [3])

De igual modo, se comparará con datos experimentales reportados en trabajos anteriores, figura 9, con parámetros:  $Q_a$  de 280 ppmv,  $I_0$  de 1.0 mW/cm<sup>2</sup>,  $V$  de 500 c

m<sup>3</sup>, *H* de 1.7 μm y *A* de 9 cm<sup>2</sup> [10].

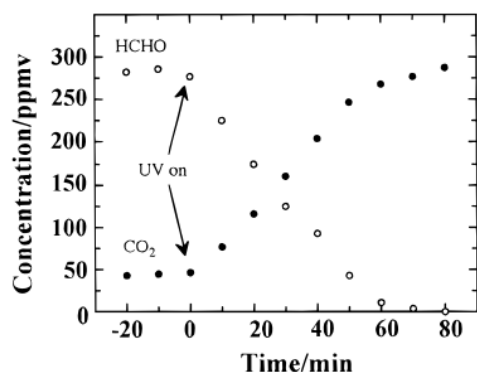


Fig 9. Concentración versus tiempo de radiación para degradación de formaldehído fotocatalizado por película de TiO<sub>2</sub> (Tomado de [10])

## 5. Referencias:

- [1] Principales contaminantes del aire. (s.f.). Intendencia de Montevideo. [en línea]. Disponible en: <https://montevideo.gub.uy/areas-tematicas/ambiente/calidad-del-aire/principales-contaminantes-del-aire>
- [2] CALIDAD DEL AIRE - IDEAM. (s.f.). IDEAM - IDEAM. [en línea]. Disponible en: <http://www.ideam.gov.co/web/contaminacion-y-calidad-ambiental/calidad-del-aire>
- [3] H. Chang, N. Wu & F. Zhu, “A kinetic model for photocatalytic degradation of organic contaminants in a thin-film TiO<sub>2</sub> catalyst”, *Water Res.*, vol. 34, n. ° 2, pp. 407–416, febrero de 2000.
- [4] C. Liu, J. Bai, S. Zhang, Z. Yang & M. Luo, "Application and Advances in TiO<sub>2</sub>

Based Photocatalytic Building Materials", *Journal Of Physics*, 012049, 2021.

- [5] H. Yu, H. Zhang y C. Rossi, “Theoretical study on photocatalytic oxidation of VOCs using nano- TiO<sub>2</sub> photocatalyst”, *J. Photochemistry Photobiol. A: Chemistry*, vol. 188, n.º 1, pp. 65–73, abril de 2007.
- [6] W. Jo, J. Park & H. Chun, “Photocatalytic destruction of VOCs for in-vehicle air cleaning”, *J. Photochemistry Photobiol. A: Chemistry*, Vol. 148, pp. 109-119, 2002
- [7] Z. Guo, C. Huang & Y. chen, “Experimental study on photocatalytic degradation efficiency of mixed crystal nano-TiO<sub>2</sub> concrete”, *Nanotechnology Reviews*, Vol. 9, no. 1, pp. 219-229, 2020.
- [8] I. Pei, Y. Wang, C. Zhu, et al, “Research progress on automobile exhaust pavement purification materials”, *China Journal of Highway and Transport*, Vol. 21, no. 4, 92-104, 2019.
- [9] S. B. Kim & S. C. Hong, “Kinetic study for photocatalytic degradation of volatile organic compounds in air using thin film TiO<sub>2</sub> photocatalyst”, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 25, no. 4, pp. 305-315, 2002.
- [10] T. Noguchi & A. Fujishima, “Photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde using TiO<sub>2</sub> film”, *Environmental science & technology*, Vol. 32, no. 23, pp. 3831-3833, 1998.