

TiO₂ SOPORTADO SOBRE RECUBRIMIENTOS POLIMÉRICOS: EVALUACIÓN EN UN SISTEMA FOTORREACCIONANTE ACTIVADO CON RADIACIÓN SOLAR

Supported TiO₂ on polymeric coverings: evaluation on photoreactive system activated with solar radiation

RESUMEN

Se soportó TiO₂ sobre recubrimientos poliméricos de argollas metálicas, utilizando el método del agente ligante. Para la caracterización se empleó OM, SEM, EDS, FTIR y actividad fotocatalítica. Se encontró que la morfología de las películas depende de la mezcla inicial y que el dispersante del agente ligante actúa sobre el polímero soporte, favoreciendo la adhesión del TiO₂.

La actividad fotocatalítica fue evaluada en la degradación de metanol, empleando un Colector Solar Cilindro parabólico CPC construido especialmente para tal fin, obteniéndose porcentajes de fotodegradación entre 17 y 36% bajo radiación solar difusa (8 W/m²).

PALABRAS CLAVES:, fotodegradación, agente ligante, CPC, metanol, radiación solar, silicona, TiO₂, radiación solar difusa.

ABSTRACT

TiO₂ was supported on polymeric coverings of metallic rings, using the linking agent method, for its characterization was used OM, SEM, EDS, FTIR and photocatalytic activity. It was found that the film's morphology depends on the initial mixture and the dispersing of the linking agent acts on the polymeric support, favoring the adhesion of the TiO₂. The photocatalytic activity was tested in the methanol degradation, using a Cylindrical Parabolic solar Collector CPC constructed for this, obtaining photodegradation percentages between 17 and 36% under diffuse solar radiation (8 W/m²).

KEYWORDS: Linking Agent, CPC, diffuse solar radiation, photodegradation, methanol, silicone, solar radiation, TiO₂.

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los más importantes grupos de contaminantes de la atmósfera por sus efectos fotoquímicos, tóxicos y radiactivos son los VOCs (Compuestos Orgánicos Volátiles); precursores además de la formación de ozono en la troposfera, por lo que son considerados carcinógenos, mutágenos y tóxicos para la reproducción y salud humana [1,3].

El uso de Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAOs) como la Fotocatálisis Heterogénea (FH) para el tratamiento de VOCs presentes en efluentes gaseosos, ha venido siendo objeto de estudio durante los últimos diez años. Este proceso se basa en la característica que posee un semiconductor de poder activarse y generar especies altamente reactivas bajo irradiación UV. Se requiere entonces la presencia de un material semiconductor disperso homogéneamente en el sistema, una distribución uniforme de luz y una gran área de contacto entre el contaminante, los fotones y el semiconductor [3]. El TiO₂, empleado ampliamente como semiconductor en

este tipo de procesos, se ha utilizado bien como una fase sólida dispersa o bien en forma de película delgada sobre un soporte, para su mejor manipulación en el sistema [3]. Para lograr esto se han utilizado diferentes métodos tanto físicos como químicos, entre los que se encuentran la precipitación, los depósitos químicos de vapor, el bombardeo a bajas presiones, el uso de aerosoles, métodos difusivos, o métodos en los que se utiliza una sustancia ligante como en el método sol gel ó métodos de soporte usando agentes ligantes [4-6].

Por otra parte, uno de los principales retos tecnológicos es el diseño y optimización del reactor para conseguir tanto elevados tiempos de residencia como elevados niveles de degradación [3]. Es así como reactores en los cuales los fotones puedan ser concentrados presentarían eficiencias superiores. Hasta ahora, este tipo de conceptos han sido aplicados en el empleo de colectores solares para el tratamiento de aguas, mas no así para sistemas gaseosos.

Estos procesos presentan como desventaja su elevado costo por el uso de reactivos (como H₂O₂) y/o elevados costos energéticos por el uso de lámparas UV; no obstante el creciente interés por las TAOs radica en la

FIDEL GRANDA

Ingeniero Químico
Estudiante Doctorado
Universidad de Antioquia
ecfgr693@udea.edu.co

JUAN MARÍN

Ingeniero Químico
Ph.D. en Ciencias Químicas
Profesor
Universidad de Antioquia
mmarin@udea.edu.co

LUIS RIOS

Ingeniero Químico
Ph.D. en Ciencias Naturales
Profesor
Universidad de Antioquia
larios@udea.edu.co

GLORIA RESTREPO

Ingeniera Química
Ph.D. en Ciencias Químicas
Profesora
Universidad de Antioquia
gloma@udea.edu.co

posibilidad de utilizar energía solar como fuente de fotones, con el consiguiente ahorro energético y las ventajas medioambientales que esto genera [3,4].

En el desarrollo de este trabajo se soportó TiO_2 sobre argollas metálicas continuas recubiertas de material polimérico utilizando silicona como agente ligante, se diseñó y construyó un Colector Solar Cilindro Parabólico (CPC) para optimizar la radiación solar incidente basado en las medidas de un fotorreactor diseñado y construido para tal fin, con la posibilidad de admitir diferentes tipos de soportes; seguidamente se acoplaron el fotorreactor en el CPC al sistema de reacción para proveerlo de una fuente de radiación (la energía solar) y así tener presentes los elementos necesarios para la degradación del contaminante.

2. METODOLOGÍA

Impregnación de las argollas

Para la impregnación del TiO_2 (Degusta P-25) sobre el soporte (argollas continuas metálicas recubiertas de material polimérico) se utilizó el método de impregnación por Agente Ligante [5], en el cual se usó tolueno como solvente (J.T.Baker, 99.9%) y silicona líquida (Merletto®) como agente ligante, las cantidades de cada reactivo se determinaron de acuerdo a un diseño de experimento tipo factorial, variando la cantidad de silicona entre 1.2% y 2.4% y la cantidad de dióxido de titanio entre 1.5% y 3.5%; completando 9 diferentes impregnaciones; adicionalmente para los análisis se realizó el procedimiento a una argolla sin silicona ni TiO_2 para observar el efecto del solvente sobre la superficie.

Los reactivos de partida se mezclaron durante 6 horas en un mezclador Vibrax VXR Basic (IKA®), el cual agita moviendo una plancha sobre la que están las soluciones con las argollas inmersas, se utilizó un agitador poco convencional para evitar maltratar las películas con la barra magnética impregnadas en el proceso de mezclado. Posteriormente se procedió a secar las muestras durante a 100°C durante 4 horas en un horno convectivo convencional (Yamato DX 600).

Se realizaron los ensayos establecidos en un diseño de experimentos utilizando para cada caso el mismo orden de adición de los reactivos: silicona, solvente y por último el catalizador. Los experimentos 1 a 9 se repitieron adicionando los reactivos en el siguiente orden: solvente, silicona y por último el TiO_2 , con el fin de observar el efecto del orden de adición de los reactivos en las características finales de la película obtenida.

Las características morfológicas de las películas impregnadas se estudiaron por las técnicas Microscopía Electrónica de Barrido, SEM (JEOL JSM 5910V) y Microscopía Óptica, OM (NICO ref. Eclipse E200); la composición química de los soportes obtenidos se analizó vía espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier utilizando la herramienta de Atenuación Total de

la Reflectancia, FTIR - ATR (IR Prestige-21 SHIMADZU) y Análisis de Energías de Rayos X, EDS (Oxford), la cantidad de TiO_2 sobre la superficie se determinó por medio de espectroscopia visible (Spectronic 20, Bausch & Lomb) y su actividad catalítica se determinó degradando metanol en fase gas a una concentración de 210 ppmv en un sistema a escala de laboratorio.

Construcción del fotorreactor y el colector solar

Se construyó un fotorreactor cilíndrico en vidrio de borosilicato para aprovechar la alta transmitancia que ofrece este material, con un diámetro externo de 10 cm y una longitud de 8.8 cm dentro del cual se ubicaron las argollas impregnadas, a través de las cuales fluiría aire contaminado.

En la entrada de gases al fotorreactor se colocó fibra de vidrio para permitir una mejor difusión de los gases a través de los soportes impregnados, estos últimos se encuentran fijados en un empaque de teflón ubicado entre la tapa y el cuerpo del reactor, los cuales se encuentran sellados herméticamente mediante un conjunto de bridas, con lo que se garantiza que no existen fugas de gases en el transcurso de las pruebas (Figura 1).



Figura 1. Sistema CPC - Fotorreactor

Para la construcción del colector se tuvieron en cuenta los parámetros descritos en la literatura [3,6]. El más importante de ellos es el ángulo de aceptación, para el cual se eligió un valor de $2\theta_a = 180^\circ$; es decir $\theta_a = 90^\circ$ con lo que tenemos una Relación de Concentración (RC) igual a 1, garantizando un mejor aprovechamiento de la radiación solar UV difusa. Además, este amplio ángulo de aceptación permite absorber posibles errores de alineación y reflexión del conjunto superficie reflectora - tubo reactor, lo que también es una virtud importante para permitir un bajo costo del fotorreactor [3,6]. Otro factor importante para el diseño del colector es el ángulo de inclinación del colector sobre la horizontal, que debe ser semejante a la latitud del lugar de emplazamiento, que para nuestro caso (Medellín) será de 6° , para asegurar que el plano de apertura del colector sea perpendicular a los rayos solares [7].

Dado que la relación de concentración $RC=1$ y el radio del reactor (r) es de 50mm, la apertura del colector a , se puede hallar con la ecuación 1.

$$RC = \frac{1}{\text{sen } \theta_a} = \frac{a}{2\pi r} \quad (\text{Ec. 1})$$

De donde se tiene que $a = 2\pi r = 314.17 \text{ mm}$

El colector se construyó en acero inoxidable 316 (Figura 1), debido a que es un material de fácil acceso en nuestro medio y provee una buena estabilidad mecánica al sistema fotorreaccionante, la inclinación necesaria para la óptima colección de los rayos solares es provista por un sistema de pernos que permiten variar el ángulo de inclinación entre 0 y 10 grados aproximadamente y para tener un mejor aprovechamiento de la radiación reflejada el colector se recubrió con aluminio, debido a que este material es el que mejor refleja la radiación UV [3].

Sistema de fotorreacción

Para desarrollar los análisis en el sistema se hizo un diseño de experimentos tipo factorial, en el cual se tomaron como variables, el flujo de la corriente de aire que se mezcló con el contaminante y la concentración de TiO_2 dentro del reactor que depende de la cantidad de soportes impregnados instalados dentro del mismo. El contaminante se encontraba en un baño frío a una temperatura constante de 0°C y fue mezclado en una corriente sintética de aire (80 % N_2 , 20 % O_2) usado como gas de dilución, las concentraciones de metanol correspondientes a los diferentes flujos fueron 500, 985 y 1457,5 ppmv.

Adicionalmente se realizaron dos blancos, el primero corresponde al proceso de fotólisis y el segundo a la adsorción en oscuro, estos con el propósito de evaluar el comportamiento del sistema fotorreaccionante sin todos sus componentes esenciales para la degradación de VOCs.

Igual que en las pruebas de actividad catalítica los gases de entrada y salida del reactor se analizaron con un Cromatógrafo de Gases con detector de conductividad térmica (GC-TCD) acoplado a un equipo de Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), mediante los cuales se midió el porcentaje de degradación obtenido a diferentes condiciones del sistema y se estudió el comportamiento de la concentración del contaminante a través del tiempo; adicionalmente se midió la concentración de CO_2 (Telaire 7001) en la corriente de salida.

3. RESULTADOS

Caracterización de las películas obtenidas

Los análisis FTIR – ATR en las impregnaciones se realizaron para conocer las características superficiales de las películas impregnadas y confirmar la adhesión del TiO_2 sobre el recubrimiento polimérico de las argollas como se muestra en la Figura 2, en la que se aprecia la banda de absorción característica del TiO_2 (banda ancha alrededor de 640 cm^{-1}) producida por la excitación del enlace Ti-O-Ti en la molécula del catalizador. Se tiene además la presencia de algunas de las bandas características del agente ligante como las existentes en 2924, 2854, 1728, 1226, 1118 y 1018 cm^{-1} .

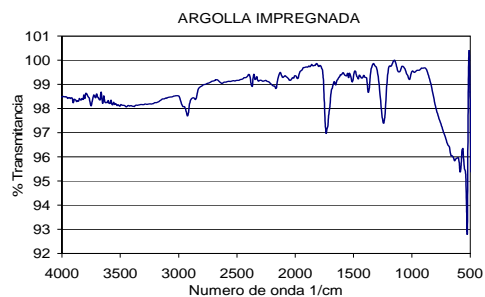


Figura 2: Espectro FTIR – ATR de las argollas impregnadas

Efecto del orden de adición de los reactivos

Las imágenes obtenidas por OM y SEM de las diferentes películas obtenidas teniendo en cuenta el orden de adición de los reactivos constituyentes de las películas, muestran que el orden de adición de los reactivos es un factor determinante en la morfología final de la película impregnada.

Cuando se adicionó la silicona después del solvente, la película impregnada fue más brillante, menos porosa, con un tamaño de grano más pequeño y presenta pocas resquebrajaduras que son grandes y uniformes. La mayor disolución de la silicona en la suspensión causa que su presencia en la película sea mayor y se obtengan características como las descritas anteriormente, típicas de materiales con altos contenidos poliméricos; mientras que en las películas en las que se adicionó primero la silicona, no se apreció una dilución total de la silicona en la dilución, observándose en la película final una mayor porosidad, una dependencia del tamaño de grano de la cantidad del TiO_2 , menos brillo y grietas que aunque más pequeñas se encontraban en mayor cantidad, con menor uniformidad y más susceptibles a los esfuerzos mecánicos experimentados por las películas, Figura 3.

El análisis Elemental de TiO_2 por Colorimetría nos indica que la cantidad de dióxido en el soporte es de $0,104 \text{ grTiO}_2/\text{grsoporte}$.

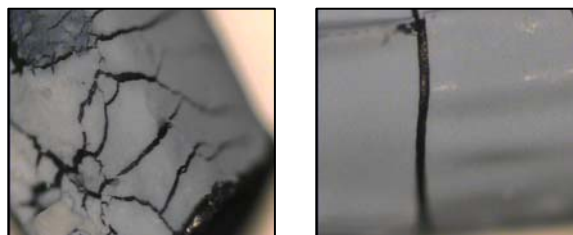


Figura 3: Imágenes MO a 50X de las películas con mayor cantidad de catalizador y menor cantidad de silicona. a) Adicionando primero la silicona, b) adicionando primero el solvente.

Efecto de las cantidades adicionadas

El efecto de las cantidades de los reactivos adicionados se aprecia en mayor proporción en aquellas pruebas en las que el solvente se adicionó después de la silicona, ya que, como se mencionó anteriormente, hubo menos disolución de silicona y por ende menos presencia de ésta en la película. Es así como se puede apreciar que a mayor cantidad de silicona en la suspensión, la película presenta

menos grietas y mayor brillo; adicionalmente, una mayor presencia de TiO_2 en la suspensión, genera un mayor tamaño de grano de catalizador en la película formada. Existe también un efecto sinérgico entre la cantidad de TiO_2 y de silicona presentes, ya que a mayor cantidad de silicona, disminuye el tamaño de grano, la porosidad de la película y el tamaño de las grietas y, por el contrario, en películas que poseen mayor cantidad de TiO_2 las grietas son más considerables al igual que el tamaño de grano y el espesor de la misma.

Al observar la película con menor cantidad de catalizador y menor cantidad de silicona, Figura 4a, las aglomeraciones de TiO_2 son muy uniformes y se distribuyen sobre toda la superficie, separadas por pequeños espacios, es decir, por grietas más pequeñas comparadas con las de las otras películas; y su espesor es el menor obtenido. Por el contrario al analizar la película con mayor cantidad de TiO_2 y mayor cantidad de silicona, Figura 4b, se puede observar una película con un espesor considerable, un tamaño de los granos formadores de la película grande y con cúmulos sobre la superficie, además de no ser una película muy agrietada. Es posible apreciar también que la película con mayor cantidades de TiO_2 pero menor cantidad de silicona, Figura 3a, es muy agrietada, poco brillante, con buena porosidad y tamaño de grano apreciable; mientras que la película con mayor cantidad de silicona y menor cantidad de TiO_2 , Figura 4c, presenta menor cantidad de grietas, aunque de mayor tamaño, mayor brillantez, menor porosidad, menor tamaño de grano y menor espesor.

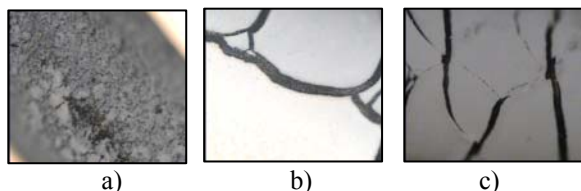


Figura 4: Imágenes MO 50X de la película a) con menor cantidad de TiO_2 y menor cantidad de silicona, b) con mayor cantidad de TiO_2 y mayor cantidad de silicona, c) con menor cantidad de TiO_2 y mayor cantidad de silicona

Efecto del solvente

Al comparar la imagen OM correspondiente a el soporte preparado para la impregnación, y el soporte tratado únicamente con el solvente, se observa una dilución del polímero en el solvente que está ligada al grado de *swelling* del polímero en el solvente utilizado y a la fracción soluble que tiene el polímero [8], pues la superficie así tratada presenta rugosidades, pérdida de brillo y pequeños agujeros uniformes sobre toda la superficie (Figura 5). Estos efectos del solvente sobre la superficie beneficia la impregnación del TiO_2 sobre la misma, ya que al generarse estas imperfecciones en la superficie, la adhesión del catalizador por medio de la silicona es mayor que en superficies totalmente lisas como las mostradas en la Figura 5.

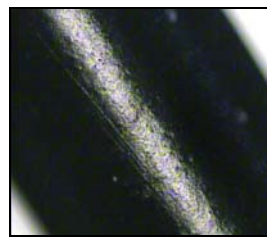


Figura 5: Imagen MO de la topografía de la superficie polimérica tratada con solvente únicamente.

Efecto de la velocidad de agitación

Durante la preparación de las películas de TiO_2 , la velocidad de rotación seleccionada para la agitación de la mezcla es determinante para una buena impregnación, pues a velocidades bajas de rotación los componentes se precipitan generando películas muy pobres en TiO_2 y si es muy alta las partículas de TiO_2 no se impregnan porque no alcanzan a adherirse a la superficie del soporte lo que igualmente trae como consecuencia películas muy pobres en TiO_2 .

Pruebas de actividad catalítica

La tabla 2 nos muestra los resultados de las pruebas de actividad catalítica que fueron realizadas para cada una de las argollas impregnadas.

Experimento No	% de degradación	
	Orden 1*	Orden 2*
1	55	60
2	0	3
3	21	14
4	4	27
5	5	34
6	3	27
7	3	20
8	22	3
9	1	43

* Orden de adición de los reactivos:
Orden 1: Ligante \rightarrow TiO_2 \rightarrow Solvente.
Orden 2: Solvente \rightarrow Ligante \rightarrow TiO_2 .

Tabla 2. Resultados de las pruebas de actividad catalítica

De acuerdo a los resultados anteriores se observa que la película que mostró mayor actividad catalítica es la correspondiente a el experimento No 1-orden 2, por lo tanto las argollas con las cuales se construyó el fotorreactor solar se impregnaron con estas condiciones: orden 2, 1.5% de TiO_2 y 1.8% de silicona.

Resultados Experimentales

Durante los días en los que se desarrollaron los experimentos solo se contó con radiación difusa, lo que impidió conocer el comportamiento del sistema bajo la máxima radiación que se podía alcanzar, el cual puede superar los 40 W/m^2 en el lugar de reacción.

Todas las pruebas mostraron un comportamiento similar, en el que se observa una etapa inicial de adsorción del

contaminante sobre el catalizador que se prolonga hasta alcanzar un equilibrio correspondiente a la fotodegradación. Los resultados alcanzados se muestran en la Tabla 2; obteniendo como mejores condiciones de fotodegradación las correspondientes a las del experimento 3 (Figura 6), lo que indica que al combinar el menor flujo de contaminante con la máxima cantidad de TiO₂ se logra el mejor funcionamiento del sistema; por el contrario el experimento 7 en el que se analiza el mayor flujo de contaminante con una cantidad media de TiO₂ muestra la menor degradación

Exp.	Flujo aire (sccm)	% TiO ₂	Rad.	% deg.
1	2	66.5	Si	28
2	2	100	Si	27
3	1	100	Si	36
4	2	33.0	Si	23
5	1	66.5	Si	26
6	3	33.0	Si	25
7	3	66.5	Si	17
8	3	100	Si	23
9	1	33.0	Si	21
10	2	0	Si	
11	2	100	No	

Tabla 2. Resultados pruebas de fotodegradación.

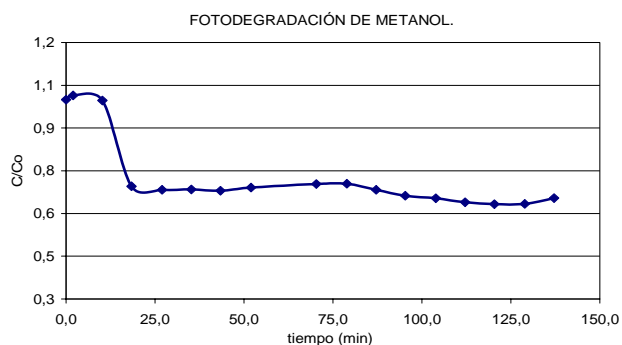


Figura 6: Degradación de metanol experimento 3

Formación de Subproductos

En el seguimiento por cromatografía de gases durante las pruebas se detectaron la formación de varios subproductos:

Dióxido De Carbono (CO₂)

El tiempo de retención de este compuesto es igual al del aire en el sistema cromatográfico, por lo tanto su medición se realizó por FTIR (Figura 7) donde se observa su formación en 2200cm⁻¹; se hizo también seguimiento utilizando un medidor que reporta su concentración en ppm, los datos obtenidos muestran la tendencia típica en estos procesos que consiste en aumentar con el tiempo hasta estabilizarse en un valor (Figura 8).

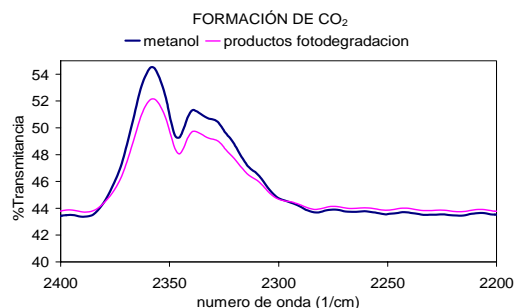


Figura 7: Formación de CO₂ por medición con FTIR

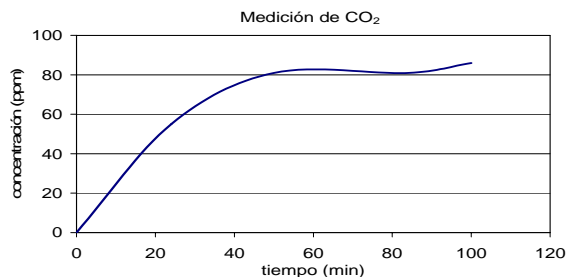


Figura 8: Comportamiento en el tiempo del CO₂

3.1. Otros subproductos

Adicionalmente se formaron otros tres subproductos, el primero de ellos es metanoato de metilo al cual se le identifico previamente por cromatografía y análisis FTIR, Figura 9, donde se ve la formación del enlace C-O-C alrededor de 1250cm⁻¹.

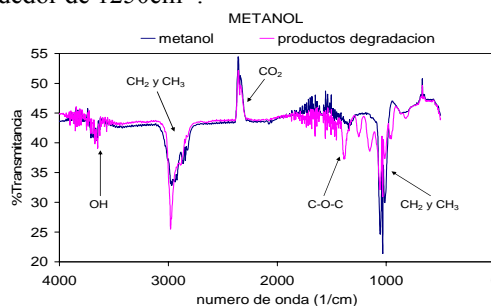


Figura 9: Seguimiento de formación de subproductos por FTIR

Los otros dos subproductos no han sido posible identificarlos, pero según el análisis de datos obtenidos del Cromatógrafo estos tienden a desaparecer (Figura 10)

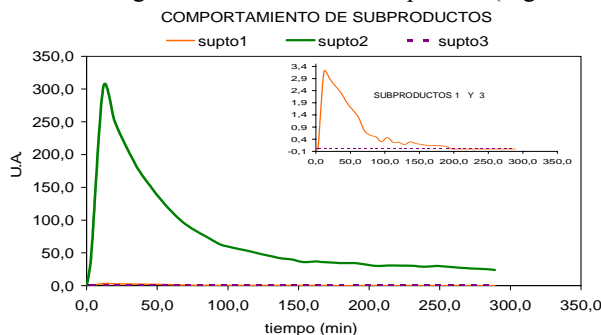


Figura 10: Seguimiento de formación de subproductos por cromatografía

Análisis de Blancos

La adsorción en oscuro muestra que cuando se alcanza el equilibrio el catalizador se satura con el 20% del contaminante que ingreso. La fotólisis muestra el efecto de la radiación incidente sobre el contaminante. Corroborando de esta manera que para que haya una degradación efectiva del contaminante es necesario la combinación de la radiación UV y el catalizador.

4. CONCLUSIONES

El método de impregnación basado en el uso de silicona como agente ligante resulta muy efectivo ya que los soportes son de fácil manejo, resistentes a la degradación química y presentan buena estabilidad mecánica.

El efecto sinérgico entre el TiO_2 y la radiación U.V. es bastante considerable en la degradación de contaminantes porque los valores obtenidos bajo la acción de la combinación de estos es mayor que de cada uno por separado como lo indican los ensayos realizados.

Este sistema de degradación resulta ser no solo efectivo sino novedoso y económico debido a que la radiación utilizada fue solar y para su optimización en el sistema se implementó un colector solar para su captación, haciendo entonces un sistema vanguardista en los procesos fotocatalíticos en la degradación de contaminantes gaseosos.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] De La Fuente D. y Gutiérrez F. "Optimización de sistemas de destrucción de VOCs. Programa de cálculo de sistemas de incineración". Ingeniería Química, Madrid, p. 151-158. abril 1998.
- [2] "¿Qué son Compuestos Orgánicos Volátiles VOCs?". [Online] Available: http://www.ductolimpio.com.ve/preguntas_frecuentes_compuestos_organicos.htm. Acceso el 22 febrero de 2006.
- [3] M. Blesa, *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, CYTED, 2004, Ciemat, p. 388.
- [4] "Grupo de Investigación de Procesos Avanzados para Tratamientos Químicos y Biológicos (GAOX)". [Online] Available: http://www.univalle.edu.co/~gaox/que_son_los_PAO's.html. Acceso el 22 febrero de 2006.
- [5] Muradov, Nazim Z., Melbourne y Fla. "Methods for immobilizing semiconductors and noble metals on solid surfaces". United States Patent 5,246,737. Septiembre 21, 1993.

- [6] S. Malato, *et al.* "Engineering of solar photocatalytic collectors" *Solar Energy*. Vol. 77, p. 513-524. 2004.
- [7] J. Sánchez, "Diseño y construcción de un colector solar cilindro- parabólico para la descontaminación de aguas mediante la fotocatalisis". [Trabajo de Grado para optar al Título de Ingeniero Mecánico]. Medellín: Universidad de Antioquia. Facultad de Ingeniería, (2000) 45 p.
- [8] L. Monteavaro, E, Da Silva, A. Costa, D, Samios, A. Gerbase, C, Petzhold. "Polyurethane networks from formiated soy polyols: Synthesis and mechanical characterization" *JAOCS*, vol. 14 p 365 - 371, 2005.