



Universitat Ramon Llull

TESI DOCTORAL

Títol: Utilització de processos de fotocàtlisi i plasma de descàrregues a la destrucció de contaminants i altres aplicacions.

Realitzada per Miquel Costa Ferrando

en el Centre **IQS School of Engineering**

i en el departament d'Enginyeria Química i Ciència de Materials

Dirigida per Dr. Carles Colominas Guàrdia i Dr. Jordi Díaz Ferrero

Als meus pares

I started peeling shrimps

Rony, The King of Shrimp

A la meva família, per tot el recolzament durant tots aquests anys.

Al Dr. Jordi Díaz, per la col·laboració de càtedra, pel viatge a Nicaragua i per l'últim esforç que ha fet possible que el treball arribés a bon port.

Al Dr. Carles Colominas, per haver-me guiat en els meus primers anys com investigador.

Al Dr. Santi Nonell pels seus savis consells en els camp de la fotoquímica i per la seva ajuda sempre que l'he necessitada.

Al Dr. Ignacio Borrell, per acollir-me al seu laboratori durant la primera part del treball.

Al Dr. Francesc Broto, per acollir-me al seu laboratori en les llargues tardes de cromatografia.

Al Dr. Jordi Abella, per el seu ajut amb el microscopi electrònic.

Al Dr. Salvador Borrós, per estar sempre disposat a donar un cop de mà.

A mi família “postiza” Ana, David y Edu.

Als companys de laboratori de materials (que han estat molts en dos anys): la Laura, el Jordi, la Núria T., l'Elena, la Carla, la Laia, la Cristina, el Javi, l'Alex, l'Ari, les Bertes, al Jan, la Montse, les Núries, per l'ajuda durant l'estiu, al Nico (company de

Agraïments

TiO₂), i a les últimes incorporacions, que segur que si les enumero me'n deixo alguna.

A l'Olaf, pels bons moments passats i els que queden.

Als companys de laboratori de fotoquímica (que han estat menys): la Cris, la Noe, l'Ana R., l'Ana J., la Chantal, la Núria.

Als "amiguets" de sempre: Bichinka, Kenneth, Victor, Nacho.

A Tita por aparecer en mi vida para cambiármela cuando menos lo esperaba y por el apoyo incondicional durante el último "apretón".

I sobretot, a tots els que em deixo, que han estat tant o més importants que els que sí hi són.

SUMARI

La contaminació de l'aire és un problema que, actualment, provoca una gran preocupació degut als problemes de salut que pot causar. Per tal d'aconseguir un aire més net, en els darrers anys han sorgit tot una sèrie de noves tècniques de destrucció de contaminants que representen una molt bona alternativa a les tècniques tradicionals. Les tecnologies d'oxidació avançades (TAO) constitueixen una alternativa als processos convencionals. Aquests processos es basen en la generació d'espècies químiques altament reactives i oxidants, com el radical hidroxil OH^\bullet , capaces d'oxidar pràcticament qualsevol espècie orgànica completament fins a CO_2 i H_2O . Dues TAOs que presenten un gran potencial són la fotocàlisi heterogènia, en la que s'utilitza un semiconductor i llum ultraviolada per a produir espècies químiques oxidants altament reactives, i el plasma de descàrregues elèctriques que agrupa a diversos efectes físics i químics, com ara la formació primària d'espècies oxidants: radicals (H^\bullet , O^\bullet , OH^\bullet) i molècules (H_2O_2 , O_3 , Etc.), l'ona de xoc, la llum ultraviolada i la cavitació electrohidràulica. Les dues tècniques són capaces de destruir pràcticament qualsevol molècula orgànica.

En el present treball s'han sintetitzat i caracteritzat diferents òxids de titani semiconductors que actuen com a catalitzadors en processos de fotocàlisi heterogènia i s'han dipositat films del mateix òxid per tal de fixar el catalitzador sobre un suport inert. També s'han fixat partícules sintetitzades mitjançant films de TiO_2 , per tal de millorar l'activitat fotocatalítica dels films.

S'ha dissenyat i construït un foto-reactor per a la destrucció fotocatalítica en continu de contaminants gasosos, utilitzant un dels catalitzadors sintetitzats en aquest treball i s'ha provat l'eficàcia del conjunt foto-reactor--catalitzador per a la destrucció d'acetaldehid en continu.

Per altra banda, s'ha dissenyat i construït un reactor de plasma de descàrregues elèctriques per a la destrucció en continu de contaminants gasosos. La seva eficàcia per a la destrucció de cloroform ha estat demostrada. Aquest reactor ha sigut avaluat, també, per a la realització de reaccions gas-sòlid.

SUMARIO

La contaminación del aire es un problema que, actualmente, provoca una gran preocupación debido a los problemas de salud que puede causar. Para conseguir un aire más limpio, en los últimos años han surgido toda una serie de nuevas técnicas de destrucción de contaminantes que representan una muy buena alternativa a las técnicas tradicionales. Las tecnologías de oxidación avanzadas (TAO) constituyen una alternativa a los procesos convencionales. Estos procesos se basan en la generación de especies químicas altamente reactivas y oxidantes, como el radical hidroxilo OH^\bullet , capaces de oxidar prácticamente cualquier especie orgánica completamente hasta CO_2 y H_2O . Dos TAOs que presentan un gran potencial son la fotocatalisis heterogénea, en la que se utiliza un semiconductor y luz ultravioleta para producir especies químicas oxidantes altamente reactivas, y el plasma de descargas eléctricas que agrupa a varios (efectos físicos y químicos, tales como la formación primaria de especies oxidantes: radicales (H^\bullet , O^\bullet , OH^\bullet) y moléculas H_2O_2 , O_3 , Etc.), la onda de choque, la luz ultravioleta y la cavitación electrohidráulica. Ambas técnicas son capaces de destruir prácticamente cualquier molécula orgánica.

En el presente trabajo se han sintetizado y caracterizado diferentes óxidos de titanio semiconductores que actúan como catalizadores en procesos de fotocatalisis heterogénea y se han depositado films del mismo óxido para fijar el catalizador sobre un soporte inerte. También se han fijado partículas sintetizadas mediante filmes de TiO_2 para mejorar la actividad fotocatalítica de los films.

Se ha diseñado y construido un foto-reactor para la destrucción fotocatalítica en continuo de contaminantes gaseosos utilizando uno de los catalizadores sintetizados en este trabajo y se ha probado la eficacia del conjunto foto-reactor + catalizador para la destrucción de acetaldehído en continuo.

Por otra parte, se ha diseñado y construido un reactor de plasma de descargas eléctricas para la destrucción en continuo de contaminantes gaseosos. Su eficacia para la destrucción de cloroformo ha sido demostrada. Este reactor ha sido evaluado, también, para la realización de reacciones gas-sólido.

SUMMARY

Air pollution is a problem that currently causes a great concern due to the health problems it can cause. To achieve cleaner air, in recent years there have been a number of new techniques to destroy pollutants that represent a very good alternative to traditional techniques. Advanced oxidation technologies (AOT) are an alternative to conventional processes. These processes are based on the generation of highly reactive and oxidizing chemical species such as radical hydroxyl OH^\bullet , capable of oxidize virtually any organic species completely to CO_2 and H_2O . Two AOTs that have great potential are heterogeneous photocatalysis, in which a semiconductor and ultraviolet light is used to produce highly reactive oxidizing chemical species, and the electrical discharge plasma that brings together various physical and chemical effects, such as primary formation of oxidant species: radical (H^\bullet , O^\bullet , OH^\bullet) and molecules (H_2O_2 , O_3 , etc.), the shock wave, ultraviolet light and electrohydraulic cavitation. Both techniques are capable of destroying virtually any organic molecule.

In this work, it is synthesized and characterized various titanium oxides semiconductors that act as catalysts in heterogeneous catalysis processes and deposited oxide films thereof to fix the catalyst on an inert support. There have also been deposited films together with TiO_2 particles to improve the photocatalytic activity of the films.

It is designed and built a photo-reactor for continuous photocatalytic destruction of gaseous pollutants using one of the catalysts synthesized in this work and has proven the effectiveness of the combination photo-reactor + catalyst for the continuous destruction of acetaldehyde.

Moreover, it has designed and constructed an electrical discharge plasma reactor for the continuous destruction of gaseous pollutants. Its efficacy in the destruction of chloroform has been demonstrated. This reactor has been evaluated also for carrying out gas-solid reactions.

Abreviacions i Acrònims

A	Absorbància
ACAC	Acetil Acetonat
ACS	American Chemical Society (Associació Americana de Química)
ADN	Àcid Desoxiribonucleic
AISI	American Iron and Steel Institute (Institut Americà del Ferro i l'Acer)
ASTM	American Society for Testing And Materials (Associació Americana de Proves i Materials)
BET	Brunauer–Emmett–Teller
COV	Compostos Orgànics volàtils
CVD	Chemical Vapor Deposition (Deposició Química des de la fase vapor)
DLS	Dynamic Light Scattering (Dispersió Dinàmica Làser)
EDX	Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (Espectroscòpia d'Energia dispersiva de raigs X)
FBR	Fluidized Bed Reactor (Reactor de Llit Fluiditzat)
GC-MS	Gas Chromatography–Mass Spectrometry (Cromatografia de Gasos-Espectrometria de Masses)
MA-FBR	Multi Arc-Fluidized Bed Reactor (Reactor de Llit Fluiditzat de descàrregues múltiples)
OMS	Organització Mundial de la Salut
PAH	Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (Hidrocarbur Poliaromàtic)
PCB	Polychlorinated Biphenyl (Bifenil Polibromat)
PCDD	Polychlorinated Dibenzodioxin (Dibenzo- <i>p</i> -Dioxina Policlorada)
PCDF	Polychlorinated dibenzofuran (Dibenzofurà Policlorat)

Abreviacions i Acrònims

PE-CVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (Deposició Química des de la fase Vapor Assistida per plasma)
PTFE	Politetrafluoroetilè
RPM	Revolucions per minut
TAO	Tècniques Avançades d'Oxidació
TEOS	Tetraetilortosilicat
UV	Ultraviolat
UV-Vis	Ultraviolat Visible
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy (Espectroscòpia Fotoelectrònica de Raigs X)
XRD	X-Ray Diffraction (Difracció de Raigs X)

1. Introducció	1
1.1. Problemàtica mediambiental actual	1
1.2. Tècniques de destrucció de contaminants	4
1.2.1. Tecnologies d'oxidació avançada	4
1.2.1.1. Fotoquímiques.....	5
1.2.1.1.1. Fotocatàlisi heterogènia	6
1.2.1.2. No fotoquímiques	11
1.2.1.3. Tecnologies basades en plasma de descàrregues elèctriques.	11
1.2.1.3.1. Introducció al plasma.....	11
1.2.1.3.2. Utilització de plasma de descàrregues elèctriques per a la destrucció de contaminants.	13
1.3. Síntesi de TiO₂ i de deposició de capes. Tècnica de Sol Gel.....	13
1.3.1. Mètode dels alcòxids	14
1.3.2. Mètode dels alcòxids i les sals	16
1.3.3. Deposició de capes	18
1.3.3.1. Capes fines per processos sol-gel.....	18
1.4. Reactors per a la destrucció de contaminants.....	20
1.4.1. Reactor de fotocatàlisi heterogènia	20
1.4.1.1. Reactors de llit fluiditzat	21
1.4.1.1.1. Recobriment CVD de les partícules que formen el llit fluiditzat.	22
1.4.1.1.2. Torrefacció de minerals	22
1.4.2. Reactor de plasma de descàrregues elèctriques.....	25
2. Objectius.....	28
3. Part experimental	29
3.1. Introducció	29
3.2. Equips	29
3.3. Síntesi de partícules de catalitzador	31
3.3.1. Caracterització física de les partícules sintetitzades	33
3.3.1.1. Difracció de raigs X.....	33

3.3.1.2.	Mida de partícula	34
3.3.1.3.	Superfície específica (isoterma de BET).....	35
3.3.1.4.	Mida de porus	35
3.3.2.	Activitat fotocatalítica de les partícules.....	36
3.4.	Deposició de films de TiO ₂	38
3.4.1.	Caracterització física del films dipositats.....	39
3.4.1.1.	Adherència	39
3.4.1.2.	Composició del film dipositat	40
3.4.1.3.	Transmitància de llum	41
3.4.2.	Activitat fotocatalítica del TiO ₂ dipositat	41
3.5.	Deposició conjunta de partícules i films de TiO ₂	43
3.5.1.	Activitat fotocatalítica dels films amb partícules.....	44
3.6.	Disseny i construcció d'un foto-reactor de llum ultraviolada	45
3.7.	Activitat fotocatalítica del sistema en continu	49
3.8.	Disseny i construcció d'un reactor de llit fluïditzat acoblat a un generador de plasma de descàrregues elèctriques per a la destrucció de contaminants.....	52
3.8.1.	Descripció del reactor.....	52
3.8.1.1.	Llit fluïditzat	52
3.8.1.2.	Elèctrodes	53
3.8.1.3.	Font d'alimentació.....	54
3.8.2.	Disseny i validació d'un mètode qualitatiu de detecció del contaminants i dels subproductes formats	55
3.8.2.1.	Destrucció tèrmica a temperatura constant.....	59
3.8.2.2.	Destrucció tèrmica amb rampa de temperatures	60
3.8.3.	Avaluació de la capacitat del MA-FBR per destruir contaminants tipus: contaminants clorats.....	61
3.8.4.	Avaluació del reactor per a la realització de reaccions gas-sòlid	63
3.8.4.1.	Avaluació del reactor: Torrefacció de MoS ₂	64
3.8.4.2.	Caracterització del material de partida i del producte obtingut ..	64
3.8.5.	Avaluació del reactor: recobriment de partícules de NaCl amb SiO ₂ i Al ₂ O ₃	65

3.8.5.1.	Obtenció de NaCl com a substrat a recobrir	65
3.8.5.2.	Deposició de SiO ₂	66
3.8.5.3.	Deposició de Al ₂ O ₃	66
3.8.5.4.	Caracterització dels productes obtinguts	67
4.	Resultats i discussió	68
4.1.	Síntesi de partícules de catalitzador	68
4.1.1.	Caracterització dels catalitzadors	70
4.1.1.1.	Difracció de raigs X	71
4.1.1.2.	Mida de partícula	76
4.1.1.3.	Superfície específica (BET).....	78
4.1.1.4.	Mida de porus	79
4.2.	Activitat fotocatalítica de les partícules.....	82
4.2.1.	Cinètiques de destrucció de clorofenol	82
4.3.	Deposició de films de TiO ₂	90
4.3.1.	Caracterització del films dipositats.....	91
4.3.1.1.	Adherència	91
4.3.1.2.	Composició química del film dipositat	91
4.3.1.3.	Transmitància de llum	92
4.3.2.	Activitat fotocatalítica del TiO ₂ dipositat	93
4.4.	Deposició conjunta de partícules i films de TiO ₂	97
4.4.1.	Activitat fotocatalítica dels films amb partícules.....	100
4.5.	Disseny i construcció d'un foto-reactor de llum ultraviolada	103
4.5.1.	Activitat fotocatalítica en continu del foto-reactor.....	104
4.6.	Disseny i construcció d'un reactor de llit fluïditzat acoblat a un generador de plasma de descàrregues elèctriques per la destrucció de contaminants	107
4.6.1.	Construcció del MA-FBR	107
4.6.2.	Disseny i validació d'un mètode qualitatiu de detecció del contaminants i dels subproductes formats	108
4.6.2.1.	Destrucció tèrmica amb rampa de temperatures	109

4.6.2.2. Destrucció tèrmica a temperatura constant	114
4.6.3. Avaluació de la capacitat del MA-FBR per destruir contaminants tipus: contaminants clorats	119
4.6.4. Avaluació del reactor per a la realització de reaccions gas sòlid	125
4.6.4.1. Avaluació del reactor: Torrefacció de MoS ₂	126
4.6.4.2. Avaluació del reactor: recobriment de partícules de NaCl amb SiO ₂ i Al ₂ O ₃	129
4.6.4.2.1. Obtenció de NaCl com a substrat a recobrir	129
4.6.4.2.2. Deposició de SiO ₂	131
4.6.4.2.3. Deposició de Al ₂ O ₃	139
4.7. Discussió general de resultats	141
5. Conclusions	146
6. Bibliografia.....	148
7. Articles i comunicacions	153

1. Introducció

1.1. Problemàtica mediambiental actual

La mala qualitat de l'aire que respirem és un problema que cada dia preocupa més la comunitat mèdica i científica. Degut a aquesta creixent preocupació, l'oficina europea de la organització mundial de la salut OMS publicà l'any 1997 i l'actualitzà l'any 2008 el document "Air quality guidelines for Europe"^{1,2} on es recollien els riscos per a la salut de vint-i-vuit contaminants presents en l'aire. Com es pot veure en la Figura 1 més de la meitat d'ells són productes orgànics.

Contaminants orgànics	Contaminants clàssics	Contaminants inorgànics
Acrilonitril	Diòxid de nitrògen	Arsènic
Benzè	Ozó	Asbest
Butadiè	Particulat	Cadmi
Sulfur de carboni	Diòxid de sofre	Crom
Monòxid de carboni		Fluor
1,2-Dicloroetà		Sulfur d'hidrogen
Diclorometà		Plom
Formaldehid		Manganès
Hidrocarburs policíclics aromàtics (PAHs)		Mercuri
Bifenils policlorats (PCBs)		Níquel
Dibenzo- <i>p</i> -dioxines policlorades (PCDDs)		Platí
Dibenzofurans policlorats (PCDFs)		Vanadi
Tetracloroetilè		
Toluè		
Tricloroetilè		
Clorur de vinil		
Estirè		

Figura 1. Llista dels vint-i-vuit compostos presents en l'aire descrits com a contaminants per l'OMS.²

Segons aprovà la Unió Europea el 2014³, a partir de l'any 2020 a Europa s'haurà de viure en un ambient més segur, amb una exposició als contaminants perillosos per a la salut en uns nivells que no excedeixin els estàndards internacionalment convinguts. L'assoliment d'aquest objectiu requerirà la introducció de mesures legislatives, administratives i tècniques eficaces per a la vigilància i el control de la

contaminació atmosfèrica de l'aire lliure i de l'aire d'interior. Desafortunadament, aquest ambiciós objectiu no és probable que sigui satisfet en els pròxims anys en moltes àrees d'Europa degut a la falta de recursos. La millora en la investigació epidemiològica durant els anys 90 i la major sensibilitat dels estudis actuals han revelat que la salut de la gent es pot veure greument afectada per exposicions a alguns agents contaminants comuns en l'aire a nivells molt més baixos del que es creia fa alguns anys.⁴

Els diferents productes químics s'emeten a l'aire des de fonts tant naturals com antropogèniques. Les quantitats emeses d'aquests productes poden estendre's des de centenars a milions de tones anualment. La presència de compostos considerats com contaminants d'origen natural prové de diverses fonts biològiques i no biològiques tals com les plantes, la descomposició radiològica, els focs forestals, els volcans i altres fonts geotèrmiques, entre d'altres. Aquests donen lloc a una concentració de fons natural que varia segons les fonts locals o les condicions atmosfèriques específiques. La contaminació atmosfèrica antropogènica ha existit almenys des que la humanitat va aprendre a utilitzar el foc, però ha augmentat ràpidament des que va començar la industrialització. L'augment en la contaminació atmosfèrica resultant de l'ús de fonts d'energia fòssils i del creixement en la fabricació i ús de productes químics, ha estat acompanyat d'una preocupació pels seus efectes perjudicials en salut i en l'ambient. Per altra banda, el coneixement de la naturalesa, de la quantitat, del comportament fisicoquímic i dels efectes dels agents contaminants de l'aire, ha anat augmentant els darrers anys. L'impacte de la contaminació atmosfèrica és ampli. En els éssers humans, la inhalació de productes químics, pot tenir conseqüències directes per a la salut. La salut pública es pot veure afectada també indirectament per la deposició d'aquests agents contaminants de l'aire en el medi ambient afectant les plantes i els animals, donant com a resultat l'entrada de productes químics en la cadena tròfica o la seva presència en l'aigua potable, i constituir així fonts d'exposició humana addicionals. A més, els efectes directes dels agents contaminants de l'aire en les plantes, els animals i el sòl poden influir en l'estructura i la funció d'ecosistemes, incloent la seva capacitat d'autoregulació, de tal manera que afecten la qualitat de la vida.

Els compostos químics contaminants presents en efluent gasos industrials constitueixen una de les causes que més contribueixen en el problema de la contaminació de l'aire. Un gran percentatge d'aquests compostos són compostos orgànics volàtils, denominats genèricament COVs. Aquests compostos solen ser hidrocarburs de cadena curta i poden provenir de multitud de fonts. En la indústria, poden provenir dels dissolvents utilitzats en processos industrials o de subproductes de síntesi i producció de productes químics. Aquests contaminants també poden provenir de fonts no industrials; en les oficines, per exemple, hi ha COVs que provenen de l'evaporació dels adhesius, dels productes químics utilitzats en les fotocopiadores, dels plàstics utilitzats en el material d'oficina, dels dissolvents de les tintes, etc. Les emissions de trànsit i les calefaccions, són també fonts importants de COVs. L'eliminació d'aquests COVs en la pròpia font d'origen, seria la millor solució, ja que evitaria que entressin en contacte amb el medi ambient i amb l'ésser humà reduint considerablement el seu impacte.

D'altra banda, el transport d'elements patògens a través de l'aire, representa una altra forma de contaminació que implica nombrosos problemes de salut cada any, com per exemple els casos de legionel·losi.

Aquests tres tipus de contaminació juntament amb la mala ventilació dels edificis, pot generar el que s'anomena "la síndrome de l'edifici malalt", que consisteix en una mala qualitat de l'aire dins dels edificis. Aquesta síndrome és causant de tos, febre, calfreds, dolor muscular i sequedat de coll. A banda d'augmentar la ventilació, una de les solucions per aquest problema és la purificació de l'aire.⁵

Tant en el cas de contaminació exterior (indústria, trànsit, calefaccions, etc.) com contaminació interior (material d'oficina, dissolvents, etc.), és necessari la implementació de tecnologies que evitin l'emissió de COVs a l'atmosfera i que, en cas de que ja hi siguin presents, permetin eliminar-los per tal evitar que entrin en contacte amb l'ésser humà.

1.2. Tècniques de destrucció de contaminants

Els sistemes convencionals de tractament d'aquests compostos no sempre aconseguen solucionar totalment el problema que representa la seva presència. Entre les tècniques més utilitzades actualment es pot trobar la condensació dels contaminants fent-los passar a fase líquida, en el cas de contaminants poc volàtils o l'adsorció sobre adsorbents sòlids. En qualsevol dels dos casos, els compostos, un cop immobilitzats en adsorbents o confinats en els contenidors adequats, s'emmagatzemen en abocadors controlats. Aquests procediments no són realment una solució ja que en ells no es destrueix el compost contaminant, i per tant, no s'elimina la seva potencial perillositat mediambiental. Una altra variant utilitzada sovint és el tractament tèrmic que consisteix en incinerar els compostos. Aquest procés pot desencadenar la generació, en alguns casos, de compostos més tòxics que els originals a destruir, com dioxines, furans, fosgè, etc. A més, aquest procés requereix una aportació important d'energia i, normalment, de la presència de catalitzadors per tractar els subproductes formats,⁶ cosa que incrementa substancialment el cost. Tot i els inconvenients que presenta, el tractament tèrmic és, actualment, el més utilitzat ja que permet el tractament de grans quantitats de residus. Finalment, existeixen altres processos basats en l'oxidació química, en els quals s'utilitzen gran quantitat de productes químics com per exemple Cl_2 , MnO_4^- i O_3 . Aquesta circumstància els encareix molt econòmicament i mediambiental, ja que es poden generar subproductes amb un risc ambiental elevat.

En els últims anys, han nascut noves famílies de tècniques. D'una banda les anomenades tecnologies d'oxidació avançada, d'altra les tècniques basades en plasma. Les dues famílies es descriuen a continuació.

1.2.1. Tecnologies d'oxidació avançada

Les tecnologies d'oxidació avançades (TAO) constitueixen una alternativa als processos convencionals.⁷ Aquests processos es basen en la generació d'espècies químiques altament reactives i oxidants, com el radical hidroxil OH^\bullet , capaces

d'oxidar pràcticament qualsevol espècie orgànica completament fins a CO_2 i H_2O (la capacitat oxidant de l' OH^\bullet és al voltant de 10^6 - 10^{12} vegades major que la de l' O_3 , el que dóna una idea del seu potencial).

Aquestes tècniques presenten una sèrie d'avantatges front a les tècniques "clàssiques" comentades anteriorment:⁸

- Transformació química del contaminant i no només canvi de fase.
- Mineralització completa dels contaminants fins a CO_2 i H_2O .
- No generen residus sòlids, eviten per tant els tractaments posteriors.
- Útils contra contaminants resistents tèrmicament o biològica.
- No es formen subproductes tòxics de reacció (es genera CO_2) o ho fan en molt baixa concentració.
- Disminueixen la concentració de compostos formats en pretractaments de desinfecció.
- Milloren la propietats organolèptiques dels efluents tractats.
- Rendibles per baixes concentracions de contaminant.
- Més barates energèticament.

Entre les TAO, es poden trobar dues famílies importants de tècniques: la primera la componen totes aquelles tècniques que utilitzen llum (fotoquímiques) i l'altra comprèn les que no l'utilitzen (no fotoquímiques).

1.2.1.1. Fotoquímiques

Les tècniques fotoquímiques utilitzen la llum de diferents longitud d'ona per generar el radical hidroxil. Entre les TAOs fotoquímiques, hi ha alguns processos com $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ≈ 210 nm, UV/O_3 ≈ 185 - 254 nm, i la Fotòlisi amb UVB ≈ 176 nm que utilitzen llum ultraviolada de longitud d'ona molt curta. Aquesta radiació pot ser perillosa ja que pot produir mutacions en l'ADN dels possibles microorganismes patògens presents en l'aire i que es desitgen eliminar, provocant així una possible resistència. Aquesta radiació pot provocar també mutacions en l'ADN humà,

iniciant processos cancerígens. D'altres incorporen l'ús de la radiació a processos no fotoquímics (Foto-Fenton, UV-oxidants) circumstància que els fa més eficients.⁸

Entre totes les tècniques fotoquímiques, l'única que evita l'ús de radiació UV perillosa és la fotocatàlisi heterogènia. A més, és l'única en la que no s'utilitzen productes químics amb una potencial perillositat, ja que els radicals hidroxil i la resta d'espècies oxidants es generen a partir de l'aigua i l'oxigen presents en el propi aire que es vol netejar. Degut al curt temps de vida d'aquestes espècies radical, no romanen en el medi un cop finalitzat el tractament.

1.2.1.1.1. Fotocatàlisi heterogènia

La fotocatàlisi en fase heterogènia és un procés d'oxidació avançat que es basa en l'absorció directa o indirecta de llum visible o UV per part d'un sòlid que sol ser un semiconductor de banda ampla, i la consegüent separació de càrregues produïda al promocionar-se un electró des de la banda de valència a la banda de conducció. És en la superfície d'aquest semiconductor on té lloc la reacció de destrucció del contaminant. L'excitació del semiconductor es pot produir per dos camins:

- El fotó és absorbit per un electró de la banda de valència del semiconductor i és promocionat a la banda de conducció produint-se una separació de càrregues o,
- el fotó és absorbit per les molècules adsorbides a la superfície del catalitzador i són aquestes les que injecten els electrons en el catalitzador (aquesta alternativa està menys acceptada en la bibliografia).

En la Figura 2 es pot observar el mecanisme descrit en el primer cas, que és l'utilitzat majoritàriament en la literatura⁹⁻¹² per explicar el fenomen de separació de càrregues.

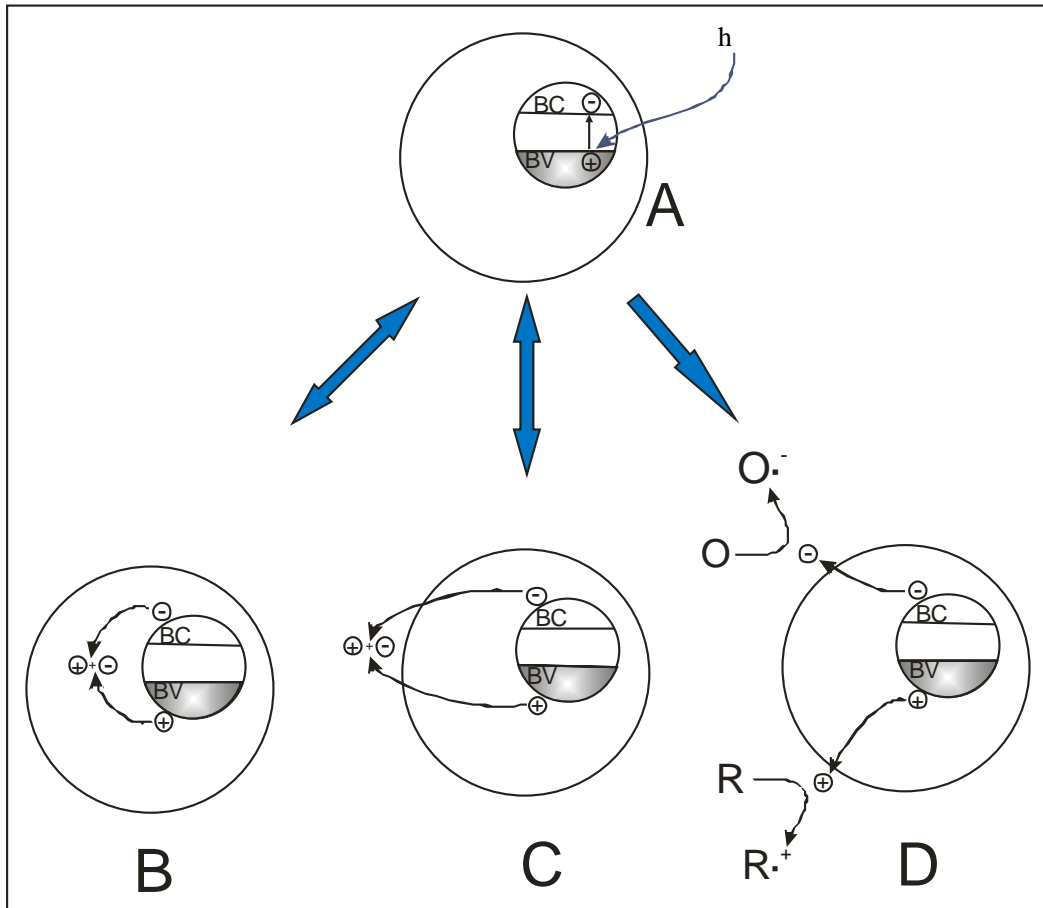


Figura 2 Processos que es donen en una partícula de semiconductor al rebre un fotó. A el fotó excita un electró de la banda de valència, el promociona a la banda de conducció i es genera una vacant en la banda de valència i es provoca, doncs, una separació de càrregues. B les càrregues es recombinen a l'interior de la partícula tornant aquesta al seu estat inicial. C Les càrregues es desplacen cap a la superfície de la partícula i és allà on es recombinen tornant a l'estat inicial. D les càrregues es desplacen cap dos punts llunyans de la superfície de la partícula i allà, l'electró produeix una reacció de reducció i la vacant una d'oxidació.

Un cop produïda la separació de càrregues en la superfície del semiconductor tant l'electró com la vacant poden reaccionar produint reaccions tant de reducció com d'oxidació.

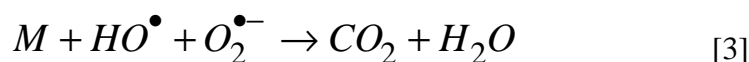
Quan l'electró arriba a la superfície pot reaccionar amb l'oxigen present en l'aire donant com producte l'anió radical superòxid segons la següent reacció.



La vacant (h^+), en canvi, pot reaccionar amb l'aigua present, en forma de vapor, a l'aire generant el radical hidroxil tal com es mostra en la següent reacció.



Un cop formades, aquestes espècies $O_2^{\bullet-}$, HO^\bullet (espècies reactives d'oxigen primàries) poden reaccionar amb la matèria orgànica present en l'atmosfera, formant part dels agents contaminants, oxidant-la fins a diòxid de carboni i aigua com s'observa en l'equació següent.



Tant l'electró com la vacant poden reaccionar directament amb molècules presents a l'aire produint reaccions de reducció i d'oxidació depenent dels potencials de reducció que presentin aquestes molècules.

Dins de la gran quantitat de semiconductors disponibles, el TiO_2 és el més extensament utilitzat. Això és degut a la seva elevada activitat, fotoestabilitat, baixa toxicitat, baix preu i la gran facilitat per obtenir-lo ja que s'utilitza àmpliament com a pigment en les pintures blanques i la seva síntesi industrial es troba molt optimitzada. A la natura existeix en tres formes cristal·lines: anatasa, rútil i brookita,¹³ (a la Figura 3 hi ha les fotos de cristalls corresponents a les tres fases cristal·lines). La formació d'una o altra fase depèn de la temperatura: a partir de 450 °C es passa de la forma amorfa a la fase anatasa i a partir de 800 °C es forma el rútil. El TiO_2 és insoluble en aigua i en àcids diluïts però es dissol lentament en àcid sulfúric.¹⁴

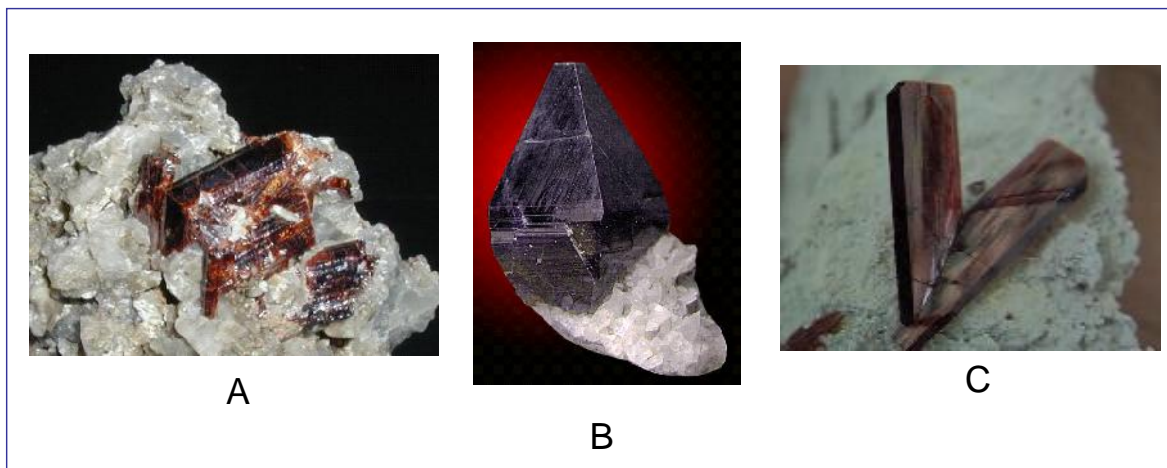


Figura 3 Cristalls de TiO_2 tal i com es presenten a la natura. A anatasa, B rútil, C brookita.

L'activitat fotocatalítica es veu afectada per la cristal·linitat i també per la mida de partícula.¹⁵ L'anatasa és la fase més activa catalíticament encara que hi ha publicacions en les que el rútil o fins i tot el TiO_2 amorf presenten elevada activitat.¹⁶⁻¹⁹ En la majoria de treballs realitzats fins ara, sobre fotocatalisi, s'ha pres com a TiO_2 de referència el producte P-25 comercialitzat per Degussa-Evonik. Aquest catalitzador està format en un 80 % per anatasa i un 20 % per rútil, presenta una superfície específica d'uns $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ i les seves partícules tenen un diàmetre entre 25 nm i 35 nm.²⁰ Un problema que presenta el TiO_2 com a catalitzador per a la destrucció de contaminants és aconseguir un bon contacte entre l'efluent a tractar, el catalitzador i la llum. Si el catalitzador es troba en forma particulada, es difícil que el contaminant entri en contacte amb la superfície del catalitzador alhora que un fotó incideix sobre el mateix ja que la resta de partícules de catalitzador poden bloquejar la llum. Una solució és la immobilització del TiO_2 dipositant-lo en forma de capes sobre diferents substrats (vidre, acer...) sense perdre activitat fotocatalítica.²¹

El TiO_2 , en la seva forma anatasa, presenta una diferència energètica entre la banda de conducció i la banda de valència E_{bg} de 3.2 eV. Això fa que presenti una absorció significativa de llum per sota de 400 nm com es pot observar en la Figura 4.

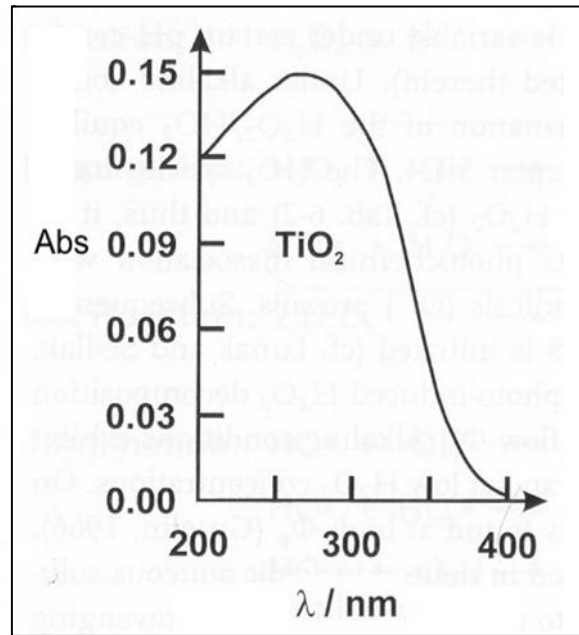


Figura 4 Espectre d'absorció bibliogràfic del TiO_2 entre 200 nm i 400 nm.⁸

Un cop triat el catalitzador, els processos de fotocàlisi heterogènia es poden resumir en el següent esquema:

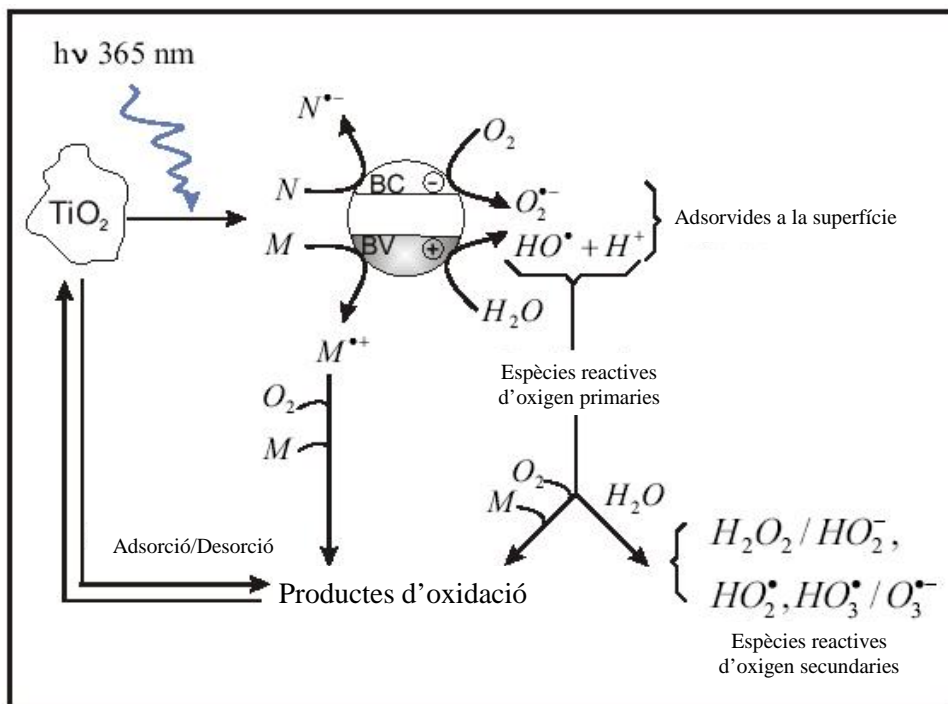


Figura 5 Esquema idealitzat de les reaccions d'oxidació iniciades fotocatalíticament. M i N representen molècules oxidables amb diferents potencials de reducció.⁹

1.2.1.2. No fotoquímiques

Originen les espècies reactives a través de transformacions d'espècies químiques o a través de la utilització de diferents formes d'energia amb l'excepció de la llum. Dins d'aquest grup podem trobar: l'ozonització en medi alcalí, l'ozonització combinada amb aigua oxigenada, el procés Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), l'oxidació electroquímica, la radiòlisi i els processos amb feixos d'electrons, el plasma no tèrmic, la descàrrega electrohidràulica-ultrasons i l'oxidació en aigua sub i supercrítica. Malgrat cada tècnica té el seu àmbit d'aplicació, en general presenten nombrosos inconvenients, ja sigui per la utilització de productes químics perillosos o per la perillositat que representa la tècnica en sí mateixa. Tot això les fa de difícil implementació tant en la indústria com en els espais amb atmosferes contaminades.⁸

Entre les que presenten un potencial més elevat es troben les tecnologies de plasma no tèrmic i concretament les de plasma per descàrregues elèctriques.

1.2.1.3. Tecnologies basades en plasma de descàrregues elèctriques.

1.2.1.3.1. Introducció al plasma.

El plasma és un gas ionitzat parcialment o total, consistent d'electrons, radicals lliures, ions i espècies neutres. Pot ser produït per una gran varietat de processos. Totes les varietats de sistemes de plasma han estat, tradicionalment, definides en dues categories principals, plasma tèrmic i no tèrmic (o plasma fred), en termes de densitat o de temperatura electrònica.²² El plasma tèrmic (normalment descàrregues d'arc, torxes, radiofreqüència...) està associat amb la introducció de l'energia suficient per permetre que les espècies constituents del plasma estiguin en equilibri tèrmic, mentre que en cas del plasma fred, aquest és generat utilitzant sistemes de menys energia (descàrrega corona, descàrrega de barrera dielèctrica...). El plasma fred es caracteritza per una temperatura d'electrons molt més alta que la temperatura de la massa de molècules de gas. En aquest plasma, els electrons poden col·lisionar

amb les molècules de gas presents (N_2 , O_2 , H_2O , etc.) que produeixen electrons secundaris, fotons, ions i radicals.²³

Les tècniques de plasma són utilitzades en multitud de processos com a alternativa de les tècniques d'aportació d'energia clàssiques. Un clar exemple es el procés de deposició química de recobriments des de la fase vapor CVD (Chemical Vapor Depositon) assistit per plasma PE-CVD (Plasma Enhanced CVD).

El CVD (o deposició química des de la fase vapor) es pot definir com la modificació de superfícies mitjançant reaccions gas-sòlid, és a dir, la transformació de reactius gasosos en material sòlid sobre la superfície.

Els precursors (reactius) en fase vapor estan en una cambra que conté els objectes que s'han de recobrir. Les reaccions químiques es produeixen a la superfície generalment calenta (CVD tèrmic) i prop d'ella, produint la deposició d'un film. Durant aquest procés es generen subproductes que són eliminats de la cambra de reacció juntament amb els precursors gasosos que no han reaccionat.

Quan l'aportació d'energia necessària per a la reacció de CVD es realitza mitjançant un plasma, es parla de PE-CVD. El PE-CVD es realitza a pressió per sota de l'atmosfèrica. Això es pot aconseguir mitjançant l'evacuació constant del reactor i el subministrament controlat de gas (reactius) per aconseguir una certa pressió parcial de reactius dins la cambra de reacció sense trencar el buit necessari per al plasma. Aquest procés es realitza a una temperatura de deposició relativament baixa el que permet dipositar diferents recobriments, sobre un gran nombre de substrats. Si la cambra de reacció està formada per un llit fluiditzat de partícules, aquestes es poden recobrir amb diferents tipus de recobriments. L'inconvenient més important que presenta aquesta tècnica és l'ús d'equips de buit complexos amb un cost elevat.

Una variant possible es l'aplicació d'un plasma de descàrregues elèctriques el que fa que tant la temperatura com la pressió de treball siguin molt properes a l'ambient. D'aquesta manera no són necessaris equips de buit.

1.2.1.3.2. Utilització de plasma de descàrregues elèctriques per a la destrucció de contaminants.

L'interès en la utilització de la tecnologia de plasma de descàrregues elèctriques, com una de les TAO, s'ha incrementat enormement per l'eliminació de contaminants orgànics, principalment a causa de la compatibilitat mediambiental de la tecnologia i de la seva alta eficiència. La tecnologia de plasma de descàrregues elèctriques agrupa a diversos efectes físics i químics, com ara la formació primària d'espècies oxidants: radicals (H^{\bullet} , O^{\bullet} , OH^{\bullet}) i molècules (H_2O_2 , O_3 , Etc.), l'ona de xoc, la llum ultraviolada i la cavitació electrohidràulica.^{22,24} En conseqüència, el procés de degradació mitjançant plasma de descàrregues elèctriques és generalment considerat com un procés combinat d'altres TAOs incloent ozonització, fotòlisi UV, piròlisi, etc., i té els avantatges afegits de no requerir temperatura o pressió específiques, és independent del tipus de contaminant a tractar i és una tecnologia respectuosa amb el medi ambient.

1.3. Síntesi de TiO_2 i de deposició de capes. Tècnica de Sol Gel

La utilització de TiO_2 com a catalitzador presenta també una sèrie d'inconvenients o, si més no, de limitacions.

Encara que l'activitat dels fotocatalitzadors presents en el mercat és elevada, cal obtenir catalitzadors amb eficiències de destrucció superiors i, si és possible, amb uns costos de producció més barats. Un altre problema a solucionar en aquests processos és, com s'ha comentat anteriorment, la fixació del TiO_2 sobre un substrat inert per tal d'obtenir un millor contacte entre el catalitzador, el contaminant orgànic i la llum i una separació més fàcil del catalitzador un cop finalitzat el procés. Una

estratègia molt utilitzada per a la síntesi de TiO_2 sobre substrats és la deposició de capes utilitzant les tècniques de sol-gel.

L'objectiu principal de la tècnica de sol-gel és obtenir òxids o barreges d'aquests a temperatura ambient amb un alt grau d'homogeneïtat. Els productes obtinguts mitjançant aquests processos solen ser indistingibles del òxids obtinguts per fusió dels òxids en pols. Hi ha gran quantitat de precursors a partir dels quals obtenir òxids per la tècnica sol-gel.^{25,26} Els precursors solen ser solubles en dissolvents orgànics i són fàcilment convertibles en òxids per hidròlisi, reacció química o simplement per descomposició tèrmica o oxidativa.

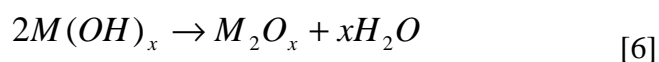
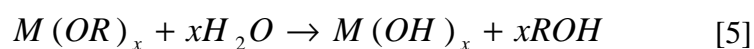
1.3.1. Mètode dels alcòxids

Un dels mètodes més utilitzat és el mètode dels alcòxids. Els alcòxids de metalls són compostos metal·lorgànics i normalment són els millors productes de partida per obtenir òxids de metalls per la tècnica de sol-gel. Tots presenten la següent fórmula general:



on M és el metall, R es el grup alquil i X és la valència del metall.

Els alcòxids de metalls s'hidrolitzen ràpidament rendint l'òxid o l'hidròxid corresponent. El mètode d'hidròlisi pot ser molt variat i depèn de l'ús final que se li vulgui donar al producte però en qualsevol cas pot ser descrit per la següent reacció:



El producte ROH és un alcohol alifàtic, normalment volàtil, que s'elimina fàcilment per calefacció de la mateixa manera que l'excés d'humitat. Hi ha certs casos en que aquesta reacció ha de ser catalitzada per àcid, com és el cas dels metal·lorgànics de titani o de silici.

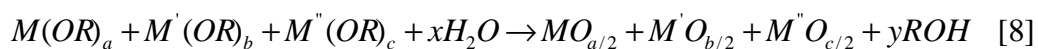
Hi ha també una sèrie de compostos coneguts com alcòxids dobles compostats per dos metalls diferents que presenten la següent fórmula general



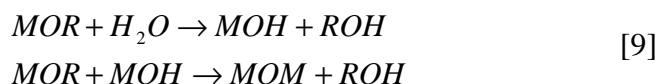
on M' i M'' són els diferents metalls, R és un grup alquil i x , y i z són nombres enters.

Aquests compostos són molt útils ja que retenen la relació estequiomètrica que hi ha entre els metalls un cop hidrolitzats.

El mètode més senzill de preparació és fer una dissolució dels alcòxids corresponents en un dissolvent orgànic adequat i fer-los reaccionar amb aigua per obtenir la barreja d'òxids corresponent. El procés pot ser descrit per la següent equació:



Realment, la reacció que té lloc és més complexa que una simple hidròlisi. Es tracta d'una primera hidròlisi de l'alcòxid del metall per donar l'hidròxid d'aquest, seguida d'una condensació de l'hidròxid format amb un dels alcòxids que encara no s'ha hidrolitzat per a donar lloc a unions del tipus $M - O - M$ coneguts com polímers metall-metal·loxà. Aquest procés es descriu a continuació:



Les variacions de les velocitats de reacció (especialment la de la primera hidròlisi) pot donar lloc a poca homogeneïtat en el producte final.

Quan la hidròlisi és ràpida, degut a la addició d'un excés d'aigua, es produeix un producte molt heterogeni. Una manera d'evitar aquest fenomen és realitzar la hidròlisi molt lentament. Existeixen dues estratègies, típiques, per aconseguir una hidròlisi lenta. En el primer cas, la barreja d'alcòxids s'ha de realitzar en el dissolvent orgànic adequat i després s'ha d'exposar tota de cop a la humitat atmosfèrica. L'altra manera consisteix en afegir, a la barreja d'alcòxids, alcohol absolut i, després, afegir-hi lentament un àcid o una base a mode de catalitzador. En qualsevol cas, el que es produeix inicialment és la formació de polímers solubles que desencadenen un augment progressiu de la viscositat i una possible gelificació. Aquest procés juntament amb l'evaporació del dissolvent pot trigar dies o fins hi tot setmanes (Figura 6).

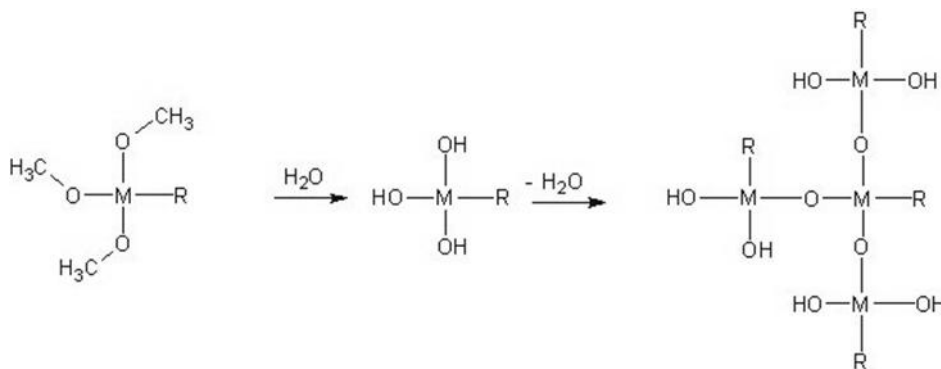


Figura 6 Esquema de la formació d'un gel a partir d'un alcòxid d'un metall M.²⁷

1.3.2. Mètode dels alcòxids i les sals

Per alguns metalls no és convenient utilitzar alcòxids a causa dels problemes preparatius o la inexistència de l'alcòxid del metall d'interès, per això és important disposar de precursors alternatius. Els alcòxids de metalls que són sòlids o no són

volàtils són difícils d'obtenir amb la puresa suficient. Les sals dels metalls són una bona alternativa als alcòxids ja que donen l'òxid per descomposició tèrmica o oxidativa i solen ser solubles en dissolvents orgànics. Les sals poden obtenir-se amb l'elevat grau de puresa necessari per realitzar aquest tipus de processos. Les sals orgàniques com per exemple els acetats, tartrats, formiats o citrats són molt utilitzades. D'altra banda l'única sal inorgànica viable en aquest tipus d'utilització és el nitrat ja que és l'anió més inestable tèrmicament i, per tant, el més fàcil d'eliminar un cop feta la reacció.

El mètode de sol-gel més estès utilitzant sals consisteix en fer una dissolució de tots els alcòxids, després afegir les sals dissoltes en etanol o, si no és possible, en l'aigua que és farà servir en la posterior hidròlisi. Tots els components són dispersats uniformement i després de la gelificació són "congelats" en una xarxa gel.

Aquesta estratègia s'utilitza per obtenir materials homogenis, a partir del alcòxids, dopats amb petites quantitats de metalls a partir de les sals.

Propietats dels materials obtinguts per sol-gel.

Homogeneïtat

Els mètodes utilitzats per les preparacions sol-gel són els causants de l'obtenció de materials molt homogenis. Si s'assumeix que una solució sol-gel típica, abans de la conversió, conté tots els components barrejats a nivell molecular i aquest nivell pot ser mantingut durant la conversió el producte hauria de ser molt homogeni.

Puresa

El grau de puresa depèn, naturalment, del grau de puresa dels productes de partida, i del grau de cura emprat en la conversió als òxids. Els alcòxids de metalls són bons

productes de partida ja que són fàcilment purificables per destil·lació degut al seu caràcter volàtil. Si no es disposa dels òxids corresponents, és possible obtenir comercialment moltes sals de metalls o òxids que poden ser convertits en aquestes amb graus molt elevats de puresa. L'ús d'aquests materials conjuntament amb material de laboratori escrupolosament net i en sales netes pot donar lloc a productes molt purs.

1.3.3. Deposició de capes

La fixació de TiO_2 és una molt bona estratègia per aconseguir materials recoberts de catalitzador amb una puresa molt elevada.

Els materials preparats per processos sol-gel es poden dividir en tres categories: vidres, fibres i recobriments. A continuació ens centrarem en la fabricació de recobriments en forma de capes.

1.3.3.1. Capes fines per processos sol-gel

Les capes fines produïdes per sol-gel solen ser de gran puresa, uniformes en grans àrees i poden cobrir formes complexes. Les capes solen ser d'una micra de gruix encara que se'n poden obtenir de fins uns centenars de nanòmetres, els equips necessaris per fer-les són barats, sobretot si els comparem amb els utilitzats en altres tècniques d'obtenció de recobriment que utilitzen buit. Els recobriments poden ser aplicats sobre gran quantitat de substrats tant metàl·lics, polimèrics com ceràmics. Aquestes capes se solen dipositar a temperatura ambient i seguidament se'ls sol aplicar un tractament tèrmic, d'aquesta manera es poden obtenir recobriments amorfs o cristal·lins. Hi ha diverses maneres d'obtenir capes per sol gel. A continuació es mostren dues de les més utilitzades el Dip Coating i el Spin Coating, Figura 7 i Figura 8.²⁵

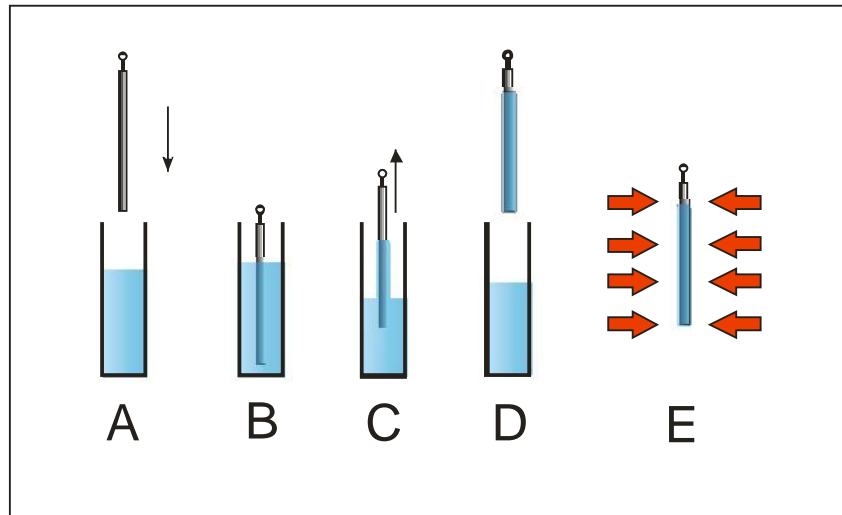


Figura 7 Esquema del procés de deposició d'un film utilitzant la tècnica de *Dip Coating*. Se submergeix el suport a recobrir dins el sol precursor A, B. Es treu a una velocitat controlada C, D i s'asseca tèrmicament E.²⁵

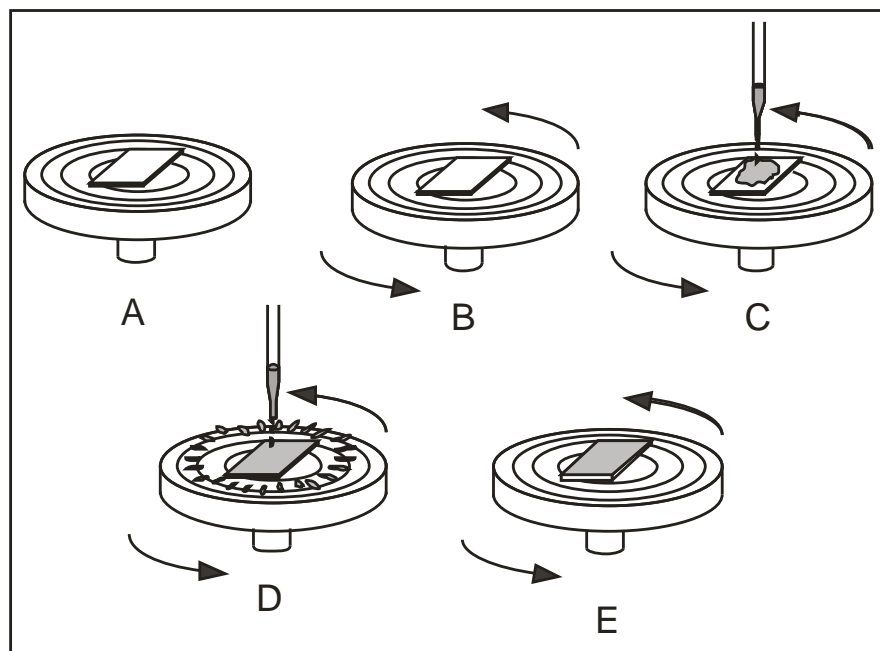


Figura 8 Esquema del procés de deposició d'un film utilitzant la tècnica de *Spin Coating*. Es fixa el suport a recobrir sobre el *spin coater* A, es fa girar B i s'hi afegeix 1 ml del sol C,D i es fa girar uns segons més per acabar d'assecar-lo E.²⁵

1.4. Reactors per a la destrucció de contaminants

Per tal d'aconseguir un sistema que representi una solució real per a la purificació d'efluents gasosos, es pot optar per la construcció d'un reactor per a la destrucció en continu de contaminants, que implementi les TAO descrites anteriorment.

Les dues tecnologies que presenten més potencial són per una banda la fotocatàlisi heterogènia i per l'altra la utilització de plasma de descàrregues elèctriques.

1.4.1. Reactor de fotocatàlisi heterogènia

Per a dissenyar i construir un foto-reactor adequat s'han de tenir en compte els aspectes que es descriuen en la Figura 9. Aquest procés, és un procés interdisciplinari en el que han de convergir els sistemes de reacció, la tecnologia de làmpades i l'enginyeria química. En el cas de no convergir les tres no s'obtidria un foto-reactor adequat.

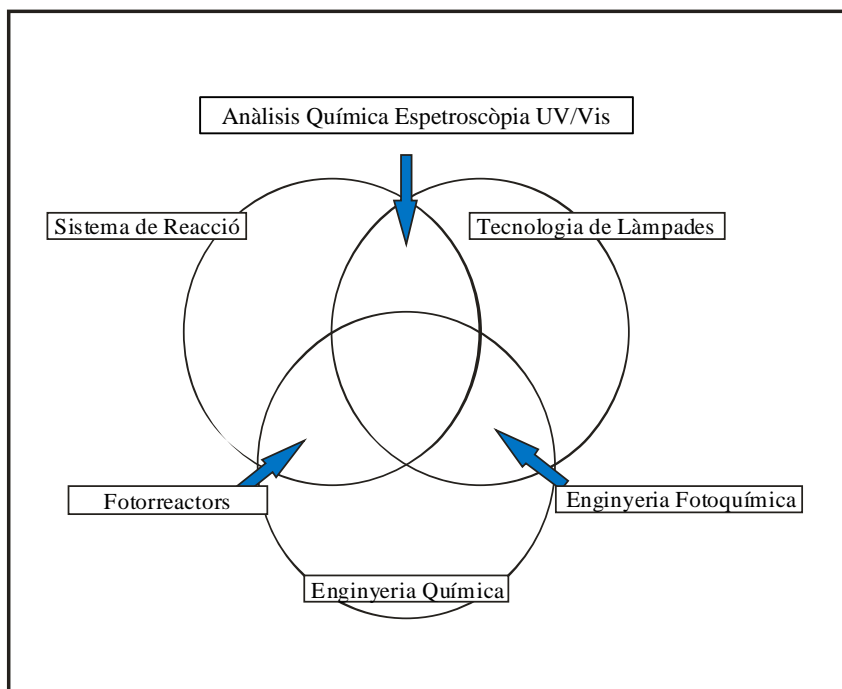


Figura 9 Diagrama d'influències sobre l'enginyeria fotoquímica.⁹

Tot i això, actualment molts dels dissenys de foto-reactors estan basats en un primer disseny preliminar que s'ha anat millorant amb el temps i l'experiència de funcionament.

En la literatura, hi ha descrits diferents dissenys de foto-reactors aplicables a la destrucció de contaminants en fase gas, cadascun d'ells presenta les seves limitacions.²⁸ Entre aquests s'hi troben tot un conjunt de reactors que utilitzen un llit fluïditzat de catalitzador.²⁹⁻³¹

1.4.1.1. Reactors de llit fluïditzat

El reactor de llit fluïditzat (FBR) sembla una bona solució a priori ja que compta amb excel·lents propietats de velocitat de transferència de massa i de calor, que porten a gradients tèrmics i de concentracions molt baixos. Això el converteix en un medi ideal per a la realització de processos químics. Això provoca que la temperatura i la composició del gas al llit siguin uniformes i, per tant, també serà uniforme la velocitat de les reaccions que s'hi produeixin.

Un gas fluïditzant proporciona propietats de gairebé fluid a les partícules. Els factors que s'han de controlar per tenir una bona fluïdització són la densitat i la mida de les partícules del llit, i la velocitat, densitat i viscositat dels gasos. Com més denses siguin les partícules més difícil serà la seva fluïdització. Si la velocitat del gas és massa baixa, les partícules cauran a l'entrada de gas i si és massa alta seran transportades fora del llit. Quan s'aconsegueix la fluïdització, el llit de partícules s'expandeix i actua com si fos un líquid i pren la forma del recipient que el conté. D'altra banda, el flux de gas durant la fluïdització és localment turbulent, afavorint elevades velocitats de transferència de calor i de massa.³²

Degut a les característiques exposades anteriorment l'ús més estès dels llits fluïditzats és en combustió de partícules i en assecat de sòlids. Dos exemples d'utilització de reactors de llit fluïditzat són el recobriment de partícules per la

tècnica CVD i el tractament de minerals, concretament la torrefacció de sulfurs metàl·lics.

1.4.1.1.1. Recobriment CVD de les partícules que formen el llit fluïditzat.

Com s'ha mencionat abans, la deposició química des de la fase vapor (CVD) es pot definir com la modificació de superfícies mitjançant reaccions gas-sòlid, és a dir, la transformació de reactius gasosos en material sòlid sobre la superfície.

Els precursors (reactius) en fase vapor estan en una cambra que conté les partícules que s'han de recobrir. Les reaccions químiques es produeixen generalment a la superfície, produint la deposició d'un film. Durant aquest procés es generen subproductes que són eliminats de la cambra de reacció juntament amb els precursors gasosos que no han reaccionat.

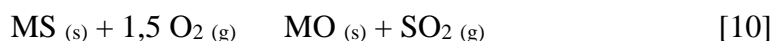
En la majoria dels casos la reacció de deposició és heterogènia (gas-sòlid) i té lloc a la superfície del substrat amb adsorció i desorció dels reactius i productes. Els reactors de CVD de llit fluïditzat han estat font de nombroses publicacions dins del grup d'investigació on s'ha realitzat el present treball.³³⁻³⁶

1.4.1.1.2. Torrefacció de minerals

La torrefacció és un procés metal·lúrgic que implica reaccions gas-sòlid a temperatures elevades amb l'objectiu d'obtenir l'òxid metàl·lic a partir del sulfur del mateix per després purificar-lo per obtenir el metall pur.³⁷

Les reaccions de torrefacció són reaccions gas-sòlid tèrmiques, que poden incloure oxidació, reducció, cloració, sulfatació, i pirohidròlisi. El mineral o el mineral concentrat es tracta amb aire a elevades temperatures. Durant la torrefacció, el sulfur

és convertit en òxid, i el sofre s'allibera com SO_2 . L'equació que defineix el procés és la següent:



Continuant amb la descripció de les alternatives possibles per a la construcció d'un foto-reactor, podem afirmar que encara que els llits fluïditzats presenten un gran potencial,³⁸ tenen una gran limitació quan es volen utilitzar per fer reaccions fotoquímiques. La llum necessària per aportar l'energia al sistema, no arriba a l'interior del llit fluïditzat ja que les partícules fluïditzades de fotocatalitzador més externes fan ombra a les més internes. Aquest efecte és el causant d'una disminució de l'eficàcia dels foto-reactors de llit fluïditzat Figura 10.

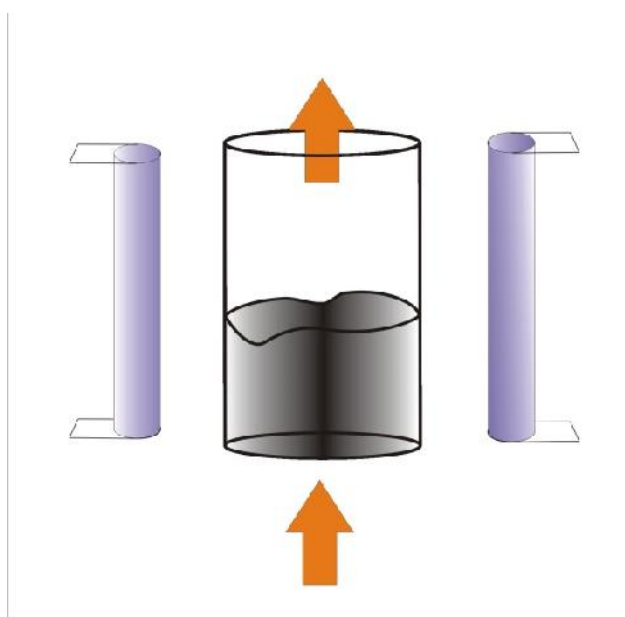


Figura 10 Esquema d'un reactor de llit fluïditzat, s'observa l'ombra en la zona central.

D'altra banda, existeixen també moltes configuracions de làmpades diferents.

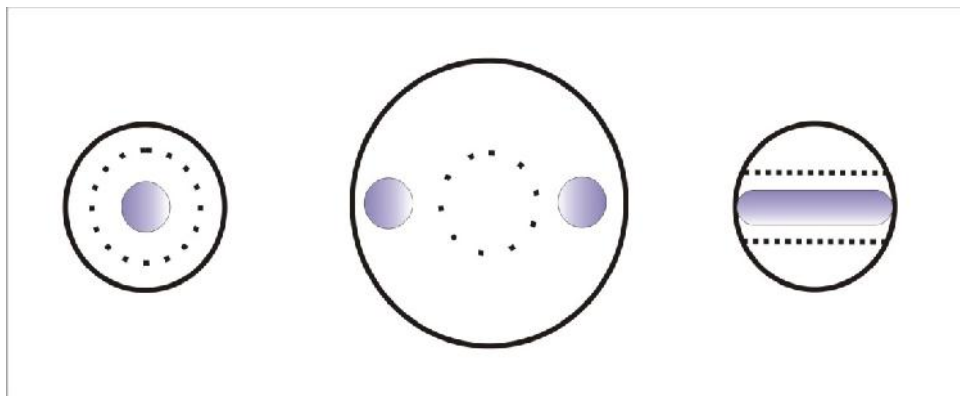


Figura 11 Esquemes de les diferents disposicions possibles de les làmpades en els foto-reactors. En línia contínua es representa la paret externa del reactor, en línia puntejada la paret transparent per dins de la qual circularà l'efluent a tractar i en violeta les làmpades.⁹

Un disseny alternatiu als anteriors seria, partint del disseny central de la Figura 11, augmentar el nombre de làmpades (Figura 12).

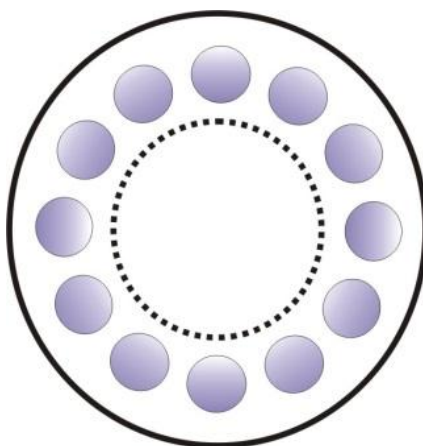


Figura 12 Esquema del disseny amb més làmpades.

Quan s'introdueix la llum en un procés químic clàssic, a banda dels paràmetres tinguts en compte en el disseny, s'han de tenir en compte algunes noves consideracions:

- S'ha d'aconseguir una excitació específica del fotocatalitzador.
- S'ha d'optimitzar l'absorció de llum, evitant pèrdues innecessàries per exemple per l'absorció de les parets del reactor.

- S'han de minimitzar també les pèrdues de radiació per reflexió o dispersió.
- Òptima oxigenació de l'efluent a tractar.
- Convergència de les geometries de les làmpades i del reactor, distància que els separa.
- Refredament eficient del sistema de làmpades.
- Assegurar que la llum arriba a tot el reactor.

1.4.2. Reactor de plasma de descàrregues elèctriques

Tal com s'ha comentat anteriorment, l'ús del plasma com a font d'energia per destruir contaminants és una estratègia molt atractiva com a alternativa als processos usats actualment.

El primer que s'ha de tenir en compte a l'hora de dissenyar un reactor de plasma és quin tipus de plasma és el més adequat. Si es fa servir un plasma tèrmic les reaccions són més ràpides i les quantitats de contaminant que es poden destruir per unitat de temps és elevada. Per altra banda, l'alta temperatura pot generar subproductes no desitjats més contaminants que els inicials. Si, en canvi, es fa servir un reactor de plasma fred, no hi ha formació de subproductes però en contrapartida els cabals de gas contaminat a destruir han de ser menors i a més els sistemes són més complexos degut a que es tracta de reactors que treballen al buit.³⁹

La solució a avaluar seria una que fos un compromís entre les dues tècniques i conjugues els seus avantatges. Per aconseguir això, una bona opció podria ser la introducció d'un llit fluïditzat entre els dos elèctrodes que generen un plasma de descàrregues elèctriques. Amb aquesta configuració, el camí que recorreria cada descàrrega seria diferent degut a que la geometria del interior de la cel·la de reacció aniria canviant contínuament amb el moviment del llit fluïditzat. A més, el propi corrent de gas contaminat seria capaç de refrigerar-lo. D'aquesta manera

s'aconseguirien descàrregues de plasma a pressió atmosfèrica mantenint una temperatura del sistema molt propera a la temperatura ambient.⁴⁰

El reactor aconsegueix posar en contacte una descàrrega elèctrica amb un contaminant gasós evitant en tot moment un augment excessiu de temperatura. D'aquesta manera s'evita la formació dels subproductes típics de les piròlisis i els plasmes tèrmics. Per aconseguir això, per una banda, l'arc elèctric és polsat i recorre cada vegada un camí diferent i per l'altra, pel fet d'estar format per un llit fluïditzat a través del qual passa un corrent de gas a temperatura ambient, el reactor està contínuament refrigerat.

El reactor anomenat "MultiArc-Fluidized Bed Reactor" MA-FBR està format per una cel·la situada entre dos elèctrodes on hi ha un llit fluïditzat de partícules ceràmiques inerts, fluïditzat amb una corrent de gas contaminat, a través del qual es fan saltar descàrregues elèctriques discontinues. D'aquesta manera s'estableix un règim en el que una "pluja" de descàrregues travessa el llit fluïditzat entrant en contacte amb el gas que el fluïdifica. Cada descàrrega elèctrica es produeix depenent del voltatge, de la distància que separa els elèctrodes i de la permitivitat dielèctrica del medi que els separa. Degut a la existència del llit fluïditzat, la permitivitat dielèctrica de la cel·la no és uniforme en el temps. Per això, tant la distància entre elèctrodes com la naturalesa de les partícules del llit i del gas que les fluïdifica, són paràmetres importants per al bon funcionament del reactor. En la Figura 13 es mostra un diagrama dels paràmetres que influeixen en el funcionament del MA-FBR.

Com es pot observar (Figura 13), la freqüència dels polsos també és un paràmetre important ja que el funcionament ideal és que cada cop que hi ha un pols, salti una nova descàrrega seguint un camí nou entre les partícules del llit. Si la freqüència és molt elevada cada descàrrega salta pel mateix camí arribant a l'extrem que només es forma un sol camí ionitzat entre els elèctrodes i per tant un sol arc continu en el temps.

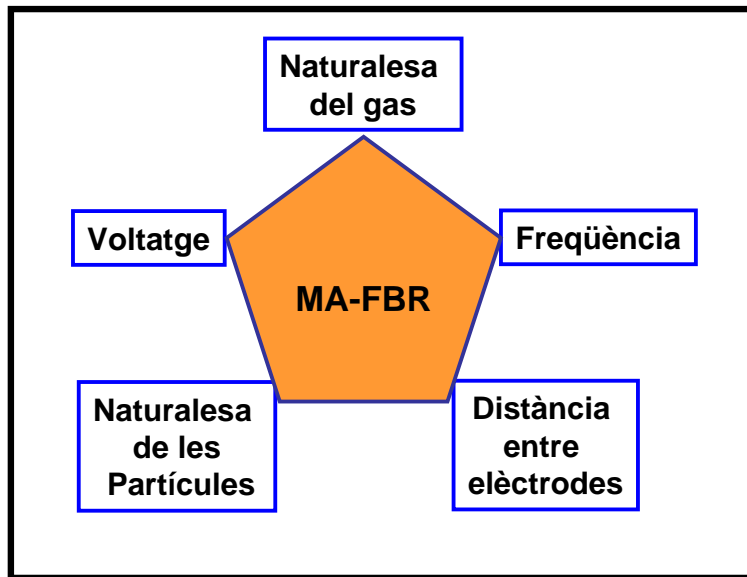


Figura 13 Diagrama dels paràmetres que influeixen el reactor MA-FBR.

2. Objectius

Després de tingudes en compte totes les consideracions descrites anteriorment, es poden definir els següents objectius per al present treball.

- Síntesi de partícules de TiO_2 amb activitat fotocatalítica i deposició de capes fotoactives de TiO_2 mitjançant la tècnica de sol-gel per a la destrucció de contaminants.
- Disseny i construcció d'un reactor de destrucció fotocatalítica de contaminants en continu implementant els catalitzadors obtinguts anteriorment. Avaluació front a contaminants model.
- Disseny i construcció d'un reactor de plasma de descàrregues elèctriques per a la destrucció de contaminants i avaluació front a contaminants model. Avaluació del reactor per a la realització de reaccions gas-sòlid: Deposició de recobriments sobre partícules i torrefacció de sulfurs metàl·lics.

3. Part experimental

3.1. Introducció

En aquesta secció es descriuen les metodiques seguides per sintetitzar fotocatalitzadors basats en TiO_2 , així com les tècniques analítiques utilitzades per a la seva caracterització fisicoquímica. Es descriu també la metodica utilitzada per avaluar l'activitat fotocatalítica que presenten per a la destrucció de contaminants.

Per altra banda es mostra la tècnica utilitzada per fixar aquests fotocatalitzadors sobre un substrat de tal forma que puguin ser utilitzats en un foto-reactor pel tractament en continu d'efluents gasosos contaminats.

Es descriu el procés seguit per dissenyar i construir un foto-reactor basat en fotocatalitzadors de TiO_2 destinat a la destrucció de contaminants en continu i l'estudi de la seva capacitat per a la destrucció de contaminants.

Finalment es descriu el disseny i la fabricació d'un reactor de llit fluiditzat i plasma de descàrregues elèctriques per a la destrucció de contaminants. Un cop vistes les possibilitats d'aquest tipus de reactor, s'ha avaluat també la seva capacitat per dur a terme reaccions gas-sòlid. Concretament, s'han realitzat processos CVD de recobriments de partícules i de torrefacció d'un sulfur metàl·lic.

3.2. Equips

A continuació es descriuen els equips utilitzats, més enllà dels d'ús habitual al laboratori:

3. Part Experimental

- Espectrofotòmetre

Els espectres d'absorció han estat mesurats amb un espectrofotòmetre de doble feix Varian Cary 4E periòdicament calibrat, amb una velocitat d'escombrat de 1 nm s^{-1} , monocromador 1200 línies/mm, fotomultiplicador R928PMT, resolució 0.05 nm rang de longitud d'ona: 175-900 nm.⁴¹

- Foto-reactors

Foto-reactor Luzchem LZC-ICH2; amb control de temperatura i agitador magnètic, 16 làmpades de mercuri de 8 W amb emissió entre 300 i 400 nm del tipus F8T5/BL-B. La potència es variable depenent del nombre de làmpades enceses.⁴²

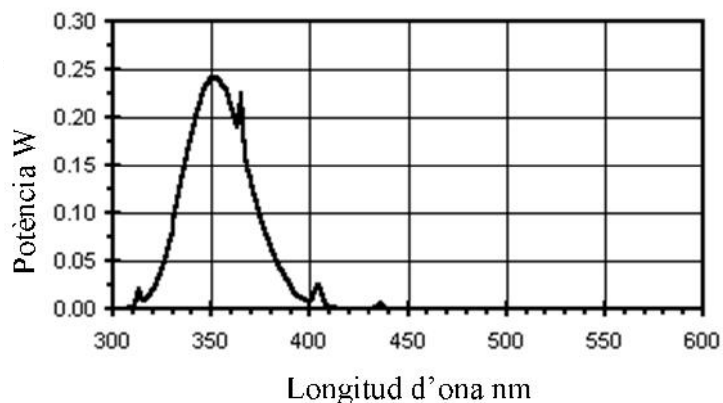


Figura 14 Espectre d'emissió bibliogràfic de les làmpades d'UV utilitzades en els dos foto-reactors.⁴³

- Espectròmetre de masses

Per a la detecció del gasos a la sortida del reactor s'ha utilitzat un espectròmetre de masses Hiden HPR20 HAL 300 amb font de ionització per impacte electrònic, analitzador del tipus quadrupol, detector del tipus multiplicador d'electrons i amb un rang de detecció fins 300 uma.⁴⁴

- Spin-Coater

Per a la deposició de les capes de TiO_2 s'ha utilitzat un *Spin Coater* Spi Supplies KW-4A, amb dues etapes de velocitat; la primera de 500-2,500 rpm, amb un temps de cicle de 2-18 segons. I la segona de 1,000-8,000 rpm i amb un cicle de 3-60 segons. L'equip du acoblat un sistema de buit per fixar els substrats a recobrir amb una capacitat d'evacuació de $1 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$.⁴⁵

3.3. Síntesi de partícules de catalitzador

Un dels objectius fonamentals del present treball és aconseguir un fotocatalitzador basat en TiO_2 amb les millors propietats fotocatalítiques possibles. És per això que s'han sintetitzat sis tipus diferents d'òxids de titani seguint tant metodiques extretes de la bibliografia com metodiques originals. A continuació es descriuen els diferents mètodes i les condicions d'obtenció dels diferents catalitzadors.

Catalitzador 1

S'hidrolitzen 0.02 mol (4.3 ml) de butòxid de titani en 100 ml d'aigua desionitzada. Un cop finalitzada la hidròlisi, el producte obtingut es filtra amb xeringa amb filtres de Nylon de $0.45\mu\text{m}$ i s'asseca a 100°C durant una hora. D'aquesta manera s'aconsegueix que tota l'aigua restant i el butanol format durant la hidròlisi del butòxid s'evaporin. Un cop sec se suspèn el TiO_2 en àcid sulfúric 1M fins que es dissol, i després es neutralitza amb NaOH 0.1 M gota a gota per tal d'aconseguir una reprecipitació lenta del TiO_2 . Es filtra amb filtres de Nylon de $0.45 \mu\text{m}$, es renta amb 300 ml d'aigua desionitzada, s'asseca a 100°C durant una hora i es calcina a la mufla a 450°C durant tres hores. Aquest tractament tèrmic final assegura la formació d'anatasa com a fase cristal·lina majoritària.

Catalitzador 2

S'hidrolitzen 0.02 mol (4.3 ml) de butòxid de titani en 500 ml d'aigua desionitzada sotmesa a ultrasons durant la hidròlisi per evitar el creixement excessiu de les partícules. Un cop formades, es filtren amb filtres de Nylon de 0.45 μm , s'assequen a 100 °C durant una hora i es calcinen a 450 °C en la mufla durant tres hores.

Catalitzador 3

Es pesen 2.2 g de TiO_2 obtinguts d'hidrolitzar 0.05 mol (10.75 ml) de butòxid de titani en 250 ml d'aigua desionitzada, se suspenen en H_2O_2 30 % agitant a temperatura ambient fins que es dissolen completament. Es forma una dissolució de color taronja degut a la formació del peroxocomplex de Ti^{IV} . Un cop dissolts es continua agitant durant cinquanta hores fins que el TiO_2 torna a precipitar. El producte obtingut es filtra amb filtres de Nylon de 0.45 μm , s'asseca a 100 °C durant una hora i es calcina a 450 °C a la mufla durant tres hores.²⁶

Catalitzador 4

Es dissolen 10 ml de butòxid de titani en 100 ml d'etanol absolut, s'afegeix 1 ml d'àcid nítric i 1 ml d'aigua desionitzada, s'agita durant cinc hores i s'hi fa passar un corrent d'aire fins que s'evaporen totalment les restes de etanol, àcid nítric i aigua. Un cop formades les partícules de TiO_2 s'assequen a 100 °C durant una hora i es calcinen a 450 °C durant tres hores.

Catalitzador 5

Es dissolen 10 ml de butòxid de titani en 100 ml d'etanol absolut, s'afegeix 1 ml d'àcid nítric i 1 ml d'aigua desionitzada. S'elimina completament, per evaporació, l'etanol present i seguidament es liofilitza en unes condicions de temperatura i

pressió de $-56\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $1.7 \cdot 10^{-1}$ mbar respectivament. El producte format, s'asseca a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durant una hora i es calcina a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ durant tres hores. Durant la calcinació s'observa el despreniment de vapors nitrosos deguts a la descomposició de restes d'àcid nítric presents en el sòlid.

Catalitzador 6

Es dissolen 10 ml de butòxid de titani en 100 ml d'etanol absolut, s'afegeix 1 ml d'àcid nítric i 1 ml d'aigua desionitzada. El sol que es forma s'asseca abocant-lo gota a gota sobre una superfície de vidre pyrex escalfada fins a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ amb una placa calefactora. Un cop hidrolitzat, el producte format, s'asseca a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durant una hora i es calcina a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ durant tres hores.

Catalitzador 7

En aquest cas el catalitzador 7 és el producte comercial de Degussa-Evonik P-25. A aquest se li han realitzat tots els assaigs igual que als altres catalitzadors per tal de caracteritzar-lo i poder comparar les seves propietats amb les del TiO_2 sintetitzats.

3.3.1. Caracterització física de les partícules sintetitzades

Per tal de poder caracteritzar els diferents fotocatalitzadors, s'han triat diverses tècniques que permetin quantificar les propietats que, a priori, s'espera que puguin afectar l'activitat catalítica que presentaran els diferents TiO_2 sintetitzats.

3.3.1.1. Difracció de raigs X

En la natura el TiO_2 pot presentar tres formes cristal·lines al·lotròpiques: l'anatasa, el rútil i la brookita, aquesta última en un percentatge molt petit. Encara que en la bibliografia hi ha descrits catalitzadors actius en forma de rútil i fins hi tot en forma

amorfa, en la majoria de treballs està descrit que la fase més activa catalíticament del TiO_2 és l'anatasa.¹⁶⁻¹⁹ En la Figura 15 es poden veure les estructures cristal·lines de les tres formes.

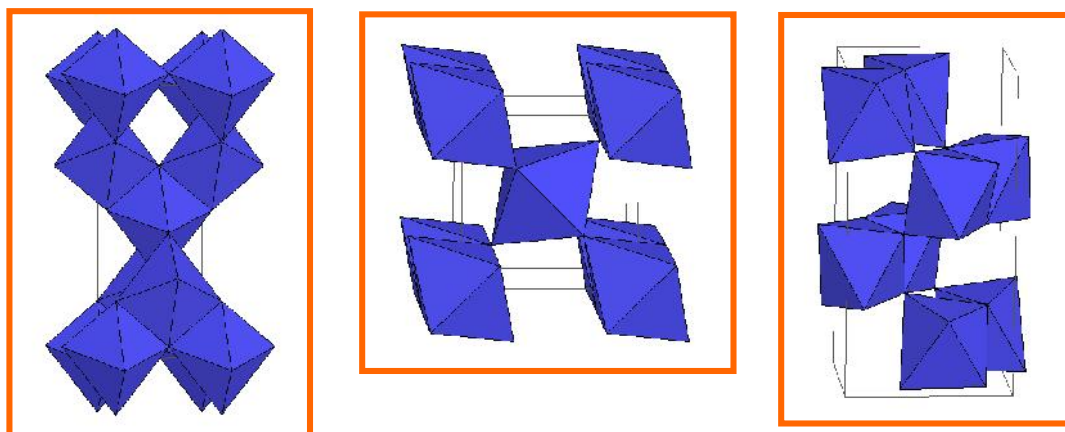


Figura 15 Estructures cristal·lines de les diferents formes al·lotròpiques del TiO_2 presents en la natura.⁴⁶

Per aquest motiu és molt important conèixer la fase cristal·lina que presenten els TiO_2 sintetitzats. La tècnica que ens permet conèixer-la és la difracció de raigs X. En els espectres de difracció de raigs X es representa el senyal en funció de l'angle 2θ i, a partir d'aquest angle, es pot saber la distància entre plans de difracció i conseqüentment la fase cristal·lina. Per tal de poder comparar, en els espectres s'han marcat també els angles de difracció que correspondrien a patrons de les diferents formes del TiO_2 .

3.3.1.2. Mida de partícula

El contacte entre la superfície del catalitzador i el compost contaminant és fonamental per tal d'aconseguir una bona eficàcia en el procés de destrucció fotocatalítica. Un paràmetre a tenir en compte és la mida de partícula, com més petita sigui la partícula, més gran és la superfície que té accessible el compost a destruir i per tant més gran l'eficàcia del catalitzador. Les mesures de mida de

partícula s'han realitzat, fora d'IQS, utilitzant la tècnica Dynamic Light Scattering (DLS). La tècnica consisteix en fer incidir un làser sobre la mostra i mesurar la intensitat de la llum dispersada. Aquesta intensitat depèn de la mida de partícula.

Al fer les mesures, per evitar aglomeracions de partícules, les suspensions de partícules s'han sotmès a ultrasons mitjançant una sonda incorporada a l'equip de mesura. En aplicar els ultrasons, les mesures de mida de partícula varien degut a la destrucció dels aglomerats presents inicialment. Per aquest motiu s'han realitzat mesures de mida de partícula en funció del temps d'aplicació dels ultrasons.

3.3.1.3. Superfície específica (isoterma de BET)

Relacionat amb l'apartat anterior, un paràmetre també important és la superfície específica, aquest paràmetre indica la superfície que presenta el catalitzador respecte a la seva massa ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$). La tècnica consisteix en sotmetre a diferents pressions parcials de nitrogen una quantitat coneguda de sòlid i registrar la disminució de pressió del sistema. D'aquesta manera s'obté la quantitat de molècules de nitrogen adsorbides en la superfície del sòlid. Coneixent el diàmetre de la molècula de nitrogen es pot obtenir la superfície accessible per unitat de massa de sòlid. Un cop obtinguts aquests valors de pressió i volum, es poden ajustar a les equacions de la isoterma de Brunauer, Emmet i Teller (BET).⁴⁷

3.3.1.4. Mida de porus

L'última consideració que s'ha tingut en compte respecte a la superfície del catalitzador, és la mida dels porus. A una molècula determinada amb una mida concreta li serà més fàcil entrar en porus de mida gran que en porus de mida petita. Una altra característica important és la forma que presenten aquest porus.

Els processos d'adsorció i de desorció presenten cinètiques diferents depenent de la mida i la forma dels porus. Això és degut a fenòmens de capil·laritat i de tensió

superficial. La quantitat desorbida a una pressió donada és inferior a la quantitat que s'havia adsorbit a aquella pressió. Aquests fenòmens es tradueixen en una histèresi entre la corba d'adsorció i la corba de desorció. D'aquestes diferències es poden obtenir valors de mida de porus. Es troba descrit que la forma que presenta la histèresi de les corbes, es pot associar a la forma del porus (Figura 16).⁴⁸

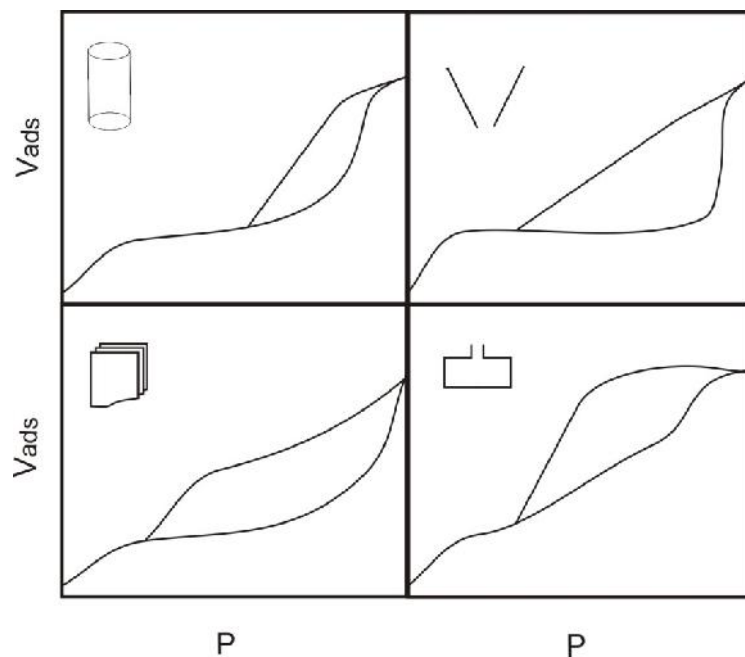


Figura 16 Classificació dels perfils d'histèresi en funció de la forma del porus. D'esquerra a dreta i de dalt a baix, tipus cilindre, tipus V, tipus plans apilats i tipus ampolla de tinta.⁴⁸

3.3.2. Activitat fotocatalítica de les partícules

Per tal d'avaluar l'activitat fotocatalítica dels diferents catalitzadors sintetitzats, s'ha realitzat un experiment per obtenir resultats de fotoactivitat comparant sempre amb el P-25 de Degussa-Evonik.

L'experiment consisteix en la destrucció fotocatalítica de clorofenol en dissolució aquosa. Per a la realització dels experiments s'han utilitzat 20 mg de catalitzador, una dissolució $6.0 \cdot 10^{-3}$ M de clorofenol, en un foto-reactor Luzchem LZC-ICH2 amb setze fluorescents de llum ultraviolada del tipus F8T5/BL-B que tenen un màxim de emissió a 365 nm (Figura 14), a 37 °C i amb agitació magnètica. Les

3. Part Experimental

mesures de concentració s'han realitzat per espectrofotometria de UV-Vis a una longitud d'ona de 280 nm ja que és el màxim d'absorbància del clorofenol com es pot veure en l'espectre obtingut al laboratori (Figura 17).

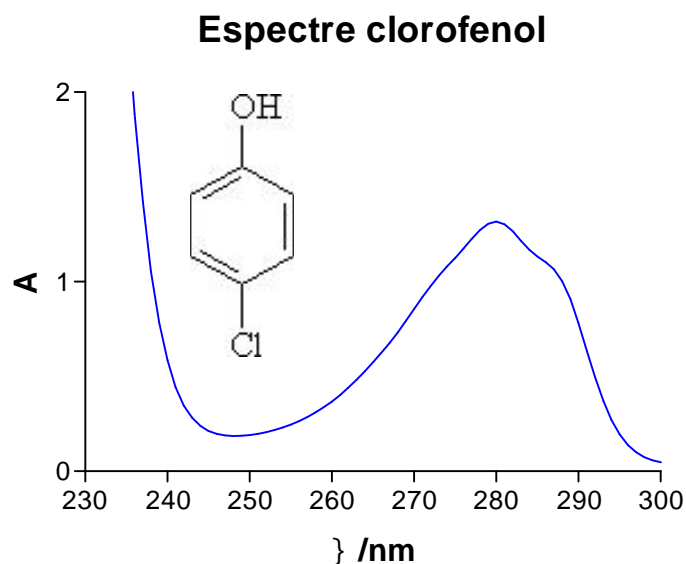


Figura 17 Espectre d'absorció UV-Vis del clorofenol.

S'han realitzat mesures a diferents temps per tal d'obtenir corbes on s'observi la disminució de la concentració del clorofenol en funció del temps. La presa de mostra s'ha realitzat a 0, 1, 2, 7, 17, 27, 37, 47 i 67 minuts després de l'inici de la irradiació.

L'experiment consisteix en posar 20 mg del catalitzador en estudi en un vial de pyrex de 50 ml i introduir 25 ml d'una dissolució de clorofenol $6.0 \cdot 10^{-3}$ M. A continuació s'encenen els fluorescents i s'hi introdueix el vial dins del reactor amb agitació magnètica. Un cop transcorregut el temps d'irradiació corresponent, es treu el vial del reactor i se n'extreu una alíquota de 3 ml, es filtra a través d'un filtre de $0,45 \mu\text{m}$ de diàmetre de porus i es registra l'espectre d'absorció d'UV-Vis entre 200 i 400 nm. Un cop registrat l'espectre es retorna la dissolució al vial i es continua el procés d'irradiació fins al temps següent. Un cop finalitzat el temps d'irradiació total, prenent els valor d'absorbància a 280 nm, es pot construir un gràfic

d'absorbància front temps. En aquest gràfic es pot observar com la concentració del clorofenol va disminuint en funció del temps d'irradiació.

Un cop realitzades les mesures per a tots els catalitzadors i obtinguts els gràfics corresponents, es pot observar la capacitat de destrucció que tenen tots els catalitzadors comparant la disminució de la concentració de clorofenol després de l'assaig de destrucció fotocatalítica.

3.4. Deposició de films de TiO₂

Per millorar el contacte entre el catalitzador, la mostra a tractar i la llum, s'ha optat per fixar el TiO₂ en forma de capes sobre substrats inerts.

En el present treball, inicialment s'ha optat per sintetitzar TiO₂ dipositat directament sobre dos substrats, vidre pyrex i acer AISI316.

Per a la deposició de films de TiO₂ s'ha preparat un sol de TiO₂ a partir de butòxid de Ti(IV) i etanol²⁵ i s'ha dipositat per la tècnica de *spin coating* sobre acer AISI316 i sobre plaques de pyrex.

El sol es prepara barrejant, en un matràs de fons rodó, 100 ml d'etanol absolut, 10 ml de butòxid de Ti^{IV}, 1 ml d'àcid nítric i 1 ml d'aigua desionitzada. A continuació s'agita durant 2 hores a temperatura ambient.

El procés de deposició es realitza seguint l'esquema proposat en la Figura 8. Es fixa el suport a recobrir sobre el *spin coater*, es fa girar a una velocitat controlada i s'hi afegeix 1 ml del sol que conté el precursor. Seguidament es fa girar 15 segons més, a una velocitat superior, per acabar d'assecar-lo.

Un cop recobert s'asseca a la estufa a 100 °C i es calcina a la mufla a 450 °C. Finalitzat el tractament tèrmic s'obté el substrat amb una capa de TiO₂ a la seva superfície.

3.4.1. Caracterització física del films dipositats

Per a la caracterització del films s'han triat diferents assaigs que permetin assegurar unes bones propietats tant de funcionament fotocatalític com de comportament físic front a agressions produïdes pel corrent a tractar.

3.4.1.1. Adherència

Per tal de evitar que el TiO₂ dipositat sobre el substrat es desprengui al fer circular a través seu un flux de gas contaminat, és molt important que la capa tingui una bona adherència. Una mesura d'adherència es pot obtenir realitzant l'assaig proposat en la norma ASTM D 3359-90. Aquest assaig consisteix en fer una sèrie de marques en forma de quadricula sobre el substrat recobert utilitzant una eina amb tall (*cutter*) tal i com es mostra en la Figura 18.

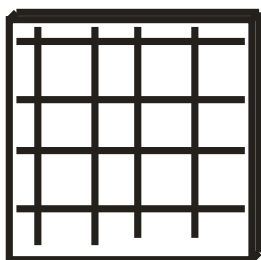


Figura 18 Esquema d'un substrat de acer AISI316 recobert, després de fer-li les marques descrites en l'assaig.

Un cop realitzades les marques, s'enganxa una tira de cinta adhesiva sobre la superfície i seguidament es retira, depenent de com quedin les marques realitzades anteriorment, s'estableix l'escala d'adherència que es presenta a continuació. (Figura 19)

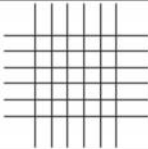
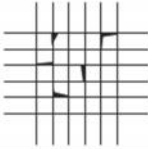
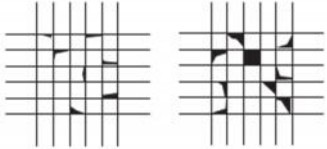
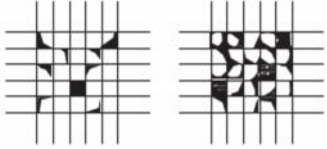

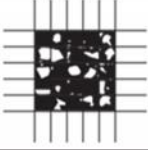
Classificació per àrea eliminada	Superfície de l'àrea ratllada on s'ha produït descamació.
5B — 0% cap	
4B — Menys de 5%	
3B — 5% a 15%	
2B — 15% a 35%	
1B — 35% a 65%	
0B — més de 65%	

Figura 19 Escala de valors d'adherència en funció del resultat del test.

3.4.1.2. Composició del film dipositat

El film de TiO_2 prové d'un sol complex en el que hi ha Ti, O, C, NO_3^- . En hidrolitzar-lo i aplicar-li el tractament tèrmic, es podrien formar espècies diferents al TiO_2 com podrien ser carburs, nitrats o òxids amb altres estequiometries.

La tècnica utilitzada per a conèixer la composició exacta de la capa formada és la espectroscòpia fotoelectrònica de raigs X (XPS). El més interessant d'aquesta tècnica és la possibilitat de mesurar les variacions de les energies d'enllaç en funció de l'entorn dels àtoms. D'aquesta manera es pot conèixer si el Ti està enllaçat a un

C a un O o a un N i amb quina estequiometria es troba. Aquest assaigs s'han realitzat als Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona.

3.4.1.3. Transmittància de llum

Donat que el fenomen de fotocàlisi es fonamenta en la interacció entre un catalitzador i la llum, és fonamental conèixer quin comportament presenta el film de TiO₂ sintetitzat front a la radiació UV-Vis.

Per tal de saber quin marge d'absorció de llum presenten els films sintetitzats, s'han realitzat espectres d'absorció d'UV-Vis de 250 a 800 nm, tant del substrat com del substrat recobert. D'aquesta manera, per diferència dels espectres obtinguts anteriorment, es pot obtenir l'espectre d'absorció de la capa de TiO₂ dipositada.

3.4.2. Activitat fotocatalítica del TiO₂ dipositat

El paràmetre més important a tenir en compte és l'activitat fotocatalítica del film. Per tal de poder avaluar-la, un cop recobertes, les plaques de pyrex es disposen verticalment sobre una altra placa de pyrex tal com es mostra en la Figura 20.

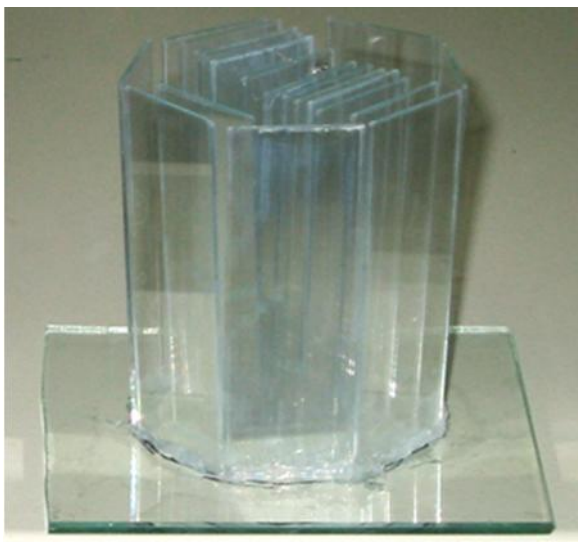


Figura 20 Fotografia de les plaques de pyrex recobertes un cop fixades verticalment per a l'avaluació de la seva activitat catalítica front al blau de metilè.

La fixació entre les plaques de pyrex s'ha de realitzar amb un adhesiu del tipus silicona ja que si s'utilitza un adhesiu de tipus orgànic, podria descompondre's per la pròpia acció del catalitzador.

A continuació se submergeix en 200 ml d'una dissolució de blau de metilè de 1.5 mg l^{-1} de concentració. Seguidament s'introdueix en el foto-reactor i es comença el procés d'irradiació. Un cop transcorregut un temps d'irradiació donat, es para el reactor, s'extreu una alíquota de 3 ml i es registra l'espectre de UV-Vis des de 400 fins a 800 nm. Un cop registrat l'espectre, es torna la dissolució al vas de precipitats i es continua la irradiació fins al temps següent. Un cop finalitzades totes les mesures, si es representa el gràfic de l'absorbància a 665 nm front al temps, es pot obtenir un espectre de destrucció de blau de metilè en funció del temps d'irradiació. S'utilitza la longitud 665 nm perquè, com es pot veure en la Figura 21 és el màxim d'absorció d'aquesta substància en el visible.

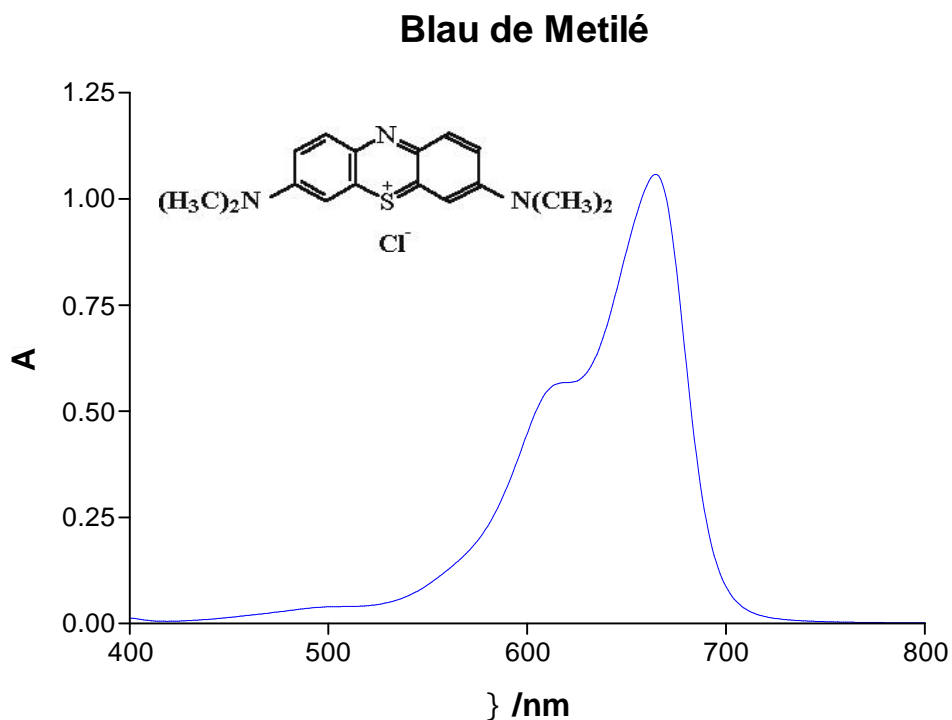


Figura 21 Espectre d'absorció, obtingut al laboratori, en el visible del blau de metilè.

3.5. Deposició conjunta de partícules i films de TiO_2

Una estratègia que es pot seguir per augmentar l'activitat fotocatalítica dels films de TiO_2 es realitzar la fixació de partícules de TiO_2 , amb activitat fotocatalítica provada, sobre el substrat. En la bibliografia hi ha descrites diverses metodologies per a la fixació de partícules.^{17,49,50} En algunes utilitzen polímers com a agent aglutinant, però el gran inconvenient que presenten aquests polímers és que acaben essent degradats per les pròpies partícules que fixen. En el present treball, s'ha utilitzat el film descrit en l'aparat anterior com unió entre partícules i entre partícules i substrat. D'aquesta manera s'obté un film compost per partícules de TiO_2 unides entre sí amb TiO_2 sintetitzat in situ, com es mostra en la Figura 22.

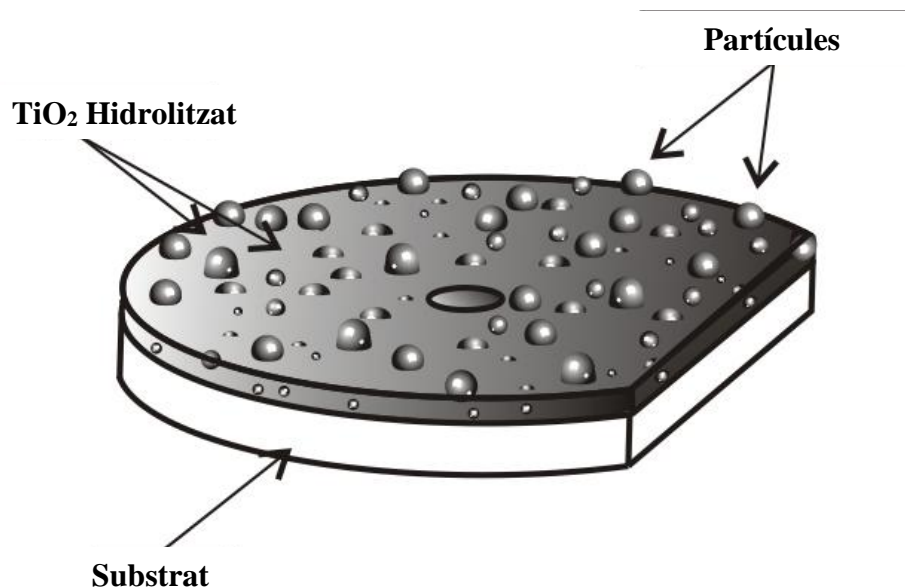


Figura 22 Esquema d'un substrat recobert amb un film compost de partícules unides amb TiO₂ sintetitzat in situ.

El TiO₂ que uneix les partícules no presenta activitat fotocatalítica mesurable, però tampoc es veu afectat pels radicals $OH \cdot$ formats en irradiar el film compost.

La fixació de les partícules s'ha dut a terme mitjançant la mateixa mètode descrita en l'apartat anterior (*spin coating*) però en aquest cas s'han afegit 3.5 g de TiO₂ al sol abans de realitzar el recobriment de tal manera que el sol precursor del film passa a ser una dispersió de partícules de TiO₂.

3.5.1. Activitat fotocatalítica dels films amb partícules

Donat que la part activa del sistema de destrucció fotocatalítica en continu estarà formada per films amb partícules fixades amb el mètode descrit anteriorment, és primordial provar l'activitat del recobriment abans de construir el reactor actiu del reactor.

La mètode per avaluar la fotoactivitat del recobriment amb partícules fixades, és exactament la mateixa que la utilitzada en l'apartat 3.4.2 per a avaluar la del film sense partícules.

3.6. Disseny i construcció d'un foto-reactor de llum ultraviolada

Per tal d'aconseguir un sistema de destrucció en continu, fa falta un foto-reactor que disposi d'una entrada i una sortida de tal manera que es pugui fer entrar un corrent de gas contaminat i pugui sortir un corrent de gas net. El foto-reactor Luzchem LZC-ICH2 permet només realitzar experiments en batch i, per tant, s'optà per dissenyar i construir un foto-reactor nou que permetés fer aquest tipus d'experiments.

El nou foto-reactor permet un cabal de gas contaminat a través d'una zona il·luminada amb llum ultraviolada on s'hi instal·la un receptacle pel fotocatalitzador. És en aquest receptacle on es produeix la reacció de destrucció fotocatalítica del contaminant. Seguidament el gas surt, net, cap a un espectròmetre de masses on es fa un seguiment del les masses corresponents tant de les espècies destruïdes com de les espècies formades.

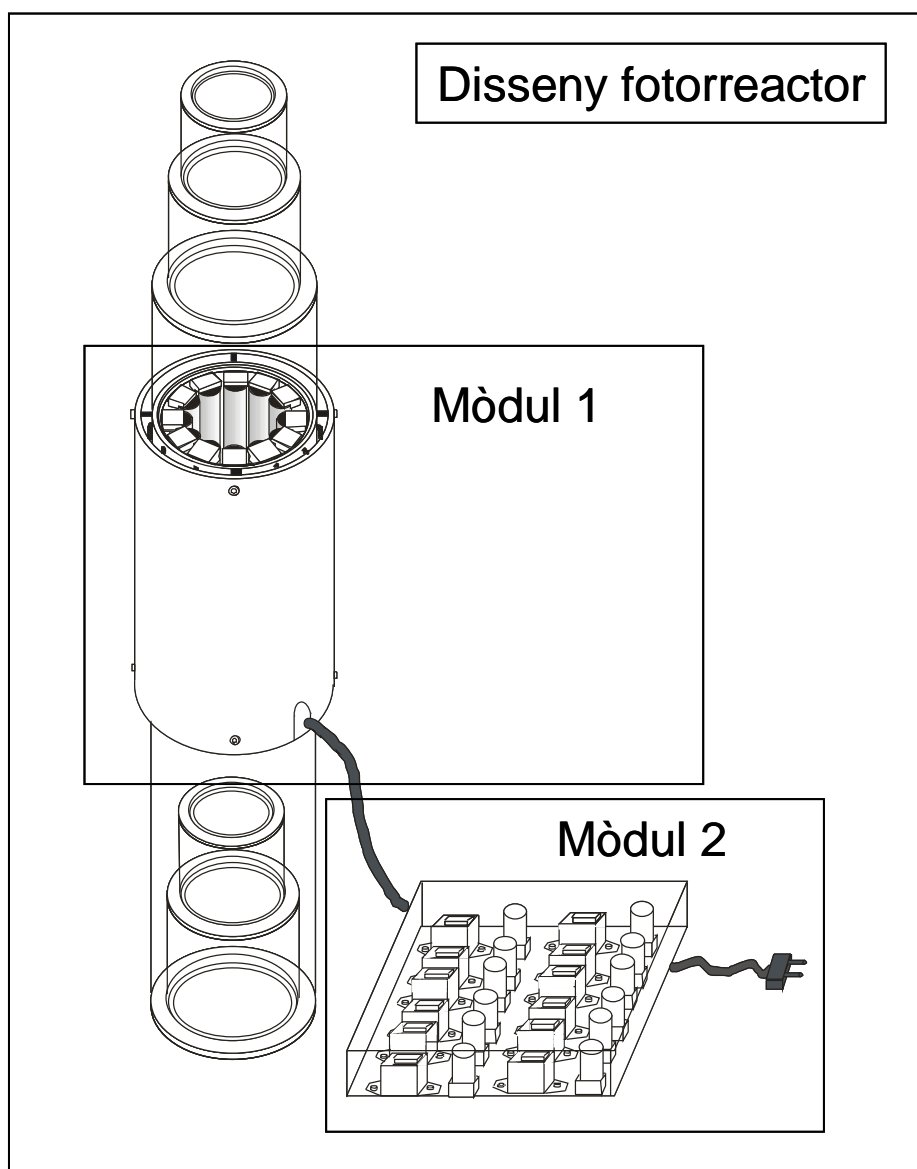


Figura 23 Primer disseny del foto-reactor de destrucció en continu.

Com es pot observar en l'esquema anterior, s'ha proposat un disseny en dos mòduls. El mòdul 1 consta de dos cilindres d'alumini concèntrics, en el més intern hi ha setze fluorescents de llum ultraviolada del tipus F4T5/BL-B que s'han disposat de forma radial de tal manera que envolten un espai cilíndric, en el centre, que és el que queda il·luminat. En aquest espai és on se situa el receptacle del fotocatalitzador. Entre els dos cilindres, per evitar el sobreescalfament de la zona més interna del reactor, hi ha situats dos ventiladors que generen un corrent d'aire a través dels fluorescents. En un mòdul a part (mòdul 2) s'han instal·lat tots els components

elèctrics així com els quatre interruptors d'accionament dels fluorescents. Aquests permeten encendre'ls de quatre en quatre i d'aquesta manera es pot controlar la potència d'irradiació que rep el catalitzador. En aquest mòdul s'hi troba també l'interruptor general d'alimentació de tot l'equip.

La zona on hi ha situat el catalitzador és un cilindre de pyrex. Aquest cilindre disposa, en la part inferior, d'una entrada de gas de 25 mm de diàmetre a la qual s'hi pot connectar una unió metàl·lica que permet la connexió del cilindre a un sistema d'alimentació de gasos. En la part superior, disposa d'una entrada de 80 mm per on es pot introduir el catalitzador en diverses conformacions. En aquesta entrada hi ha una tapa que serveix per transformar els 80 mm en 25 mm de diàmetre de tal manera que queda igual que la part inferior (Figura 24).

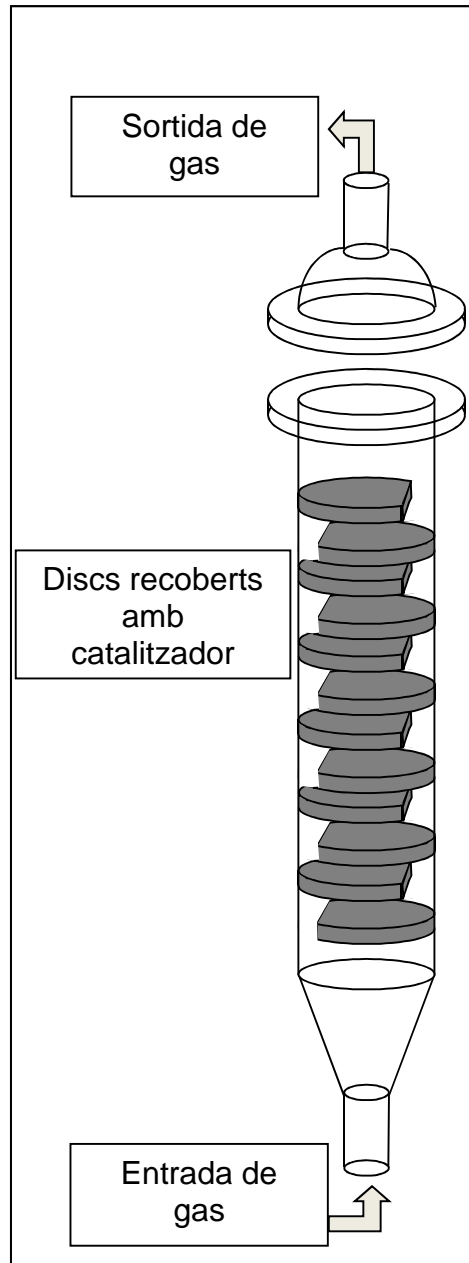


Figura 24 Esquema del cilindre de pyrex que s'allotja a l'interior del foto-reactor i que conté els discs d'acer amb les partícules fixades.

El catalitzador es disposarà dins del cilindre de pyrex descrit anteriorment. La configuració provada consisteix en 25 discs d'acer AISI316 amb una separació entre ells de 5 mm. Els discs tenen una banda tallada per tal de facilitar el pas de gas a través del cilindre. S'ha triat acer ja que presenta millors propietats mecàniques que el vidre. A la Figura 25 es pot observar un esquema dels discs utilitzats.



Figura 25 Esquema d'un disc d'acer tallat de tal forma que permet el pas de gas per un dels seus costats.

En aquests discs s'hi han fixat partícules de TiO_2 seguint la metodologia descrita en l'apartat 3.5. Col·locant els discos tal i com es mostra en la Figura 24, s'aconsegueix que el gas contaminat circuli en zig-zag a través dels discos i estigui en contacte amb el catalitzador alhora que s'irradia amb llum UV. S'ha triat aquesta configuració ja que, encara que la quantitat de catalitzador no és gaire gran, permet que la llum arribi a tota la superfície dels discos. Un inconvenient que presenta a priori aquesta configuració, és que el feix de llum UV incideix paral·lelament als discos, quan l'ideal en aquests casos, seria que hi incidís perpendicularment sobre el catalitzador.

3.7. Activitat fotocatalítica del sistema en continu

Per tal d'avaluar el funcionament del sistema complet s'ha mesurat l'activitat fotocatalítica, entesa com la capacitat real de destrucció d'un contaminant present en un corrent de gas.

S'ha dissenyat un experiment per provar el funcionament del sistema. A la Figura 29 es pot observar un esquema del muntatge experimental, que consisteix en fer circular un corrent d'He a través d'acetaldehid i un corrent d' O_2 a través d' H_2O de tal manera que s'arrossegui tant l'acetaldehid com l' H_2O i els faci passar per dins del reactor. D'aquesta manera s'introdueixen en el sistema tant l'espècie a destruir (acetaldehid) com les espècies necessàries per al correcte funcionament del fotocatalitzador (O_2 i H_2O). Els gasos que surten del reactor s'analitzen en continu amb un espectròmetre de masses; d'aquesta manera es poden observar el canvis en funció del temps de la concentració de totes les espècies presents en els sistema.

L'experiment es pot resumir en tres etapes. Inicialment es fa passar un corrent de gas saturat d'H₂O format per 60 ml·min⁻¹ d'He, 40 ml·min⁻¹ d'O₂, i 60 mg·min⁻¹ d'acetaldehid pel reactor sense il·luminar. És necessari esperar un cert temps per tal que els senyals s'estabilitzin en el espectròmetre de masses. Un cop estables, s'encenen els setze fluorescents. Aquesta és l'etapa en què es produeix el procés de destrucció fotocatalítica. Finalment s'apaguen novament els fluorescents per observar la recuperació, altre cop, dels valors dels senyals inicials. S'han seguit les masses corresponents a l'acetaldehid (29 m/z) i al diòxid de carboni (44 m/z). Com es pot observar en la Figura 27 l'acetaldehid presenta un senyal a 44 m/z. Així, el comportament del senyal corresponent a la massa 44 està governat per dues components, per una banda augmentarà degut a la formació de diòxid de carboni però per l'altra disminuirà degut a la desaparició de l'acetaldehid.

L'acetaldehid és un contaminant molt habitual en l'aire degut a que pot provenir de fonts molt comunes com són: la combustió incompleta en estufes de llenya i carbó, els incendis, el torrat del cafè, el fum del tabac, els motors de combustió interna i la incineració d'escombraries en general. A més, té certs efectes nocius per la salut com poden ser canvis en les mucoses nasal i de la tràquea, retard en el desenvolupament, anèmia i hipertròfia dels ronyons.

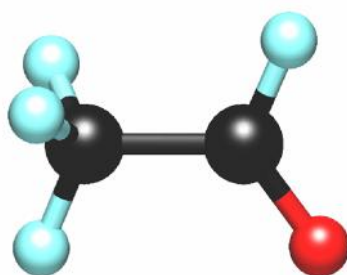


Figura 26. Model molecular de l'acetaldehid (hidrogen en blau, carboni en negre i oxigen en vermell).⁵¹

Per aquests motius, per la senzillesa de la molècula i per presentar enllaços del tipus $C - C$, $C - H$ i $C = O$, Figura 26, és un compost molt utilitzat com a model de contaminant orgànic en fase gas.

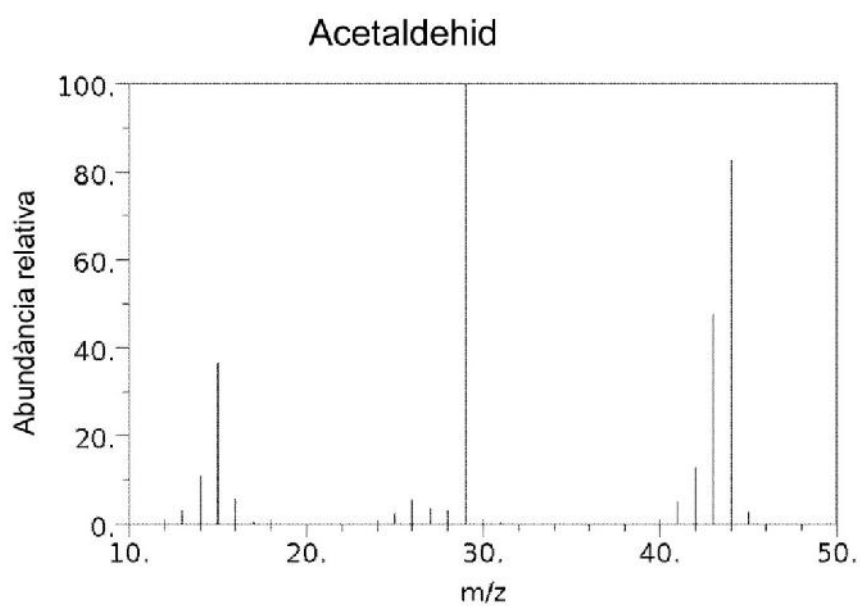


Figura 27 Espectre de masses de l'acetaldehid.⁵¹

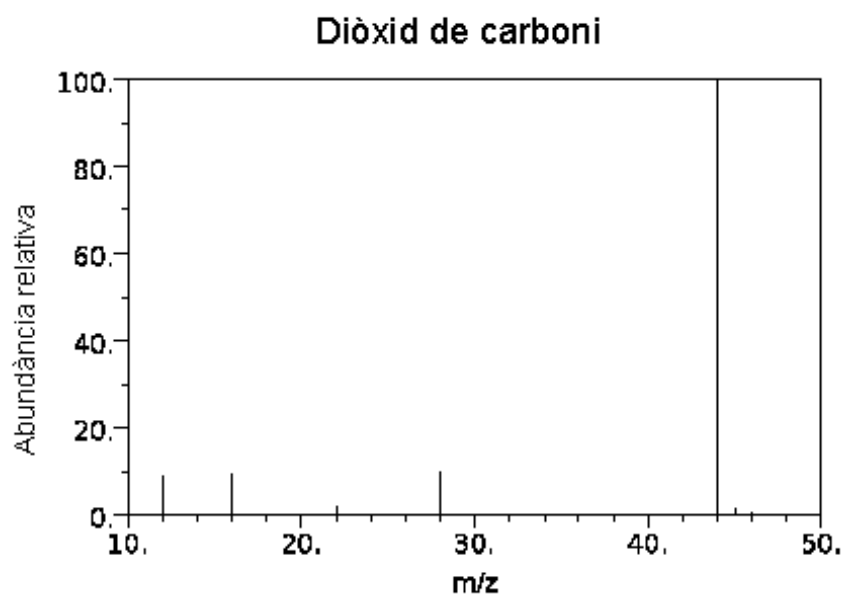


Figura 28 Espectre de masses del diòxid de carboni.⁵¹

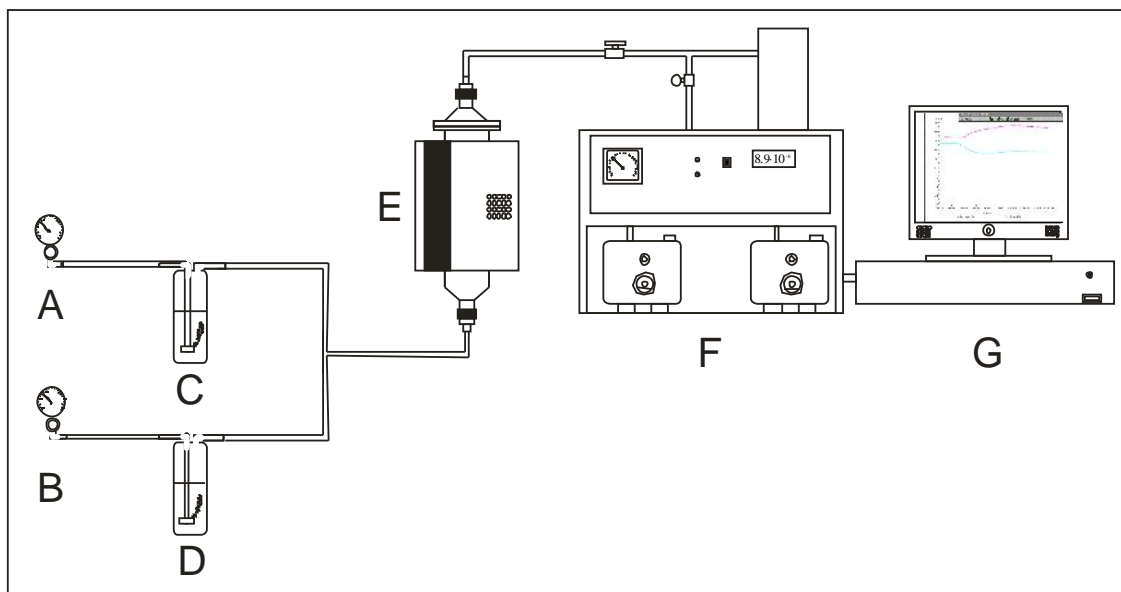


Figura 29 Esquema del muntatge experimental proposat per a avaluar el funcionament del reactor. A. Entrada d'He, B. Entrada d'O₂, C. Bombollejador per a la introducció de l'acetaldehid, D. Bombollejador per a la introducció d'H₂O, E foto-reactor amb el catalitzador a l'interior, F espectròmetre de masses, G. Sistema d'adquisició de dades.

3.8. Disseny i construcció d'un reactor de llit fluiditzat acoblat a un generador de plasma de descàrregues elèctriques per a la destrucció de contaminants

3.8.1. Descripció del reactor

3.8.1.1. Llit fluiditzat

El llit fluiditzat esta format per una cel·la de 15 mm de diàmetre i d'alçada variable de 30 a 70 mm (Figura 30, 2) en la que tant en la part superior com en l'inferior hi ha uns elements filtrants amb una llum inferior a la mida de partícula de les partícules que formen el llit (Figura 30, 1 i 4), de tal manera que les partícules queden confinades dins de la cel·la de reacció permetent el pas de gas a través d'ells. Les parets de la cel·la (Figura 30, 2) estan fetes d'un material aïllant transparent (quars, metacrilat...); l'única limitació del material de la cel·la es la temperatura de treball, que ha de ser sempre inferior a la temperatura de fusió/descomposició del material de la cel·la de reacció. Per tal que el polsos elèctrics entrin dins de la cel·la de reacció, els elements filtrants estan fets d'un metall conductor (acer, coure...).

Les unions entre la cel·la i els elèctrodes són també d'un material aïllant, típicament polimèric (PTFE) o ceràmic (MACOR) en aquest cas la limitació és la mateixa que en les parets de la cel·la. (Figura 30, 6).

En la Figura 30 es pot observar un esquema de la secció transversal del disseny del reactor MA-FBR.

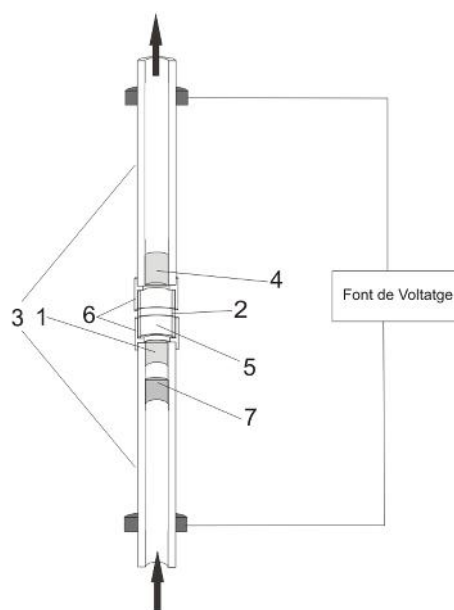


Figura 30. Esquema del reactor MA-FBR.

3.8.1.2. Elèctrodes

Es tracta de dos conductors metàl·lics en forma de cilindre capaços de transportar l'electricitat des de la font d'alimentació fins als extrems del llit fluiditzat (Figura 30, 3). Per dins dels elèctrodes circulen tant els gasos de fluidificació com els gasos contaminats o reactius. Dins l'elèctrode inferior hi ha una zona d'homogeneïtzació de la mescla de gasos formada de llana de quars (Figura 30, 7).

La geometria dels elèctrodes és un paràmetre important per aconseguir una bona distribució de les descàrregues per tot el llit de partícules. Després de provar diverses configuracions s'ha decidit utilitzar una geometria plana en l'elèctrode inferior i un elèctrode en forma cònica en la part superior tal com es mostra en la Figura 31. Aquesta disposició permet que hi hagi una distància òptima entre els elèctrodes i alhora permet que el llit s'expandeixi en la seva totalitat. Amb aquesta geometria, quan el reactor assoleix el règim de treball adequat, les descàrregues formen un "paraigua" que neix a l'apex del con que forma el elèctrode superior i acaba al elèctrode inferior travessant el llit de partícules.

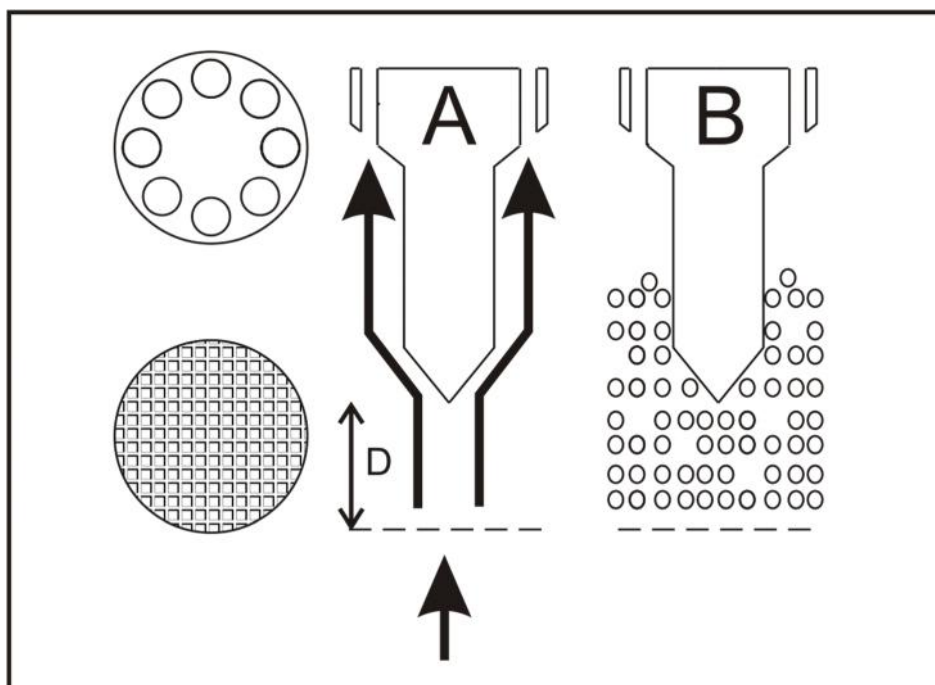


Figura 31 A vistes laterals i superiors dels elèctrodes. B esquema del llit fluiditzat al voltat dels elèctrodes.

3.8.1.3. Font d'alimentació

Es tracta d'una font de corrent polsat que proporciona al sistema polsos amb una diferència de potencial de 0 V a 40 kV i amb una freqüència des de 0 Hz a 1.5 kHz. L'esquema elèctric de la font de corrent es mostra en la Figura 32.

3. Part Experimental

Per generar les descàrregues s'ha utilitzat una font d'alimentació, construïda a mida pel projecte, que genera un corrent polsat de -20 a 20 kV amb una freqüència de 0 a 1.5 kHz.

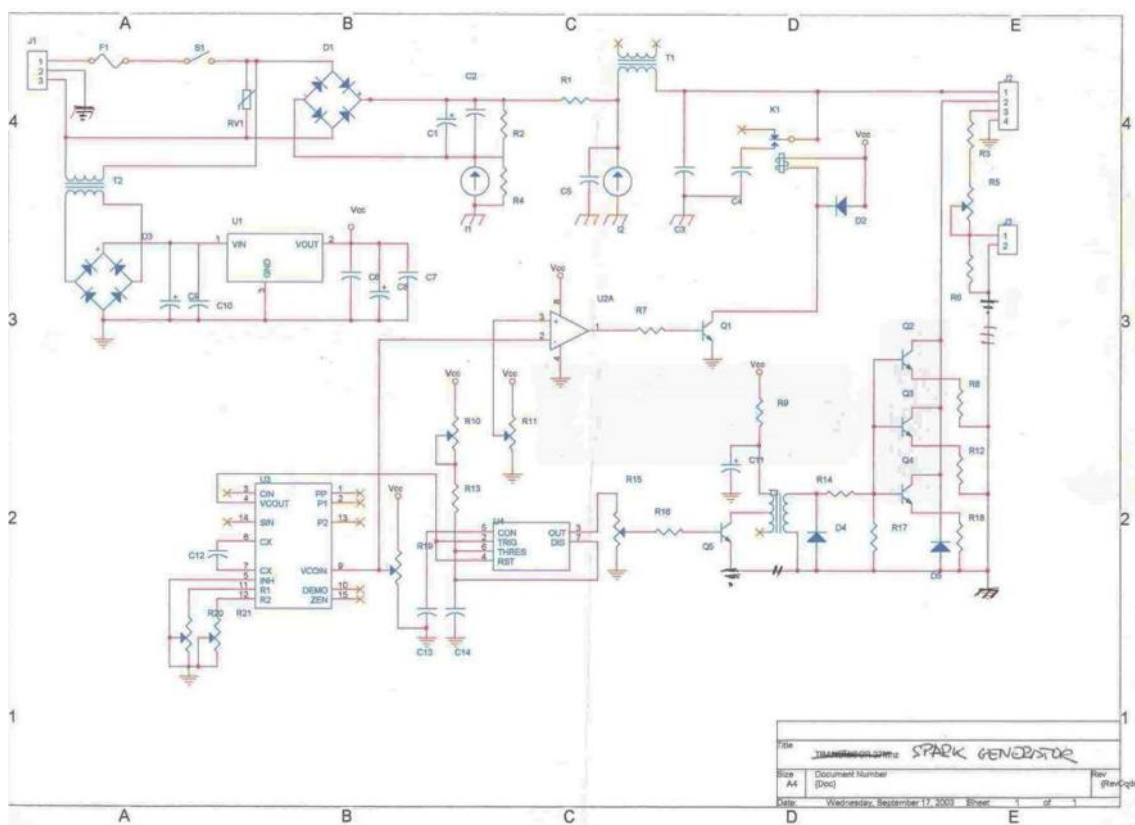


Figura 32 Esquema elèctric de la font d'alimentació del reactor MA-FBR.

3.8.2. Disseny i validació d'un mètode qualitatiu de detecció del contaminants i dels subproductes formats

Per tal d'avaluar la idoneïtat del MA-FBR per a la destrucció de contaminants gasosos és imprescindible dissenyar un mètode que sigui capaç de detectar les espècies químiques formades durant la reacció.

Els subproductes formats en la destrucció tèrmica de compostos clorats estan descrits en la bibliografia.⁵² Per aquesta raó, per tal de validar el mètode de detecció del contaminants i dels subproductes generats en la seva destrucció s'ha dissenyat

un sistema per destruir tèrmicament un compost clorat patró (Figura 33). S'ha triat el cloroform com a compost clorat model.

Per poder detectar tots els productes formats en els processos de destrucció de contaminants s'han empleat dues tècniques:

- Espectrometria de masses acoblada a la sortida gasosa del reactor.
- Cromatografia de gasos d'alta resolució acoblada a espectrometria de masses.

L'espectrometria de masses acoblada a la sortida del reactor permet, en mode "scan", el monitoratge en continu de tots gasos que en surten, ja siguin restes dels que hi han entrat com els que s'hi han format com a productes de la destrucció del contaminat.

Un cop finalitzada la reacció, la cromatografia de gasos permet analitzar els productes no gasosos formats que queden dins de la cel·la de reacció impregnant el llit de partícules. Aquesta anàlisi es realitza seguint el següent protocol:

1. Extracció dels residus.

Es realitza una extracció sòlid-líquid dels residus que queden impregnant les partícules del llit amb 25 ml del dissolvent adequat (hexà o cloroform).

2. Concentració de l'extracte fins a 2 ml.

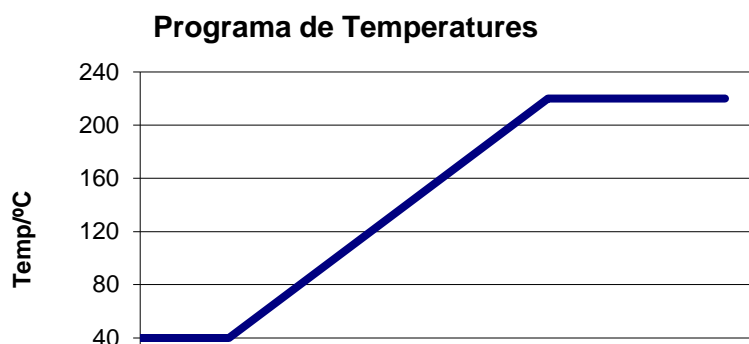
Es concentra l'extracte amb un corrent de nitrogen a temperatura ambient dins de la campana d'extracció fins a 2 ml de volum final.

3. Anàlisi cromatogràfica

S'analitza la mostra seguint el mètode que es resumeix en la Taula 1

Taula 1 Condicions cromatogràfiques.

Columna	tr-wax, 30m x 0.25mm x 0.25um, temp. max.260/280°C, USP G16,	
Splitter	20	
Temperatura	40 °C	5 min
	40-220 °C	10 °C/min
Temperatura de l'injector	220 °C	10 min
	250 °C	
Detector	Espectròmetre de masses	
Font	Impacte electrònic a 70 eV Quadrapol	



En la Figura 29 es mostra un esquema del muntatge experimental utilitzat per fer aquesta prova. El sistema consta d'una entrada de gasos a través de tres cabalímetres massics que permeten realitzar mesclades de gasos amb les proporcions adients. A més, un dels corrents de gas bombolleja a través de cloroform (Figura 33, E) que es manté en un bany criostàtic a 0 °C. El cloroform té una pressió de vapor de 60 mmHg a aquesta temperatura. Això fa que el corrent de gas que passa a través seu quedi saturat. L'altre bombollejador s'utilitza en els casos en que es vulgui introduir en el sistema un altre vapor com podria ser el d'aigua (Figura 33. D). D'aquesta manera s'aconsegueix controlar perfectament tant la quantitat de reactiu que entra en el reactor com la proporció de gasos que formen l'atmosfera on es farà la reacció. (Figura 33 A a D)

3. Part Experimental

El reactor consta d'un tub de quars que es troba dins d'un forn tubular amb temperatura controlada per on es fa circular el gas que conté el cloroform i on es produeix la descomposició tèrmica. (Figura 33 E i F)

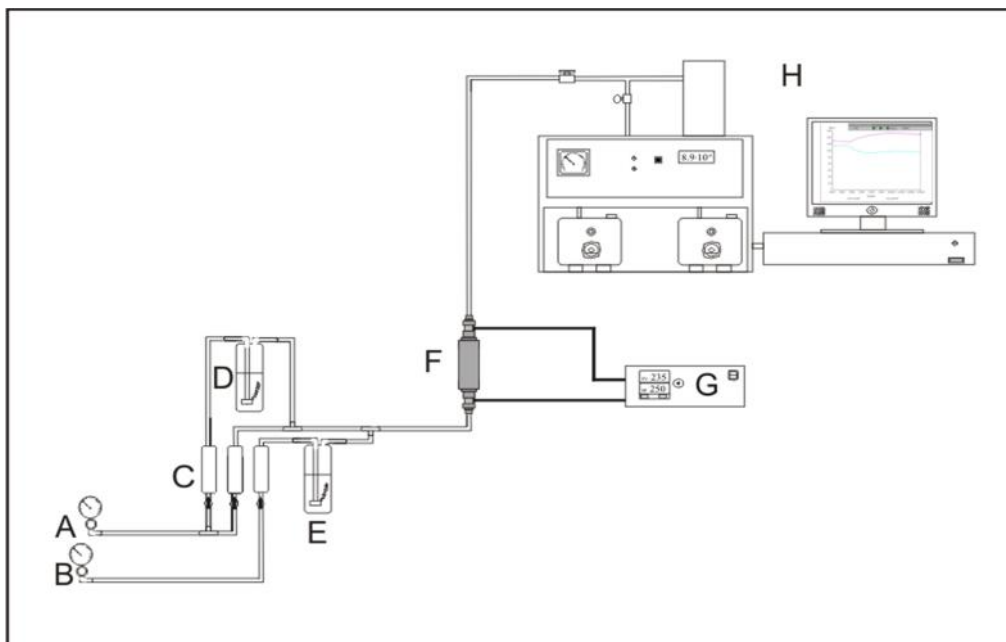


Figura 33 Esquema del muntatge experimental per a la destrucció tèrmica del cloroform. A i B sortides de gasos. C cabalímetres massics controlats per ordinador. D i E bombollejadors d'aigua i de cloroform. F reactor de destrucció tèrmica. G controlador de temperatura. H espectròmetre de masses.

Per tal de conèixer el grau de destrucció a cada temperatura, de destrucció del cloroform en atmosfera inert s'han realitzat destruccions de cloroform a diferents temperatures des de 500 °C fins a 1017 °C.

Així mateix, s'han realitzat destruccions tèrmiques utilitzant una rampa de temperatura a diferents atmosferes (concentració de gasos presents dins el reactor) per tal d'observar les cinètiques de destrucció així com la influència de l'atmosfera de reacció tant en la temperatura de destrucció com en els subproductes formats.

Els experiments que s'han dut a terme són els següents:

1. Temperatura constant a 500 °C, 630 °C, 913 °C i 1017 °C en atmosfera d'He (Taula 2)
2. Rampa de temperatura des de 80 °C fins 1050 °C en diferents atmosferes (Taula 3)

3.8.2.1. Destrucció tèrmica a temperatura constant

Les destruccions tèrmiques a temperatura constant s'han realitzat seguint el següent protocol:

1. S'escalfa el reactor de quars fent circular els gasos que contenen el cloroform per un bypass analitzant-los en continu utilitzant l'espectròmetre de masses.
2. Un cop assolida la temperatura de treball i estabilitzats els senyals de les masses corresponents a les espècies a estudiar, es tanca el bypass i es fa passar el corrent de gas per dins del reactor de quars.
3. Un cop realitzat el procés de destrucció es torna a obrir el bypass per comprovar que es recuperen els senyals inicials i no hi ha hagut cap deriva del senyal de base.

Tant el seguiment de la reacció com l'anàlisi del productes formats s'ha realitzat seguint el procediment descrit en 3.8.2.

Taula 2. Condicions experimentals en el mode de temperatura constant.

Experiment	Temp (°C)	% CHCl ₃	% H ₂ O	% O ₂	Cabal total (ml/min)
H	500	10,7	-	-	240
I	630	10,7	-	-	240
J	913	10,7	-	-	240
K	1017	10,7	-	-	240

3.8.2.2. Destrució tèrmica amb rampa de temperatures

S'han realitzat experiments variant les concentracions de gasos en l'efluent a tractar. D'aquesta manera es pretén estudiar el paper que tenen tant l'oxigen com el vapor d'aigua en aquest tipus de reaccions. En la Taula 3 es resumeixen les condicions de cada experiment; cabal total d'efluent a tractar, cabal d'He que bombolleja a través del CHCl₃, cabal d'O₂, cabal d'He que bombolleja a través del H₂O i el percentatges de cadascun dels compostos presents en l'efluent a tractar.

Taula 3 Condicions experimentals en el mode de rampa de temperatura.

Experiment	Cabal total (ml/min)	He en CHCl ₃ (ml/min)	O ₂ (ml/min)	He en H ₂ O (ml/min)	% CHCl ₃	% O ₂	% H ₂ O
A	240	80	-	-	10,7	-	-
B	240	80	-	60	10,7	-	0,8
C	240	80	-	80	10,7	-	1,1
D	240	80	-	40	10,7	-	0,5
E	240	80	50	-	10,7	20,8	-
F	240	80	14	-	10,7	5,8	-
G	240	80	50	40	10,7	20,8	0,5

Les destruccions tèrmiques amb rampa de temperatura s'han realitzat seguint el següent protocol:

1. Es fan circular els gasos que contenen el cloroform en la atmosfera a estudiar per dins del reactor de quars analitzant-los en continu utilitzant l'espectròmetre de masses.

2. Un cop estabilitzats els senyals de les masses corresponents a les espècies a estudiar, s'inicia una rampa de temperatura per escalfar el reactor des de 400 °C fins a 1050 °C a 10 °C min⁻¹.

Tant el seguiment de la reacció com l'anàlisi del productes formats s'ha realitzat seguint el procediment descrit en 3.8.2.

3.8.3. Avaluació de la capacitat del MA-FBR per destruir contaminants tipus: contaminants clorats

Igual que en el cas de la destrucció fotocatalítica, per realitzar la prova de funcionament del reactor MA-FBR per a la destrucció de contaminants s'ha triat un compost químic model. En aquest cas ha estat el cloroform.

Per avaluar la destrucció del cloroform s'ha fet servir el muntatge experimental que es pot veure en la Figura 34. El muntatge és molt similar a l'utilitzat en la destrucció tèrmica però substituint el reactor de quars, el forn i el seu controlador de temperatura, pel reactor de llit fluiditzat MA-FBR i el seu generador de polsos de corrent corresponent.

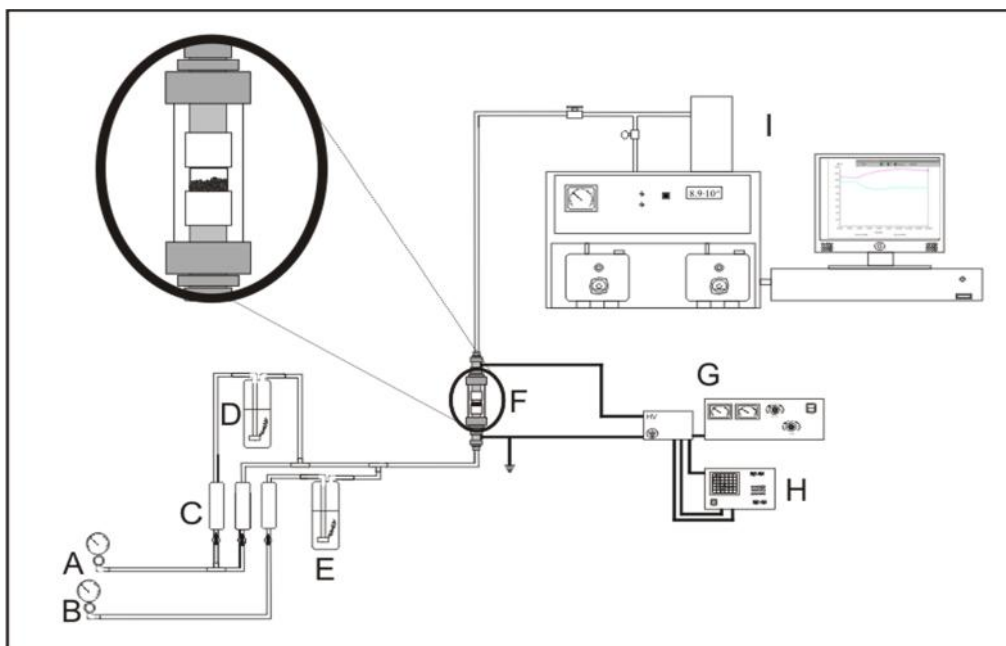


Figura 34 Esquema del muntatge experimental per a la destrucció del cloroform amb el MA FBR. A i B sortides de gasos. C cabalímetres massics controlats per ordinador. D i E bombollejadors de cloroform i d'aigua. F reactor de destrucció tèrmica. G generador de polsos elèctrics. H Oscil·loscopi de control. I espectròmetre de masses.

S'han realitzat destruccions en diferents condicions. Per una banda s'ha estudiat la influència de la freqüència dels polsos i per l'altra el voltatge. Els experiments s'han realitzar utilitzant un llit de partícules de Al_2O_3 tamisades entre 60 i 50 micres. Les condicions de les dues sèries d'experiments en veuen resumides en la Taula 4 i la Taula 5.

Un cop definides les condicions de voltatge i freqüència òptimes, s'ha realitzat una destrucció en l'atmosfera més desfavorable de les que s'ha avaluat en l'apartat anterior. És a dir, la que produeix més quantitat de subproductes (Taula 6).

Taula 4 Condicions experimentals de la sèrie d'experiments destinada a avaluar la influència de la freqüència dels polsos.

Experiment	v/Hz	% CHCl_3	% H_2O	% O_2	Cabal total (ml/min)
H	500	10,7	-	-	240
I	1000	10,7	-	-	240
J	1500	10,7	-	-	240

Taula 5 Condicions experimentals de la sèrie d'experiments destinada a avaluar la influència de la concentració d'O₂ i de vapor d'H₂O en la cel·la de reacció.

Experiment	voltatge/V	% CHCl ₃	% H ₂ O	% O ₂	Cabal total (ml/min)
K	10.000	10,7	-	-	240
L	20.000	10,7	-	-	240
M	40.000	10,7	-	-	240

Taula 6 Condicions de destrucció que generen més subproductes.

Experiment	Cabal total (ml/min)	He en CHCl ₃ (ml/min)	O ₂ (ml/min)	He en H ₂ O (ml/min)	% CHCl ₃	% O ₂	% H ₂ O
G	240	80	50	40	10,7	20,8	0,5

3.8.4. Avaluació del reactor per a la realització de reaccions gas-sòlid

El sistema MA-FBR es postula com una bona alternativa per a la realització de reaccions químiques gas-sòlid. Per aquest motiu s'han triat dos tipus de processos químics gas-sòlid i s'ha avaluat la idoneïtat del MA-FBR per a la seva realització.

D'una banda s'ha realitzat la torrefacció d'un sulfur metàl·lic, procés molt utilitzat a la indústria per obtenir òxids de metalls a partir del sulfur metàl·lic del mateix. En aquest cas s'ha triat la torrefacció del MoS₂ que reacciona amb l'oxigen present en el reactor per formar MoO₃.

D'altra banda s'ha realitzat el recobriment ceràmic de partícules. En aquest cas s'ha recobert NaCl amb SiO₂ i amb Al₂O₃. En aquest procés un precursor orgànic en fase vapor es descompon i diposita una capa ceràmica sobre el substrat de NaCl que queda recobert.

3.8.4.1. **Avaluació del reactor: Torrefacció de MoS₂**

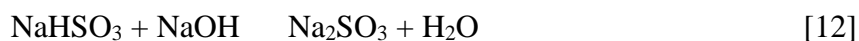
Per l'avaluació del MA-FBR per a la realització de reaccions químiques gas-sòlid, s'ha fet servir el muntatge experimental descrit en la Figura 34.

S'ha triat la torrefacció de MoS₂ degut a la gran importància que presenta el MoO₃ com lubricant sòlid. Per altra banda, a partir del MoO₃ s'obté el Mo que s'utilitza com additiu en acers d'altres prestacions i en la fabricació de aliatges i ceràmiques especials.³⁷



S'introdueix en el reactor 20 g de MoS₂ (Molibdenita natural de Canadà) mòlt i tamisat a través d'un tamís de 80 micres i es fluidifiquen a temperatura ambient amb una barreja de N₂ / O₂ (8:2).

S'aplica als extrems del reactor una diferència de potencial de 40 kV amb freqüència de 1270 Hz durant un temps de 10 min. Els gasos produïts es neutralitzen bombollejant en una dissolució de NaOH.



3.8.4.2. **Caracterització del material de partida i del producte obtingut**

El MoS₂ és un sòlid negre mentre que el MoO₃ cristal·litza en forma de cristalls en forma d'agulla de color blanc. Degut a aquesta diferència d'aspecte, els productes de partida i els obtinguts després de la reacció, s'han caracteritzat mitjançant microscòpia òptica. Posteriorment, s'han confirmat utilitzant difracció de raigs X.

3.8.5. Avaluació del reactor: recobriment de partícules de NaCl amb SiO₂ i Al₂O₃

Per tal d'avaluar l'ús del MA-FBR en la deposició de recobriments sobre materials particulats s'ha optat per recobrir clorur de sodi NaCl amb SiO₂ a partir de tetraetilortosilicat (TEOS) i amb Al₂O₃ a partir de acetil acetonat d'alumini (Al(acac)₃) Figura 35.

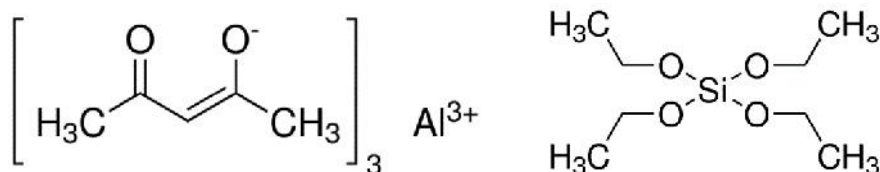


Figura 35 Estructures del acetil acetonat d'Alumini i del tetraetilortosilicat.

3.8.5.1. Obtenció de NaCl com a substrat a recobrir

Tant la mida com la forma dels cristalls de NaCl són paràmetres fonamentals, per una banda, per a la correcta fluidificació i per l'altra per la caracterització dels recobriments depositats. La deposició s'ha realitzat sobre dos tipus de NaCl: NaCl comercial (S9888 Sigma-Sigma Aldrich, sodium chloride, ACS reagent, 99.0 %) y NaCl cristal·litzat al laboratori. Per realitzar la cristal·lització es barregen 20 ml d'una dissolució d'àcid cítric en etanol 1,02 mol·l⁻¹ i 10 ml d'una dissolució en la que s'han dissolt 450 g de NaCl en un litre d'aigua desionitzada ⁵³. En el primer cas la mida ha estat controlada tamisant el NaCl i conservant la fracció entre 50 i 60 micres. En l'altre cas, després de 30 minuts de cristal·lització la mida dels cristalls obtinguts ha estat de 50 micres.

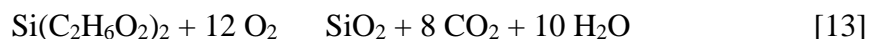
La caracterització del NaCl utilitzat com a punt de partida s'ha realitzat mitjançant microscòpia electrònica d'escombrat.

3.8.5.2. Deposició de SiO₂

En el cas de la deposició de SiO₂ s'ha utilitzat el muntatge experimental descrit en la Figura 34. En aquest cas tant el bombollejador pel que circula el N₂ com les línies que transporten el N₂ saturat de TEOS, s'han mantingut calefactats a 60 °C durant tot l'experiment per aconseguir un transport eficient del TEOS des del bombollejador fins a la cel·la de reacció i evitar condensacions de TEOS.

S'introdueix en el reactor 24 g de NaCl, bé comercial o sintetitzat amb una mida de 50 micres. Es fluïdifica amb una barreja de N₂ saturat amb TEOS i O₂ (1: 1). Per saturar el corrent de nitrogen, aquest s'ha fet bombollejar a través de TEOS a 60 °C. Els tubs de transport del TEOS fins a la cel·la de reacció s'han calefactat a 30 °C per evitar condensacions. No és necessari calefactar els tubs a més temperatura ja que en aquest punt el TEOS està diluït en els gasos de fluïdificació i 30 °C és suficient per evitar que condensi.

S'aplica als extrems del reactor una diferència de potencial de 40 kV amb freqüència de 1630 Hz durant un temps de 7 min. En aquest cas no es necessari neutralitzar els gasos produïts, ja que no es produeixen gasos tòxics. Les condicions de la reacció són les que permeten una major aportació d'energia al llit fluïditzat mantenint un règim estable, tant de fluïdificació com de formació de descàrregues dinàmica.

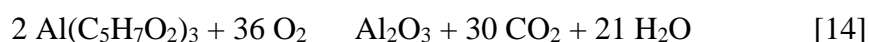


3.8.5.3. Deposició de Al₂O₃

S'introdueix en el reactor 24 g de NaCl sintetitzat amb una mida de 50 micres. Es fluïdifica amb una barreja de N₂ saturat amb Al(acac)₃ i O₂ (1: 1). Donat que el

$\text{Al}(\text{acac})_3$ és un sòlid, s'ha substituït el bombollejador del sistema descrit en la Figura 34 per una cel·la de sublimació calefactada a 80 °C (temperatura per sota del punt d'inflamabilitat 118 °C), a través de la qual s'ha fet circular el N_2 per transportar el $\text{Al}(\text{acac})_3$ fins a la cel·la de de reacció. Per evitar la sublimació inversa del $\text{Al}(\text{acac})_3$ en les parets dels tubs, aquests s'han calefactat a 60 °C.

S'aplica als extrems del reactor una diferència de potencial de 40 kV amb freqüència de 1520 Hz durant un temps de 7 min. En aquest cas no és necessari neutralitzar els gasos produïts, ja que no es produeixen gasos tòxics. Les condicions de la reacció són les que permeten una major aportació d'energia al llit fluïditzat mantenint un regim estable, tant de fluidificació com de formació de descàrregues dinàmica.



3.8.5.4. Caracterització dels productes obtinguts

Per realitzar la caracterització de les partícules de NaCl tant recobertes com sense recobrir, s'ha utilitzat la microscòpia electrònica d'escombrat acoblada a EDX i la espectroscòpia de infraroig. En el cas de les partícules de NaCl recobertes, s'han realitzat mapes de diferents elements per tal de veure la homogeneïtat dels recobriments depositats.

Per avaluar la qualitat del recobriment depositat, s'han realitzat cinètiques de dissolució de NaCl comparant-les amb NaCl sense recobrir.

Aquest experiments s'han realitzat afegint 10 g del producte a caracteritzar en 50 ml d' H_2O i monitoritzant la concentració de Cl^- durant un període de temps fins arribar a la seva estabilització. L'experiment s'ha realitzat en agitació constant de 200 rpm i pel seguiment de la concentració de Cl^- s'ha utilitzat un elèctrode selectiu de Cl^- (Crison ISE 9652)

4. Resultats i discussió

En aquest apartat es mostren els resultats obtingut durant el present treball: les síntesis de fotocatalitzadors, així com la seva caracterització; la deposició de films de TiO₂ i la seva caracterització; els dos reactors construïts (foto-reactor i reactor de plasma de descàrregues múltiples) i la seva avaluació per a la destrucció de contaminants model. Finalment s'ha avaluat la idoneïtat del reactor de descàrregues múltiples per a la realització de reaccions gas-sòlid.

4.1. Síntesi de partícules de catalitzador

A continuació (Taula 7) es detallen els resultats i els rendiments obtinguts en les síntesis descrites en l'apartat 3.3.

En tots els casos s'ha obtingut un sòlid pulverulent de color blanc.

Taula 7. Rendiments obtinguts en les síntesis dels catalitzadors. Valors obtinguts per difracció de raigs X

	Rendiment (difracció de raig-X)
Catalitzador 1	51,80%
Catalitzador 2	87,50%
Catalitzador 3	39,00%
Catalitzador 4	98,10%
Catalitzador 5	99,10%
Catalitzador 6	82,10%

Catalitzador 1

Després de realitzar el procés descrit anteriorment, s'han obtingut 0.832 g de TiO₂, 51.8 % de rendiment. Aquest rendiment és erroni per excés ja que, com es pot veure en els difractograms de raigs X (Figura 36), hi ha presència de sulfat sòdic que és

un subproducte de la síntesi. Aquesta contaminació es podria minimitzar mitjançant rentats més exhaustius amb aigua.

Catalitzador 2

S'han obtingut 1.454 g de TiO_2 , 87.5 % de rendiment. En aquest cas la filtració és molt lenta, això podia indicar a priori una mida de partícula petita, cosa que provocaria que el filtre s'obturi.

Catalitzador 3

S'obtenen 0.8638 g, un rendiment del 39 %. El rendiment en aquest cas és el més baix de tots. Això és degut a que gran part de Ti queda en la dissolució en forma de peroxocomplex sense precipitar, el que fa que no es pugui recuperar en forma de TiO_2 sòlid.

Catalitzador 4

S'han obtingut 3.651 g de TiO_2 , rendiment del 98.1 %. Encara que el rendiment és molt elevat, el temps de síntesi també ho és ja que el sol triga molt en assecar-se fent-li passar, només, aire a temperatura ambient.

Catalitzador 5

S'han obtingut 3.664 g de TiO_2 , això representa un rendiment del 99.1 %. És fonamental l'etapa prèvia d'eliminació de l'etanol, ja que si no es dugués a terme, l'etanol s'evaporaria violentament en el liofilitzador provocant danys en el sistema de refrigeració.

Catalitzador 6

S'han obtingut 3.005 g de TiO_2 , rendiment del 82.1 %. Aquest valor es inferior al esperat ja que al ser el mètode de síntesis similar als catalitzadors 4 i 5 s'esperaria un rendiment també similar al voltant del 99%. El baix rendiment, comparat amb la síntesi dels catalitzadors 4 i 5, es deu principalment a que l'assecat del sol és un procés violent que provoca la projecció de part del producte format fora del recipient de síntesi i per tant fa difícil la seva difícil recuperació.

En les tres últimes metodiques es pot observar que el rendiment del procés és significativament superior que a les anteriors. Això és degut a que no hi ha cap etapa de filtració que separi les partícules del medi on s'han format, on encara hi pot quedar Ti en dissolució. En els últims casos si quedés Ti en forma soluble, a l'assecar-se precipitaria en forma de TiO_2 .

4.1.1. Caracterització dels catalitzadors

Els catalitzadors que s'acaben de descriure més amunt han estat caracteritzats fisicoquímicament mitjançant les tècniques següents:

- Difracció de raigs X (XRD).
- Mida de partícula.
- Superfície específica (mitjançant l'ajust de la isoterma de BET).
- Mida de porus.

Aquestes tècniques i el seu fonament s'han descrit breument en l'apartat 3.3.1.

4.1.1.1. Difracció de raigs X

Els difractograms de raigs X de les partícules de TiO_2 sintetitzades així com el del P-25 es mostren de la Figura 36 a la Figura 42.

En tots els casos s'observa l'aparició de senyals corresponents a la fase anatasa del TiO_2 . Aquesta és la fase proposada majoritàriament en la literatura com a fase fotocatalíticament activa.^{16,54} També s'observa en alguns casos (com en el catalitzador 3 i en el 7 (P-25)) l'aparició de fase rútil.

Catalitzador 1

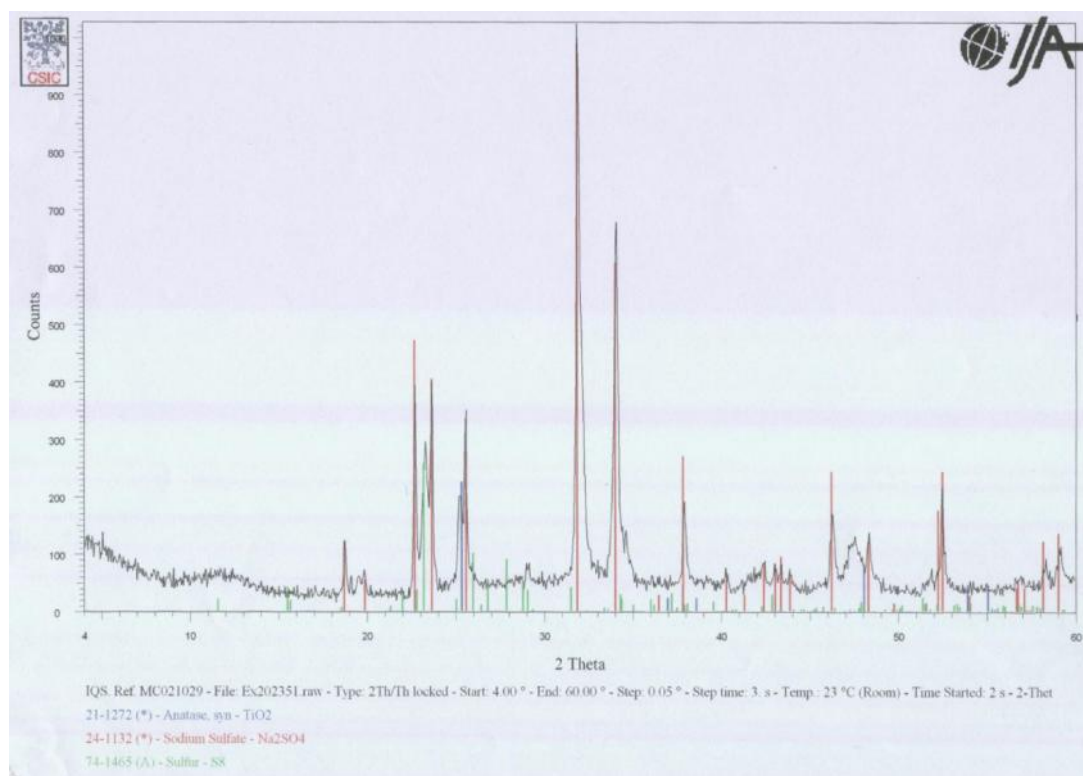


Figura 36. Difractograma de raigs X del catalitzador 1.

Catalitzador 2

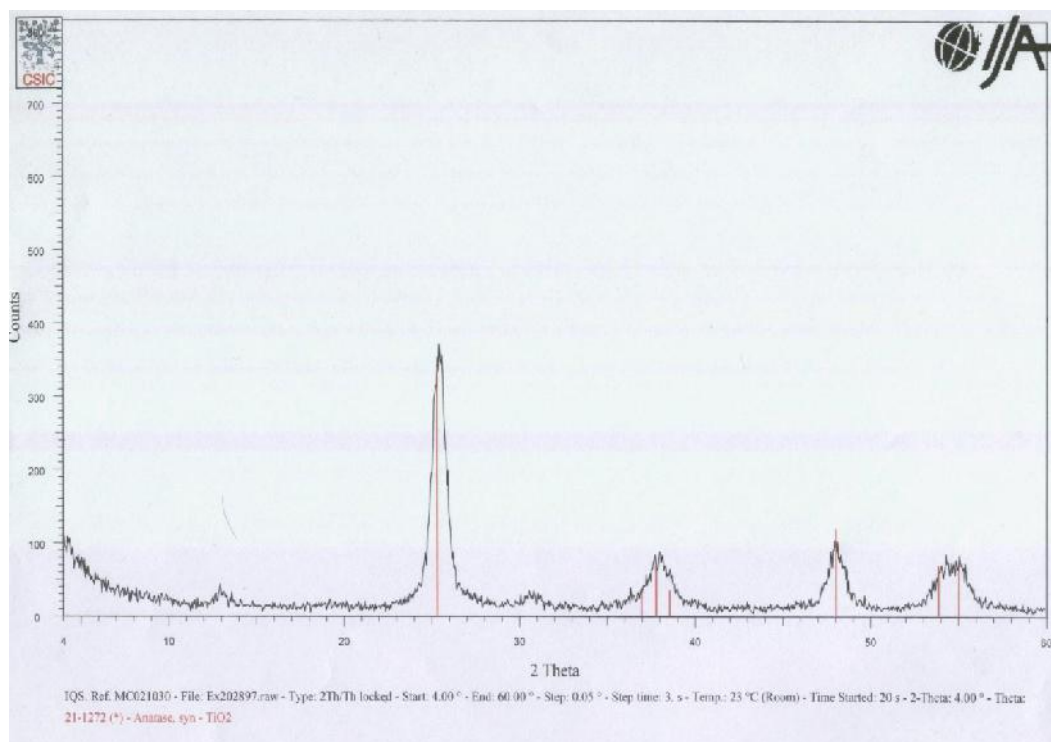


Figura 37. Difractograma de raigs X del catalitzador 2.

Catalitzador 3

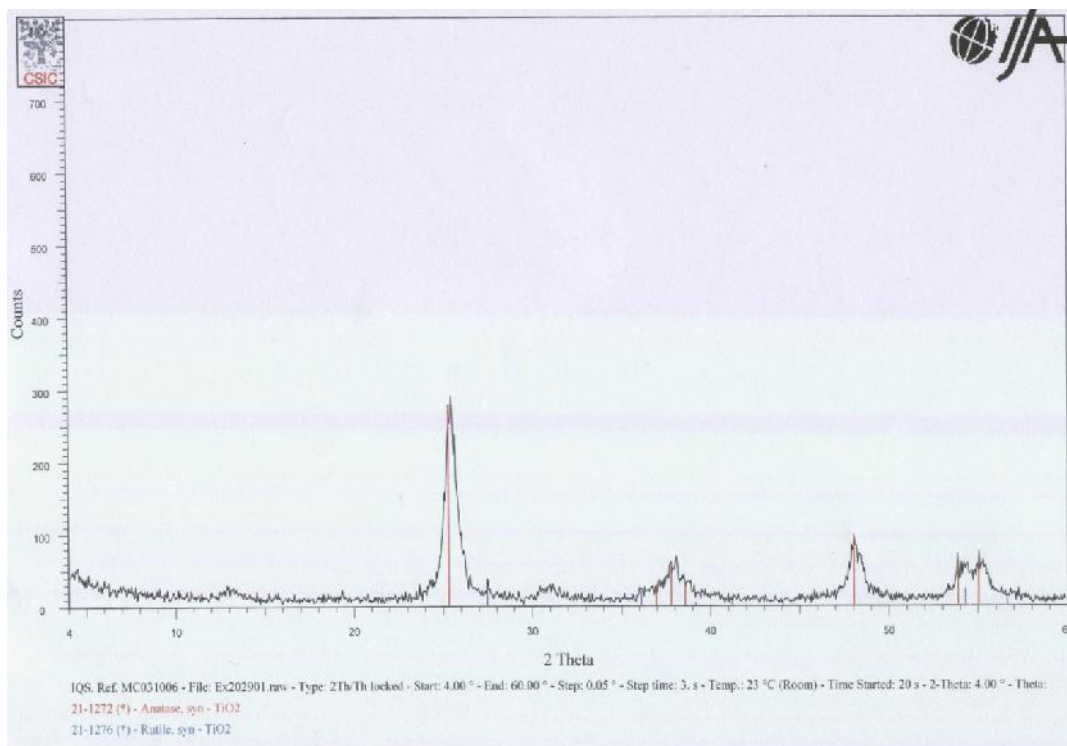


Figura 38. Difractograma de raigs X del catalitzador 3.

Catalitzador 4

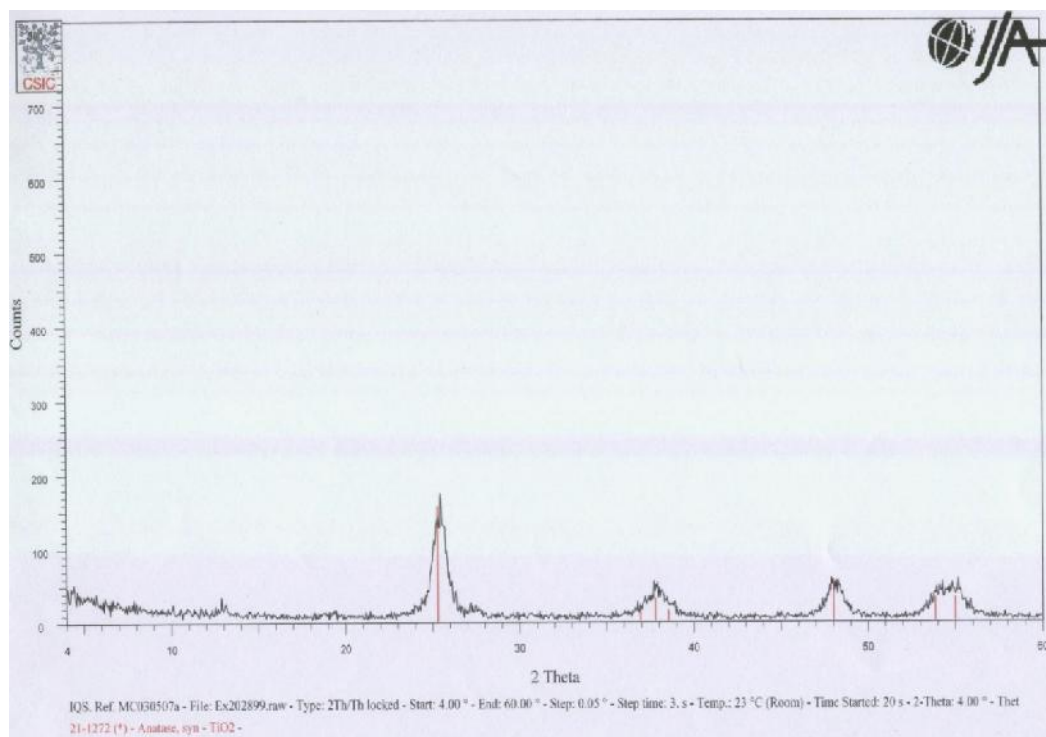


Figura 39. Difractograma de raigs X del catalitzador 4.

Catalitzador 5

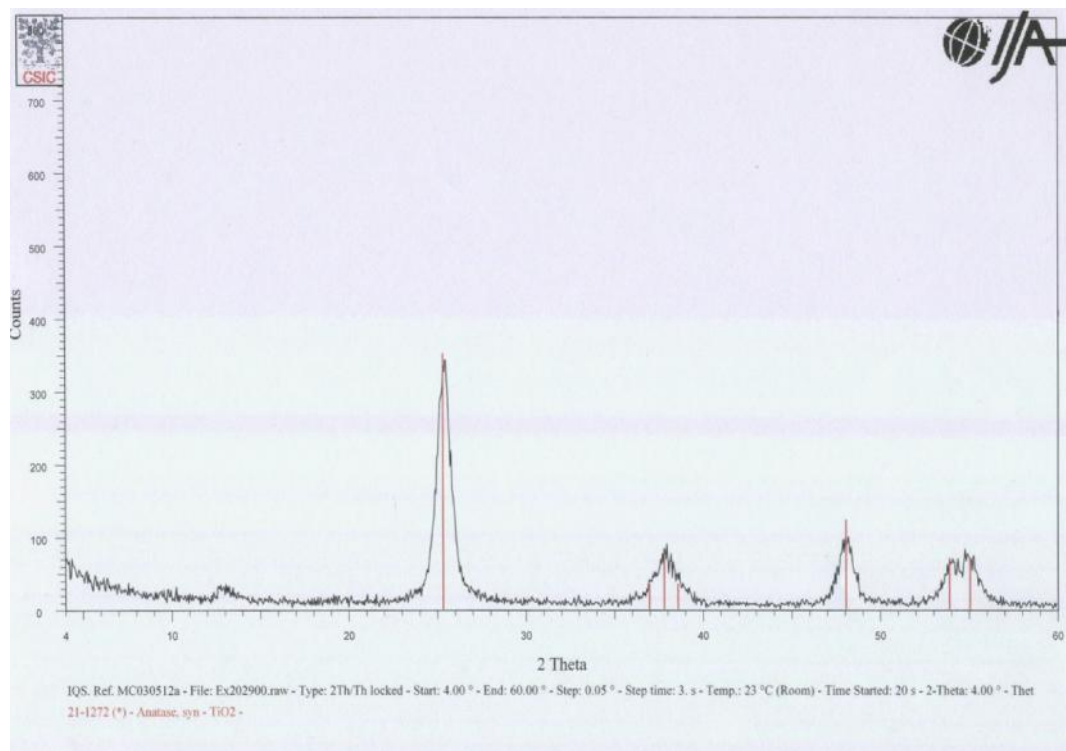


Figura 40 Difractograma de raigs X del catalitzador 5.

Catalitzador 6

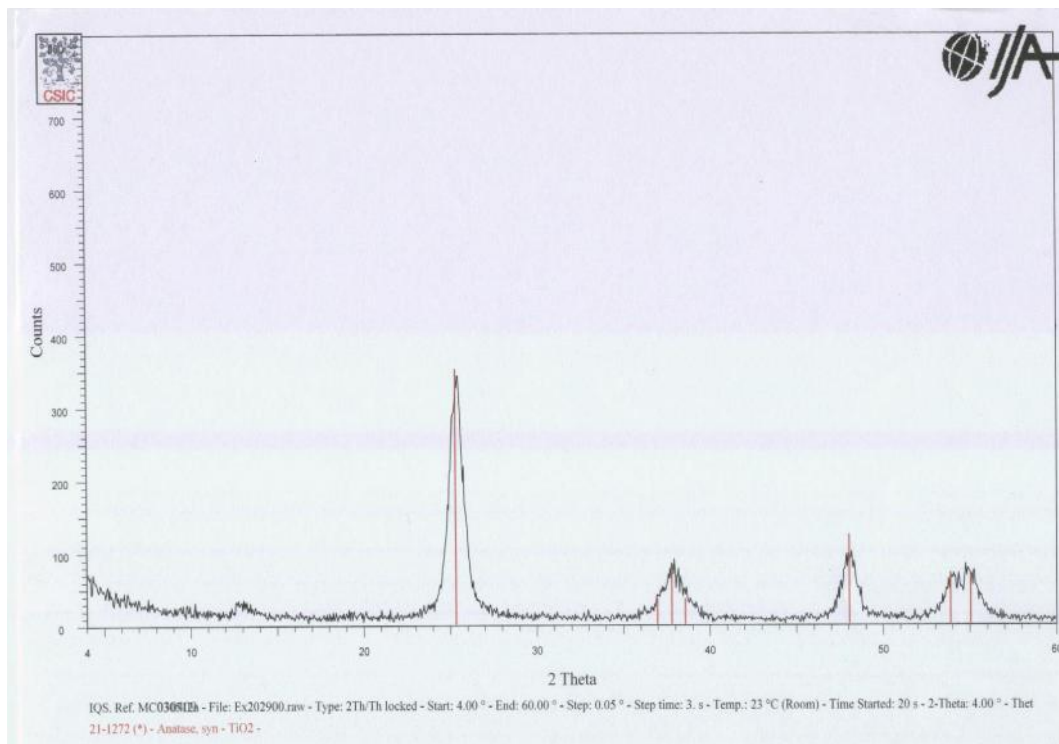


Figura 41. Difractograma de raigs X del catalitzador 6.

Catalitzador 7

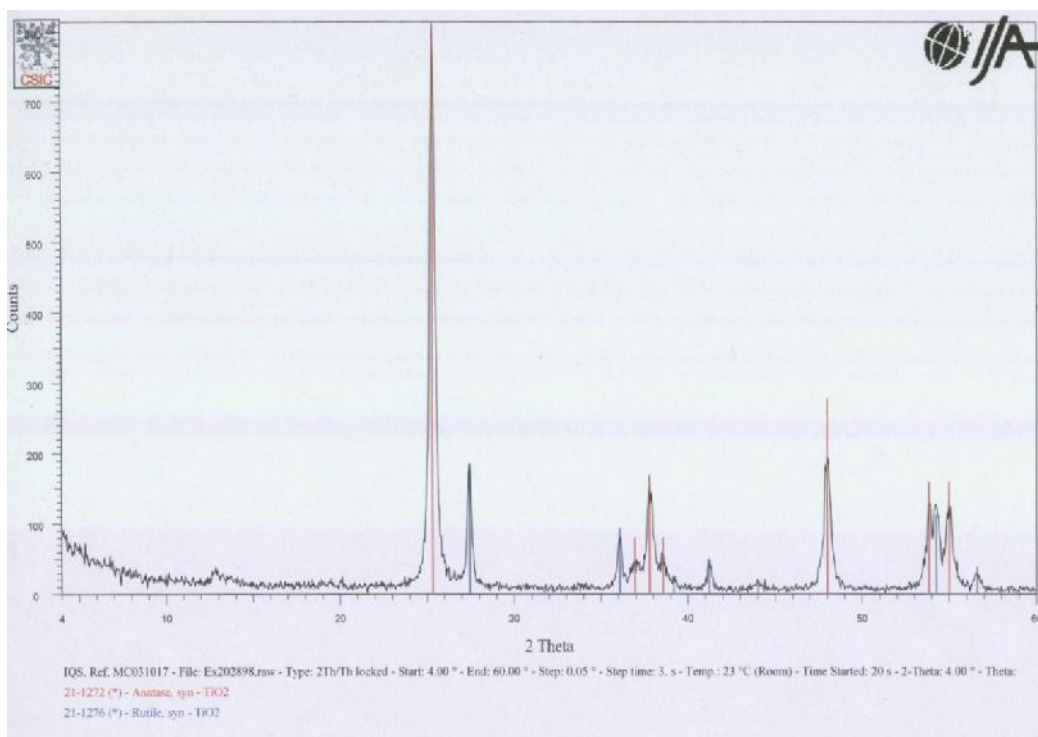


Figura 42. Difractograma de raigs X del catalitzador 7 (P-25).

En el primer cas (Figura 36), a part d'anatasa (vermell), es pot observar també l'aparició de senyals corresponents a sulfat de sodi (verd), subproducte del procés de síntesi. En el difractograma corresponent al catalitzador 2 (Figura 37) s'observa només la presència d'anatasa. En el catalitzador 3 (Figura 38) apareixen senyals corresponents a anatasa i rútil. La intensitat del senyal de rútil (blau), és molt inferior al d'anatasa. Això significa que la seva presència és minoritària. Una anàlisi semiquantitativa dóna 11.3% de rútil i 88.7% d'anatasa. En el catalitzador 4 (Figura 39) s'observa, només, la presència d'anatasa, però els senyals són més amples i menys intensos que en el cas del catalitzador 2 (Figura 37). Això indica que la mida de la cristal·lita és major i que hi ha menys fase cristal·lina respectivament. Tant els catalitzadors 5 com el 6 presenten, únicament, fase cristal·lina, anatasa (Figura 41 i Figura 42). Els senyals, tant d'anatasa com de rútil, corresponents al catalitzador 7 (P-25) són més estrets i molt més intensos que la resta de catalitzadors. L'anàlisi semiquantitativa indica la presència d'un 22% de rútil (blau) i un 78% d'anatasa (vermell). Aquest és el catalitzador que presenta una cristal·linitat major i

una mida de la cristal·lita més petita. Aquestes característiques estructurals podrien ser la raó per la qual la seva activitat fotocatalítica és tan elevada.

4.1.1.2. Mida de partícula

En la Figura 43 es mostra la corba tipus i la taula de distribucions de mida de partícula obtingudes per cada una de les sis mostres de TiO₂ sintetitzades així com la del P-25. Els resultats de les anàlisis mostren distribucions de mida de partícula bimodals per tots els catalitzadors estudiats. Es pot interpretar que un dels màxims és degut a les partícules discretes i l'altre és degut a aglomerats d'aquestes. Si es realitza un tractament d'ultrasons a la mostra, l'alçada dels dos màxims sol canviar, ja que aquest tractament va trencant els aglomerats, provocant un augment del màxim degut a les partícules discretes i disminuint el corresponent als aglomerats. A continuació es presenta una taula (Taula 8) amb els valors on es troben centrades les distribucions de mida de les partícules. El valor inferior representaria la mida de les partícules mentre que el valor superior seria la mida dels aglomerats. En el cas del catalitzador 3 es mostren dos valors de mida d'aglomerat perquè en aquest cas la distribució presenta tres màxims.

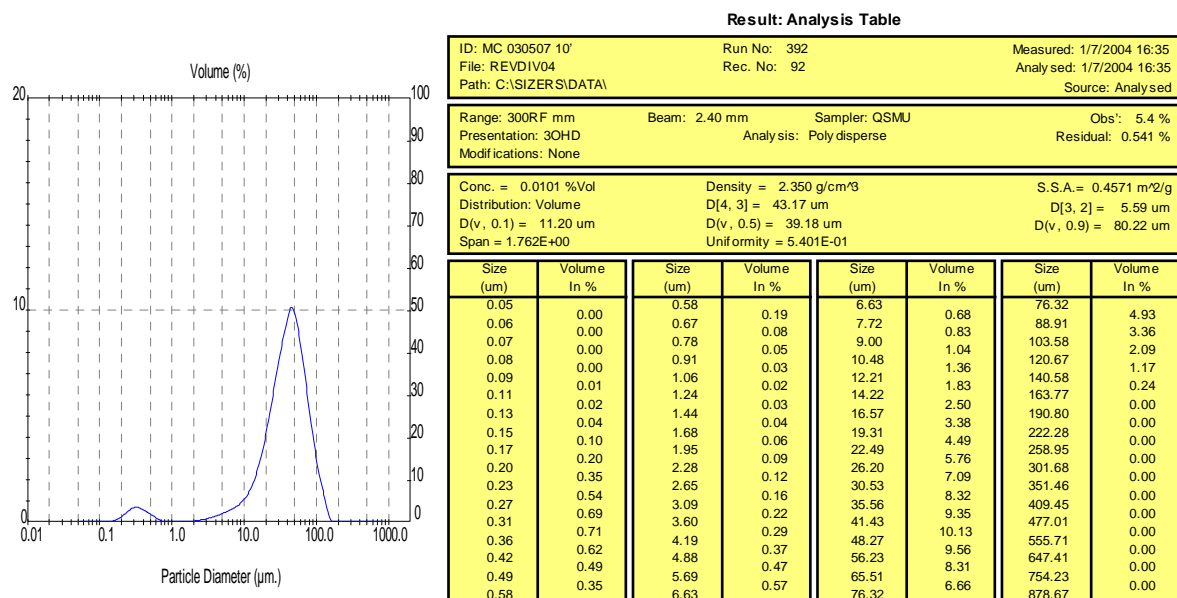


Figura 43. Resultats obtinguts de l'anàlisi de mida de partícula.

Taula 8. Valors dels màxims de les distribucions de mida de partícula.

	Mida de Partícula / μm	Mida de l'aglomerat / μm
Catalitzador 1	0,35	50
Catalitzador 2	0,3	9
Catalitzador 3	0,35	60/400
Catalitzador 4	0,3	70
Catalitzador 5	0,35	90
Catalitzador 6	0,35	80
Catalitzador 7	0,3	25

En la taula anterior es pot observar que la mida de les partícules és molt constant i d'uns 300 nm. Encara que teòricament el límit inferior de l'equip es de 100 nm aquests resultats fan intuir que 300 nm és el límit inferior real de l'equip de mesura. Aquesta diferència en el límit inferior pot ser deguda a la preparació de la mostra o a la seva naturalesa química.

4.1.1.3. Superfície específica (BET)

La Figura 44 mostra les isoterms d'adsorció de nitrogen dels catalitzadors sintetitzats.

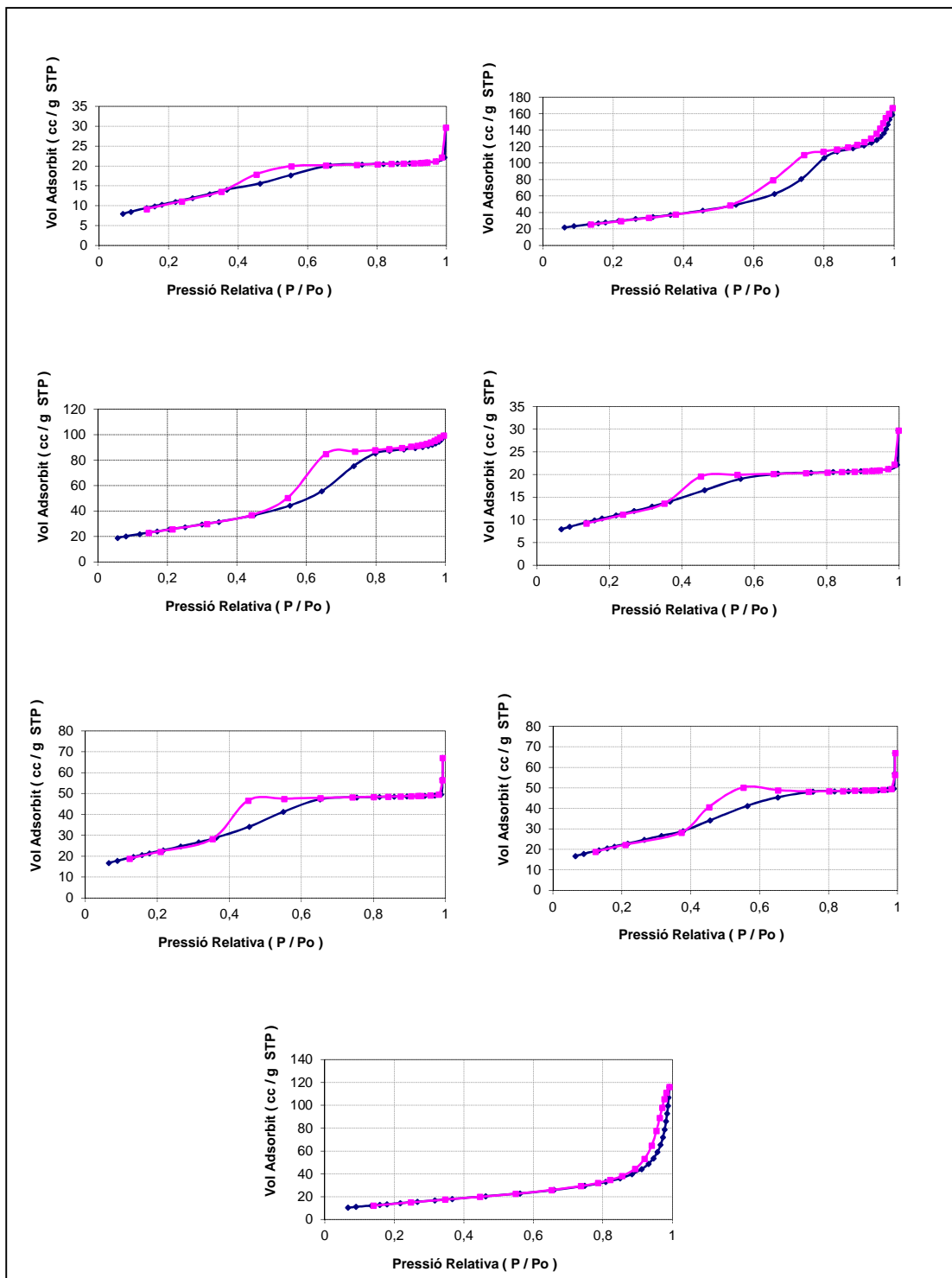


Figura 44. D'esquerra a dreta i de dalt a baix es presenten les corbes d'adsorció (blau) i de desorció (rosa) dels set catalitzadors.

L'ajust de les equacions de BET a les corbes anteriors permet determinar l'àrea específica, que es resumeix en la Taula 9, que recull també la forma dels porus que es pot deduir del tipus d'histeresi de les corbes d'adsorció (veure punt 3.3.1.4). Es pot concloure que les síntesis dutes a terme han donat lloc a partícules amb superfície específica variable, però totes elles presenten un mateix tipus de porus, ampolla de tinta. El P-25, en canvi, presenta porus del tipus cilindre. Aquesta diferència en la geometria del porus pot ser deguda al mètode de síntesi. A diferència dels sis catalitzadors sintetitzats durant el present treball, que s'han sintetitzat per via humida, el P-25 se sintetitza per piròlisi de TiCl_4 .

Taula 9. Valors de superfície específica i de tipus de porus dels diferents catalitzadors.

	BET sq.m/g	Forma dels Porus
Catalitzador 1	32.1	Ampolla de tinta
Catalitzador 2	106.0	Ampolla de tinta
Catalitzador 3	92.2	Ampolla de tinta
Catalitzador 4	39.7	Ampolla de tinta
Catalitzador 5	82.1	Ampolla de tinta
Catalitzador 6	42.6	Ampolla de tinta
Catalitzador 7 (P-25)	52.0	Cilindre

Es pot observar (Taula 9) que els valors obtinguts de superfície específica van des de $32.1 \text{ m}^2/\text{g}$ en el catalitzador 1, fins a $106 \text{ m}^2/\text{g}$ en el catalitzador 2. Aquests resultats fan preveure una activitat fotocatalítica del catalitzador 2 superior a la resta. Es confirma que la superfície específica del P-25 d'uns $50 \text{ m}^2/\text{g}$.^{20,55}

4.1.1.4. Mida de porus

De les dades d'adsorció i de desorció es pot calcular, també, la mida de porus. Els resultats obtinguts es mostren a la Figura 45.

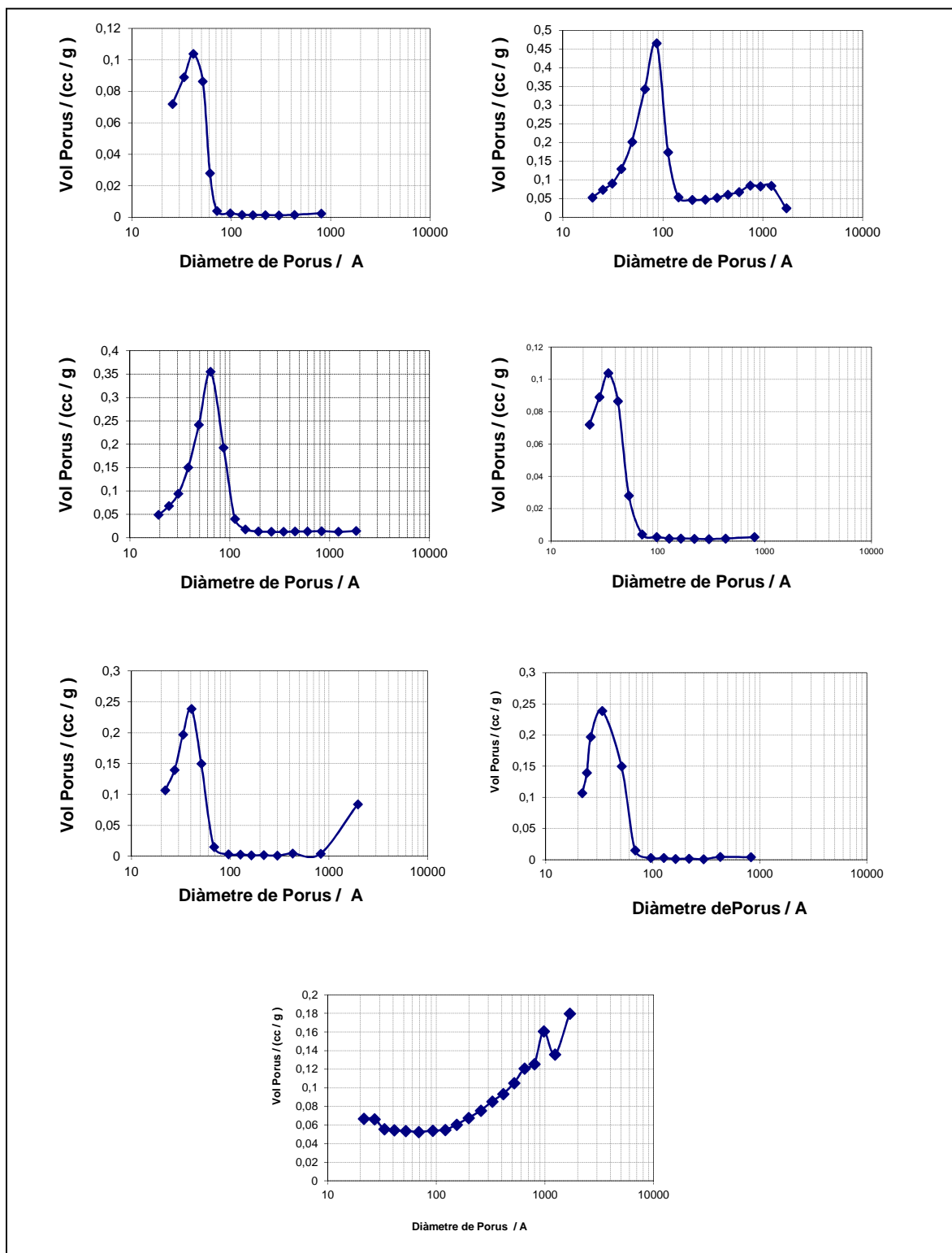


Figura 45. D'esquerra a dreta i de dalt a baix es presenten les corbes de volum de porus explicable en funció del diàmetre.

En totes les corbes de mida de porus dels catalitzadors sintetitzats, s'observen màxims, excepte en l'últim cas, que correspon al P-25. Aquest presenta una tendència creixent

4. Resultats i discussió

com si tingués un diàmetre de porus infinit. Si prenem la mida de partícula del P-25 com a 30 nm i sabem que la seva superfície específica és d'un $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, i sabent que la densitat del TiO_2 és $3.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^3$, al calcular quina superfície tindrien unes esferes amb superfície perfectament llisa de la mida del P-25 amb una densitat igual a la del TiO_2 , obtenim $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Per tant el model dona un resultat com si els porus tinguessin un diàmetre infinit. La petita histèresi observada en la Figura 44 és deguda als canals que es formen en els intersticis que hi ha entre les partícules quan aquestes estan una al costat de l'altra. Aquests intersticis actuen com a porus virtuals.

Taula 10. Valors tant de mida com de volum de porus dels set catalitzadors.

Mostra	Mida de Porus/Å	Volum de Porus/(cc/g)
Catalitzador 1	54,8	0,067
Catalitzador 2	89,2	0,236
Catalitzador 3	64,4	0,148
Catalitzador 4	34,5	0,034
Catalitzador 5	37,4	0,076
Catalitzador 6	46,7	0,054
Catalitzador 7 (P-25)	— ^a	0,143

^a Aquest valor no es pot obtenir degut a que no representa un màxim en la distribució calculada.

Les diferents característiques dels catalitzadors obtinguts es poden resumir en la següent taula:

Taula 11. Resum dels resultats obtinguts en la caracterització de les partícules obtingudes.

Mostra	Mida de Porus/Å	BET sq.m/g	Fase	Mida de Partícula / μm
Catalitzador 1	54,8	32,1	Anatasa	0,35
Catalitzador 2	89,2	106,0	Anatasa	0,3
Catalitzador 3	64,4	92,2	Anatassa 89 %/Rútil 11 %	0,35
Catalitzador 4	34,5	39,7	Anatasa	0,3
Catalitzador 5	37,4	82,1	Anatasa	0,35
Catalitzador 6	46,7 ^a	42,6	Anatasa	0,35
Catalitzador 7 (P-25)	—	52,0	Anatasa 22 %/Rútil 78 %	0,3

Si s'observen els valors resumits en la Taula 11, s'observa que el catalitzador que presenta una mida de porus més gran és el catalitzador 2 (descartant el valor del catalitzador 7). Això pot ser degut a que en la metòdica de síntesi (veure apartat 3.3)

amb l'ús d'ultrasons es creen cavitacions sòniques que, al col·lapsar, produeixen multitud de microexplosions produint-se unes condicions d'hidròlisi en les que les partícules formades són molt poroses i amb una mida de porus relativament gran. Això es fa més evident en observar els resultats de superfície específica, en els quals el catalitzador 2 torna a ser el que presenta un valor més elevat. Els valors de superfície específica més baixos s'han obtingut amb els mètodes de neutralització (catalitzador 1), assecat amb corrent d'aire (catalitzador 4) i evaporat per xoc tèrmic sobre una placa calefactora (catalitzador 6)

La fase cristal·lina esperada en tots els casos és l'anatasa ja que la seva formació està afavorida a 450 °C, en canvi, el rútil està afavorit a partir d'uns 800 °C. Si observem les fases cristal·lines obtingudes, podem veure que el catalitzador 7 (P-25) conté rútil. Això està d'acord amb el procés de fabricació d'aquest pigment, que implica un tractament a alta temperatura.²⁰ Per altra banda no hi ha cap raó evident per la qual el catalitzador 3 presenti també fase rútil ja que en el seu procés de síntesi no es superen mai els 450 °C.

4.2. Activitat fotocatalítica de les partícules

4.2.1. Cinètiques de destrucció de clorofenol

La Figura 46 mostra l'espectre d'adsorció UV-Vis, obtingut al laboratori, del compost model triat, el clorofenol.

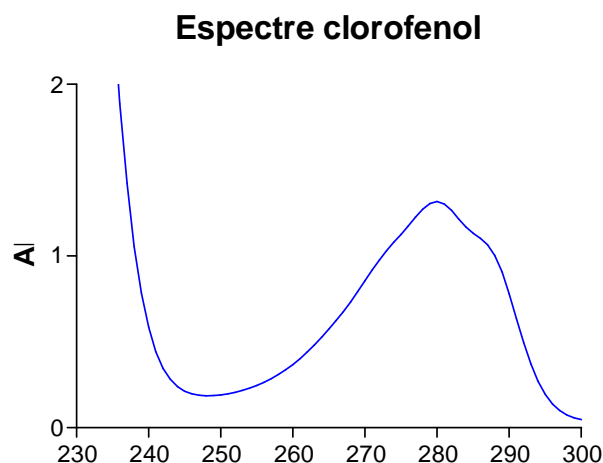


Figura 46. Espectre d'absorció UV-Vis del clorofenol obtingut al laboratori.

Després de realitzar els experiments i les mesures descrites en l'apartat 3.3.2, s'han obtingut les corbes de concentració de clorofenol en funció del temps que es presenten de la Figura 47 a la Figura 54.

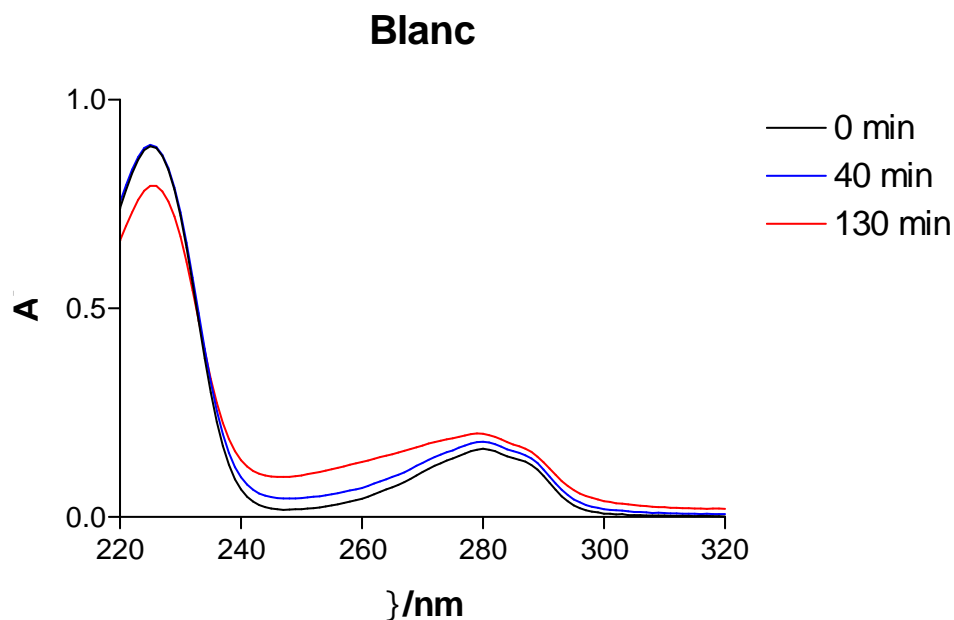


Figura 47. Espectre del clorofenol en funció del temps irradiat amb llum UV en absència de catalitzador.

Catalitzador 1

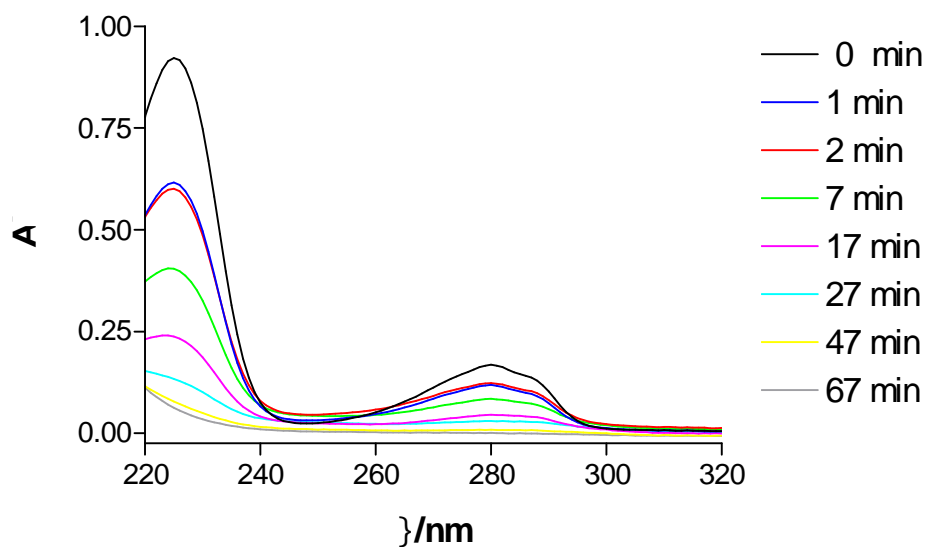


Figura 48. Corbes de destrucció de clorofenol en funció del temps d'irradiació en presència de catalitzador.

Catalitzador 2

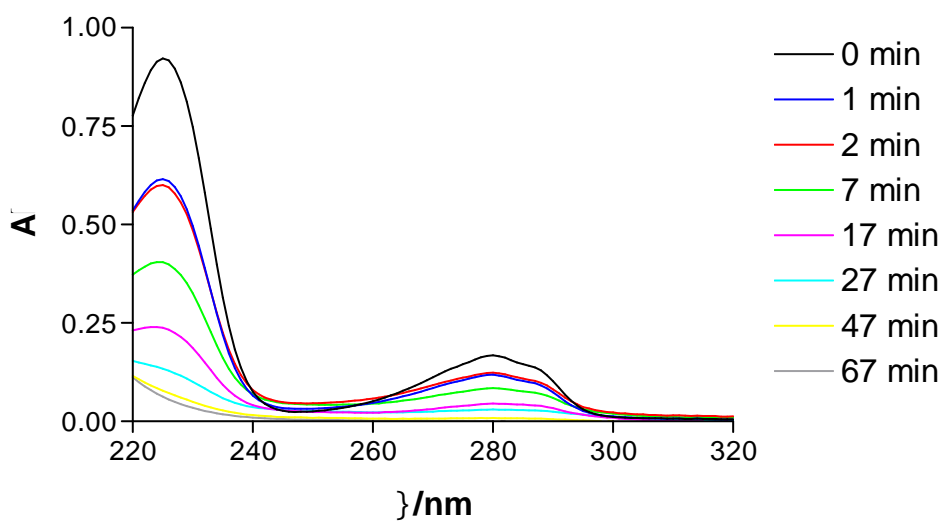


Figura 49. Corbes de destrucció de clorofenol en funció del temps d'irradiació en presència de catalitzador.

Catalitzador 3

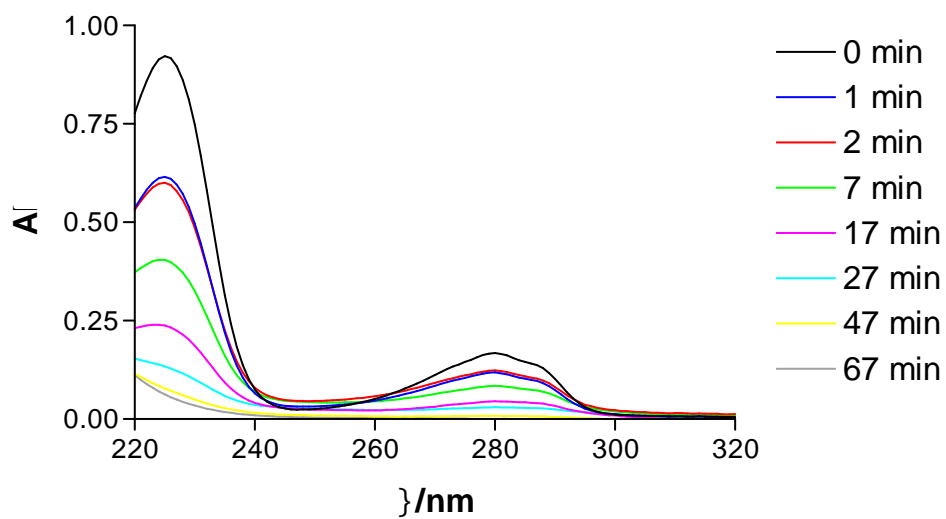


Figura 50. Corbes de destrucció de clorofenol en funció del temps d'irradiació en presència de catalitzador.

Catalitzador 4

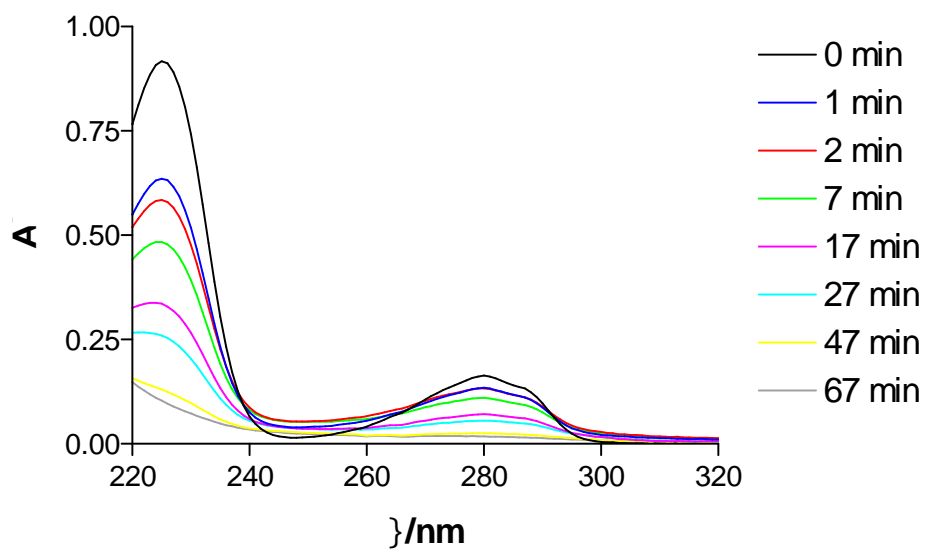


Figura 51. Corbes de destrucció de clorofenol en funció del temps d'irradiació en presència de catalitzador.

Catalitzador 5

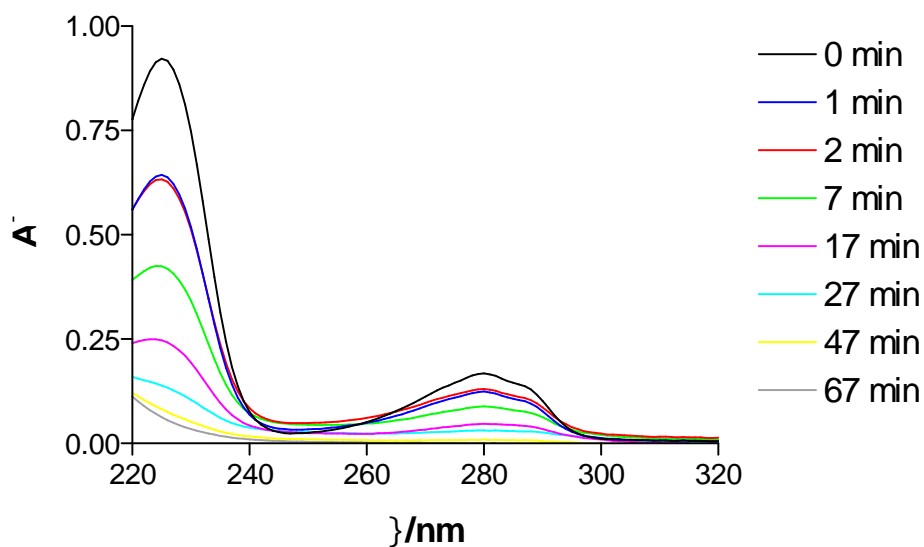


Figura 52. Corbes de destrucció de clorofenol en funció del temps d'irradiació en presència de catalitzador.

Catalitzador 6

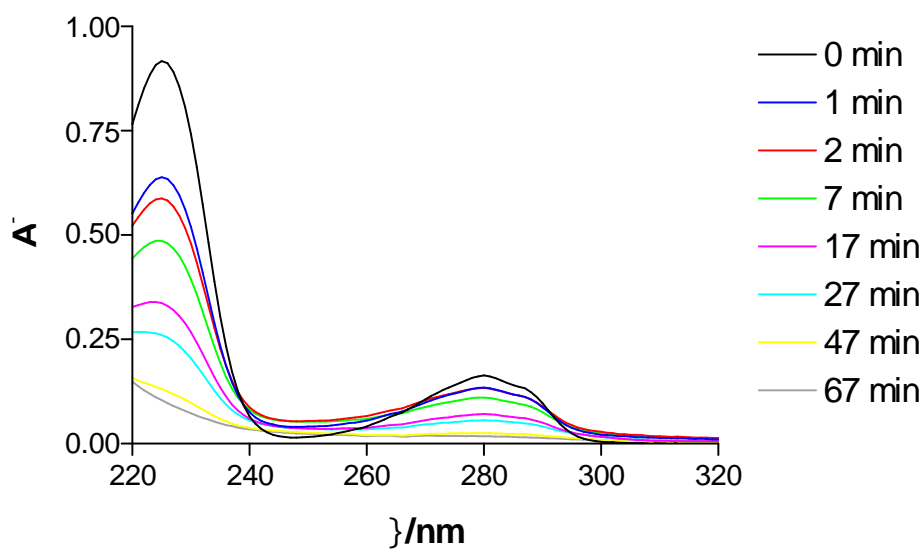


Figura 53. Corbes de destrucció de clorofenol en funció del temps d'irradiació en presència de catalitzador.

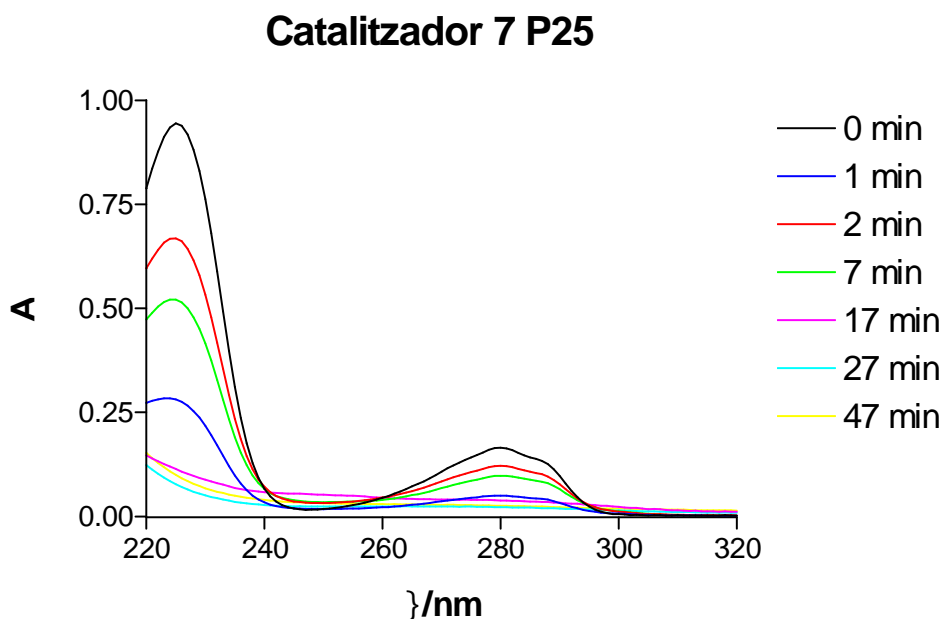


Figura 54. Corbes de destrucció de clorofenol en funció del temps d'irradiació en presència de catalitzador.

Com es pot observar, en tots els casos s'observa una certa activitat fotocatalítica superior a la del blanc. Per tant, es pot concloure que tots els catalitzadors sintetitzats presenten activitat fotocatalítica per a la destrucció de clorofenol en medi aquós, en el rang de concentracions utilitzat. Donat que el mecanisme de destrucció fotocatalítica en medi aquós i en medi gasós és, en principi, el mateix, és raonable pensar que aquests catalitzadors seran també actius en medi gasós.

Si representem l'absorbància del clorofenol a 280 nm en funció del temps, per a cada catalitzador, s'obté un gràfic comparatiu de fotoactivitat del catalitzador front al clorofenol.

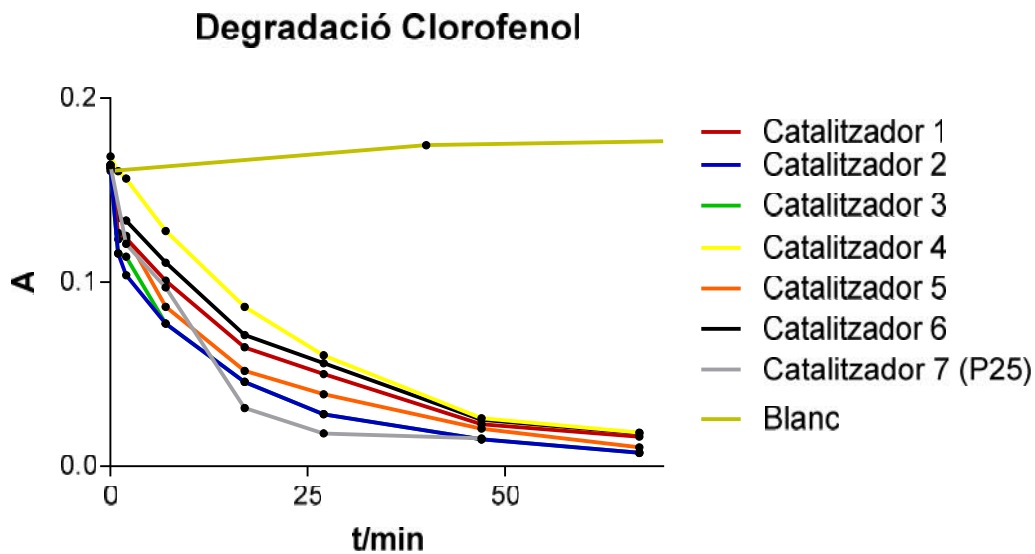


Figura 55. Corbes de destrucció de clorofenol en funció del temps per a cada catalitzador. L'absorbància representada correspon al màxim de 280 nm. Les línies no representen cap ajust, són per diferenciar les series entre elles.

Com es pot observar en el gràfic de la Figura 55, el catalitzador que arriba abans a un grau de destrucció superior és el P-25. Però a partir de 50 minuts els catalitzadors 3 i 2 arriben a graus de destrucció superiors al P-25. Si es representa el percentatge de destrucció en funció del temps es pot observar més clarament aquest efecte (Figura 56).

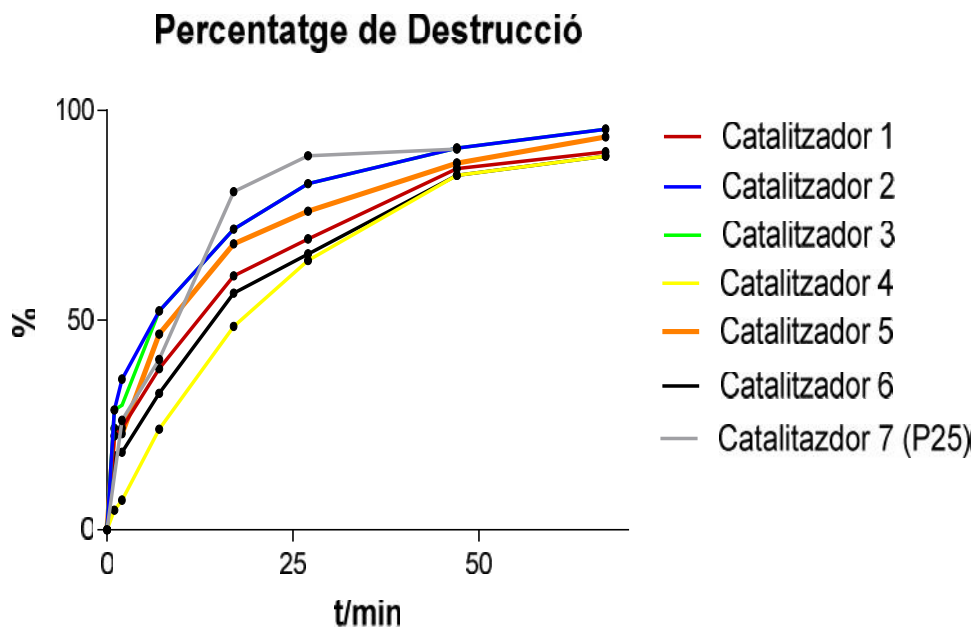


Figura 56. Percentatge de destrucció de clorofenol en funció del temps per a cada catalitzador. Les línies no representen cap ajust, són per diferenciar les sèries entre elles.

Després de la realització de les mesures d'absorbància corresponents a cada catalitzador es pot concloure que s'han sintetitzat fotocatalitzadors amb una activitat fotocatalítica inicial front al clorofenol inferior al P-25 comercial de Degussa-Evonik. Dos d'aquests catalitzadors (Catalitzador 2 i Catalitzador 3) presenten un grau de destrucció superior al P-25 a partir de 50 minuts d'irradiació. A la vista d'aquests resultats d'activitat fotocatalítica i de les metodiques de síntesi, descrites per a aquests catalitzadors en l'apartat 3.3, es pot concloure que el fotocatalitzador sintetitzat que millor podria funcionar per a la seva posterior implantació en un foto-reactor de destrucció en continu seria el Catalitzador 2. Aquest presenta una molt bona activitat i un procés de síntesi senzill i amb un bon rendiment.

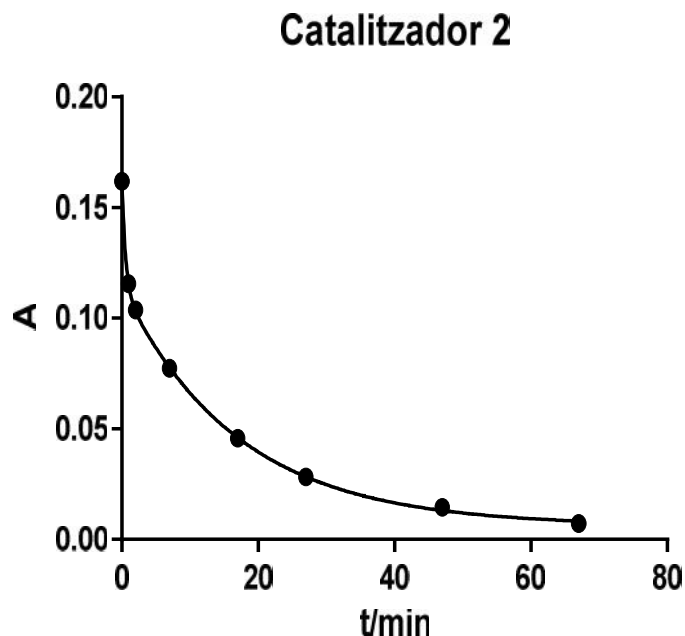


Figura 57 Ajust de cinètica per la destrucció de clorofenol utilitzant el catalitzador 2.

En la Figura 57 es mostra l'ajust d'una cinètica biexponencial. Aquest comportament es degut a una primera etapa ràpida d'adsorció del clorofenol sobre la superfície del catalitzador y una posterior cinètica més lenta de destrucció fotocatalítica. El coeficient de correlació de l'ajust (R^2) és 0.9998. A continuació es mostra la equació obtinguda.

$$A = 0.006 + 0.048e^{-1.807t} + 0.108e^{-0.059t} \quad [15]$$

4.3. Deposició de films de TiO_2

Durant el present treball s'han obtingut capes de TiO_2 sobre acer AISI316 i sobre vidre pyrex a partir de la hidròlisi del sol preparat seguint la metodologia descrita en l'apartat 3.4. Aquests s'han obtingut mitjançant la tècnica de *spin coating*. Aquestes capes s'han caracteritzat mitjançant varies tècniques obtenint-se els resultats presentats a continuació.

4.3.1. Caracterització del films dipositats

Els films sintetitzats haurien de tenir dues característiques fonamentals:

- Ser estables mecànicament (adherents) front al pas de l'efluent a tractar.
- Ser actius catalíticament.

4.3.1.1. Adherència

Una mesura de l'estabilitat mecànica d'un film front al pas d'un corrent és l'adherència. Per caracteritzar l'adherència dels films de TiO₂ sobre acer AISI316 s'ha seguit la norma ASTM D 3359-90, tal com es descriu en l'apartat 3.4.1.1.

Després de realitzar l'assaig s'ha obtingut el valor d'adherència màxim per aquest test, és a dir, 5B (no s'observa cap tipus de irregularitat en els límits de les marques realitzades un cop treta la cinta adhesiva). Aquest resultat ens indica que els films formats presenten una gran adherència al substrat i, per tant, una gran estabilitat mecànica front al pas d'efluents tant líquids com gasosos.

4.3.1.2. Composició química del film dipositat

En la Figura 58 es mostra l'espectre de XPS de la capa de TiO₂ dipositada sobre acer AISI316.

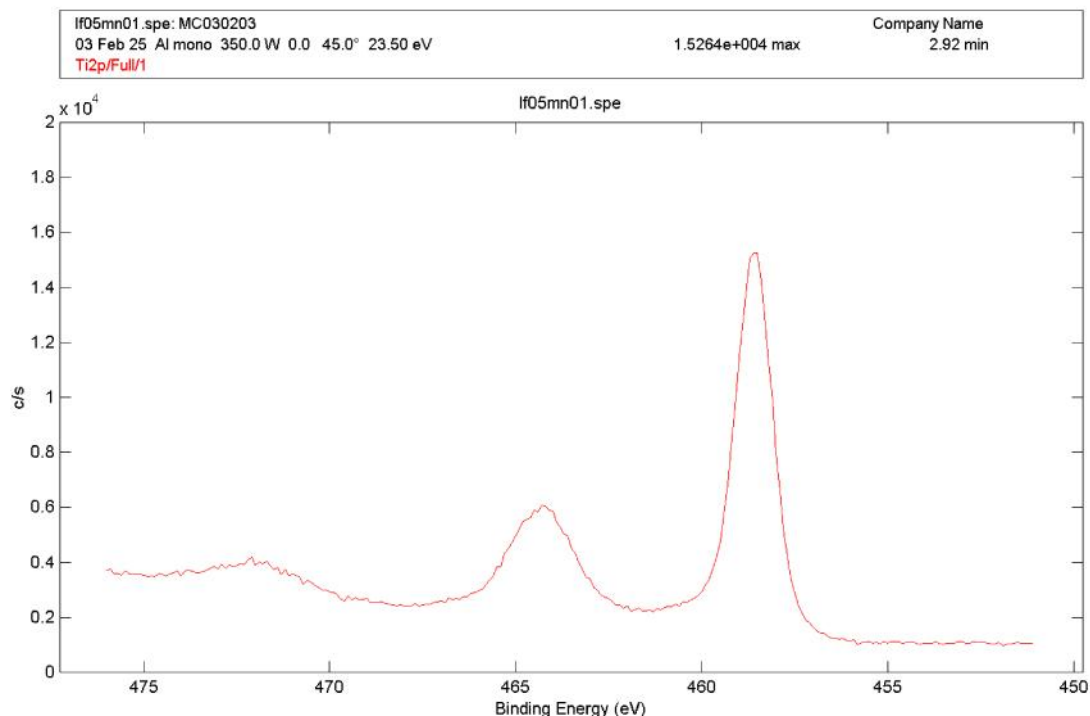


Figura 58. Espectre d'espectroscòpia fotoelectrònica de raigs X (XPS), del film dipositat sobre acer AISI316.

En aquest espectre es poden observar dos senyals definides a 457 eV i a 463 eV i una menys definida a 473 eV. Les primeres, corresponen a les energies d'enllaç del Ti amb l'O i a una estequiometria 1:2; això confirma que el film format, en la superfície de l'acer, és de TiO_2 . Aquesta és una premissa indispensable per a una bona activitat catalítica. La banda menys definida es deguda a un senyal satèl·lit.⁵⁶

4.3.1.3. Transmissió de llum

En el següent gràfic s'observa la transmissió que presenten tant el film sintetitzat com el suport sobre el qual s'ha dipositat.

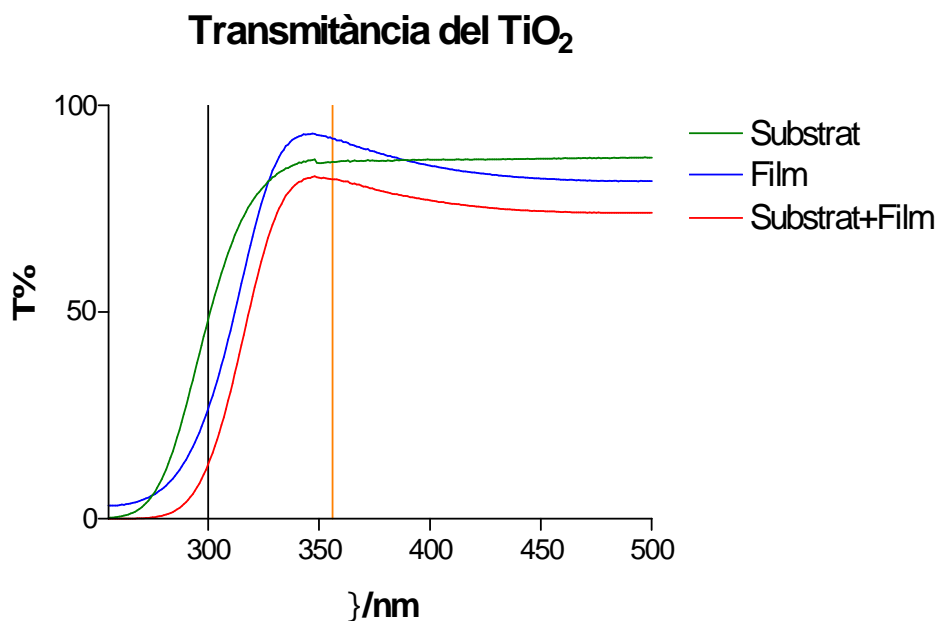


Figura 59. Espectres de transmissió del substrat, el substrat recobert i el film.

Com es pot observar en la Figura 59, la transmissió que presenta el film a la longitud d'ona de treball (365 nm) és del 90 %. Aquest valor s'ha obtingut de la diferència entre els espectres d'absorció del substrat recobert (81%) i del substrat sense recobrir (86%). Les propietats òptiques, tant del substrat com del substrat recobert, els fan aptes per la seva utilització com a fotocatalitzador a 365 nm.

4.3.2. Activitat fotocatalítica del TiO₂ dipositat

Per a l'avaluació de l'activitat fotocatalítica dels films de TiO₂, s'ha dipositat un film de TiO₂ sobre plaques de pyrex. Aquests plaques de pyrex s'han fixat verticalment sobre una altra placa de pyrex tal com s'observa a la Figura 60. Aquesta disposició del catalitzador, s'ha utilitzat per realitzar l'assaig de destrucció de blau de metilè en el foto-reactor. El muntatge final s'observa en la Figura 61.

Aquesta destrucció s'ha dut a terme segons les condicions descrites a l'apartat 3.5.1., és a dir s'ha submergit el muntatge de catalitzador dipositat en una dissolució aquosa de clorofenol $6.0 \cdot 10^{-3}$ M, en un foto-reactor Luzchem LZC-ICH2, a 37 °C i

4. Resultats i discussió

amb agitació magnètica. Les mesures de concentració s'han realitzat per espectrofotometria de UV-Vis a una longitud d'ona de 280 nm.

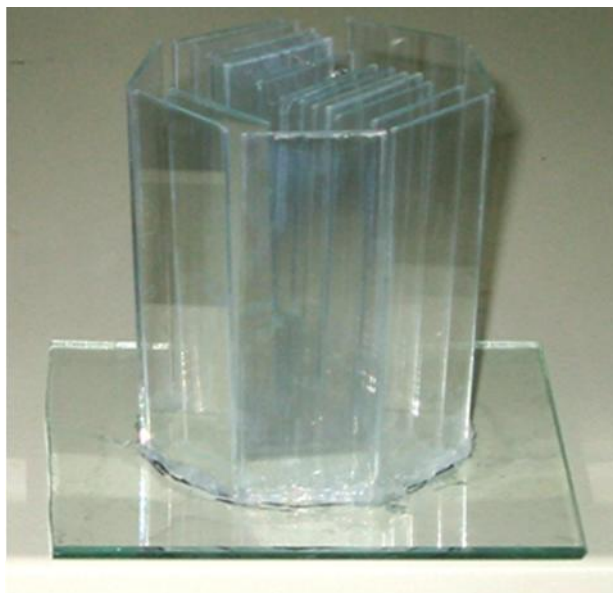


Figura 60. Plaques de pyrex recobertes de TiO_2 fixades verticalment sobre una altra placa de pyrex.



Figura 61. Fotografia del foto-reactor amb el muntatge descrit en l'apartat 3.4.2 per a la destrucció de blau de metilè.

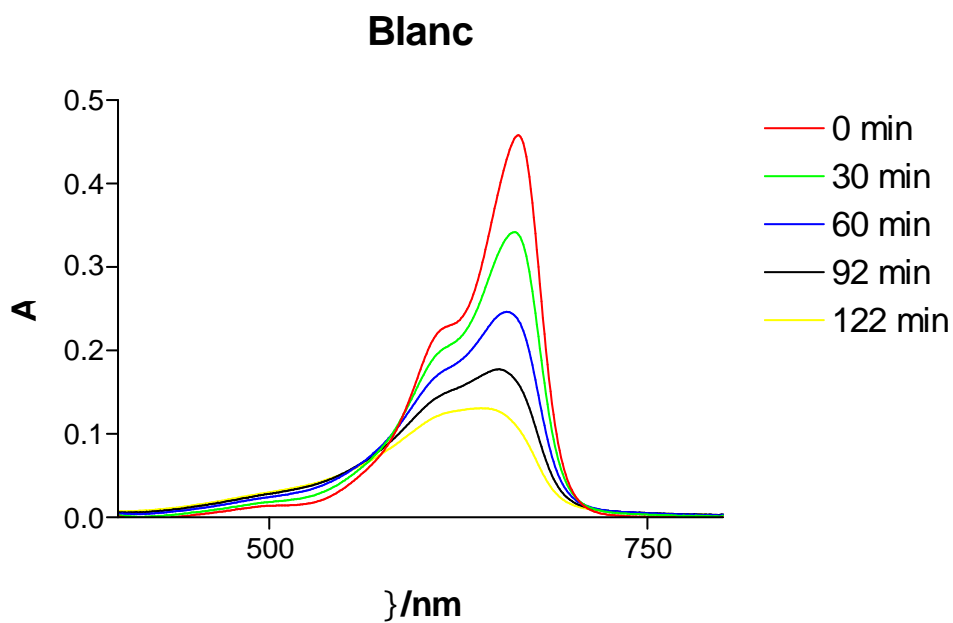


Figura 62. Destrucció de blau de metilè en absència de catalitzador.

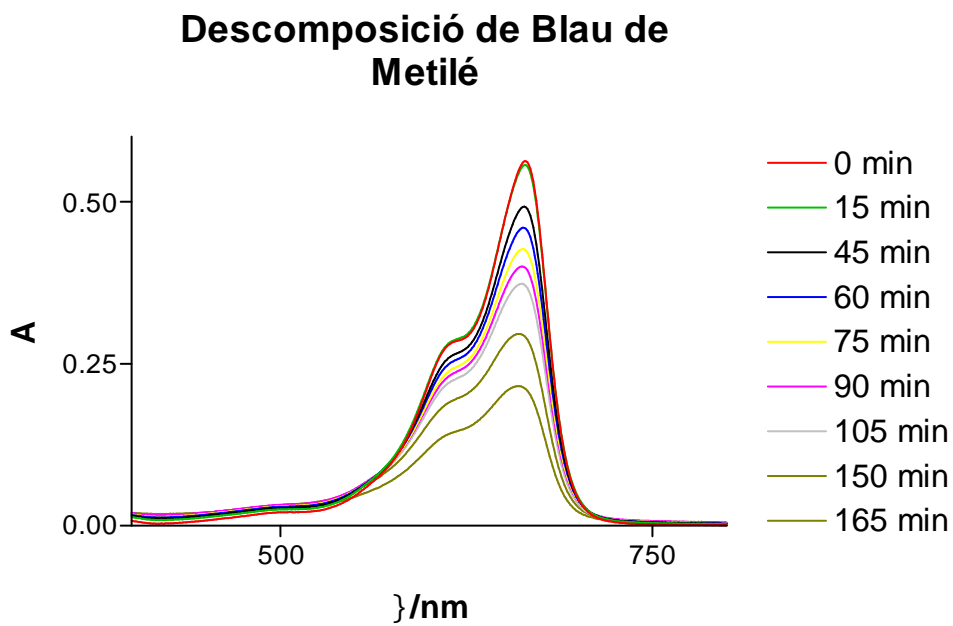


Figura 63. Destrucció de blau de metilè en presència de catalitzador.

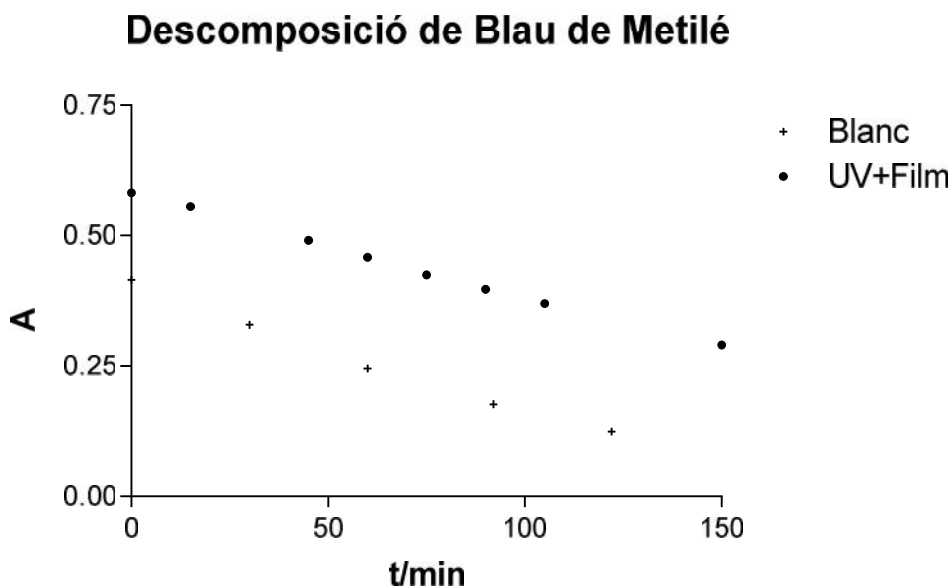


Figura 64. Comparació de la destrucció de blau de metilè amb i sense catalitzador.

Dels valors d'absorbància a 665 nm en funció del temps, que es presenten en la Figura 62 i la Figura 63, es pot construir un gràfic d'absorbància front al temps d'irradiació (Figura 64). Com es pot observar en la Figura 64 el pendent amb el que disminueix l'absorbància, i per tant la concentració, del blau de metilè és igual tant en el blanc com en el cas en el que s'ha utilitzat catalitzador.

Tot i presentar unes excel·lents propietats mecàniques, unes bones propietats òptiques i estar compostat per TiO_2 , es pot concloure que el film de TiO_2 dipositat no presenta activitat fotocatalítica front al blau de metilè. Aquest efecte pot ser degut a que la fase cristal·lina del TiO_2 dipositat, no sigui anatasa. Encara que s'ha realitzat un tractament tèrmic per assegurar-ne la formació, no s'ha comprovat a posteriori per difracció de raigs X. Una altra causa podria ser la presència de sodi en el substrat de pyrex. Aquesta presència és capaç de fer disminuir l'activitat fotocatalítica del TiO_2 fins el punt de fer-la desaparèixer per complert.⁵⁷

4.4. Deposició conjunta de partícules i films de TiO₂

Degut a que la capacitat de destrucció fotocatalítica de blau de metilè de les plaques de pyrex recobertes amb TiO₂ és molt inferior del que s'esperava, s'ha intentat augmentar l'activitat dels films. Una estratègia molt interessant és fixar directament sobre el substrat, partícules actives catalíticament.

Seguint la metodologia descrita a l'apartat 3.5 s'ha aconseguit tenir uns films compostos per partícules actives unides a un substrat a través d'un film de TiO₂ hidrolitzat in situ, que pot ser fotocatalíticament actiu. Amb aquesta estratègia s'aconsegueix obtenir un film amb una major superfície de TiO₂ i, per tant amb una millor activitat fotocatalítica. D'altra banda, a l'utilitzar TiO₂ com a unió entre el catalitzador i el substrat, s'eviten possibles problemes d'autodestrucció fotocatalítica del propi film.

En les figures següents s'observen diferents perspectives d'un substrat d'acer recobert amb partícules de TiO₂ fixades amb un film de TiO₂, de diferents mides, unides a la superfície del substrat. En la Figura 65 i la Figura 69 es pot veure com, al voltant de les partícules més grans, el film format és més gruixut que al voltant de la resta de partícules. Això provoca que es trenqui formant cracs i, per tant, que l'adherència de les partícules més grans sigui pràcticament nul·la. En la Figura 66, Figura 67 i Figura 68 es veu com la distribució de partícules sobre el film no és homogènia.

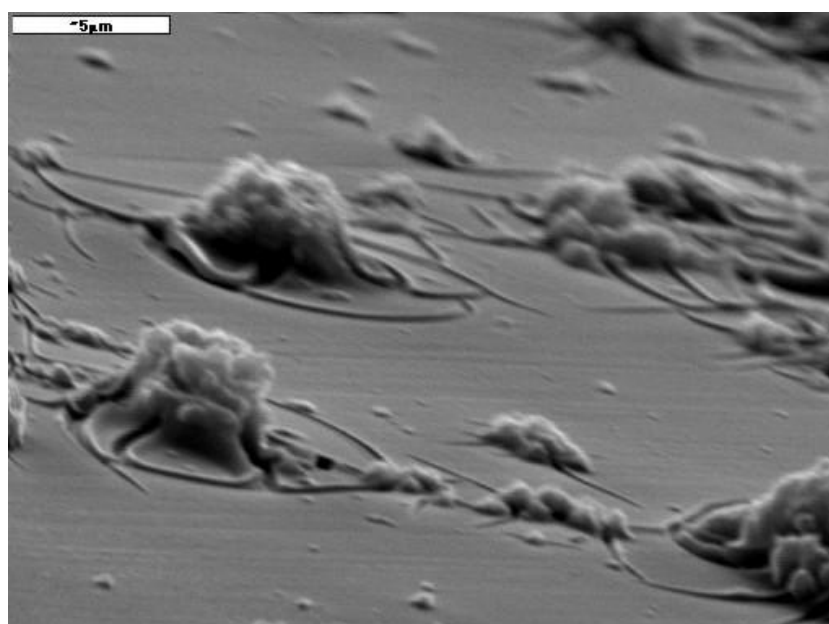


Figura 65. Microscòpia electrònica de rastreig (5000X). Escala 5 μm.

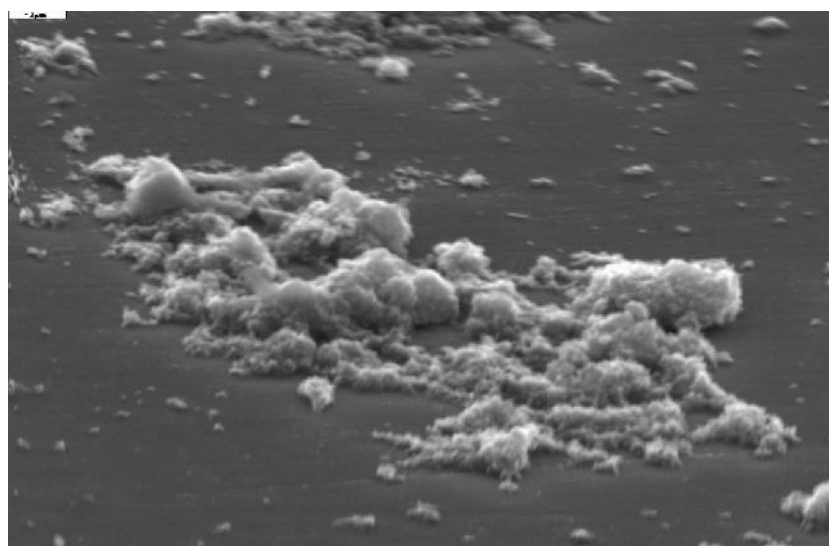


Figura 66. Microscòpia electrònica de rastreig (750X). Escala 2 μm.

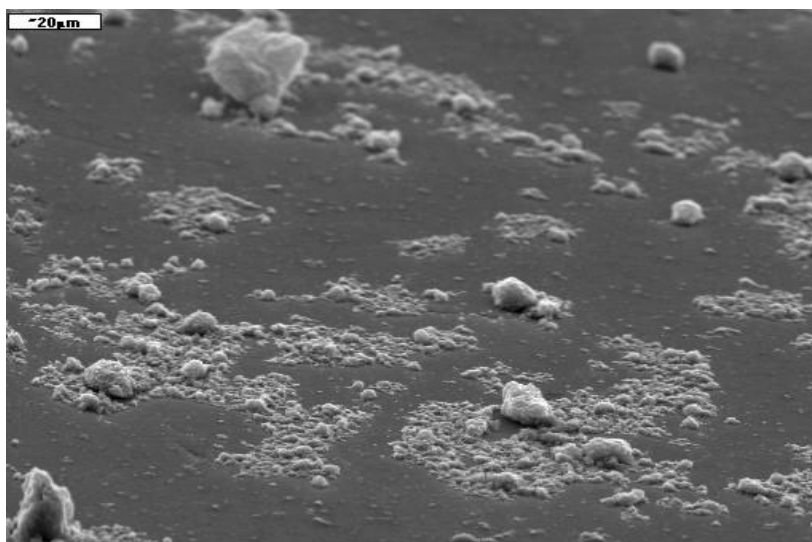


Figura 67. Microscòpia electrònica de rastreig (750X). Escala 20 μm.

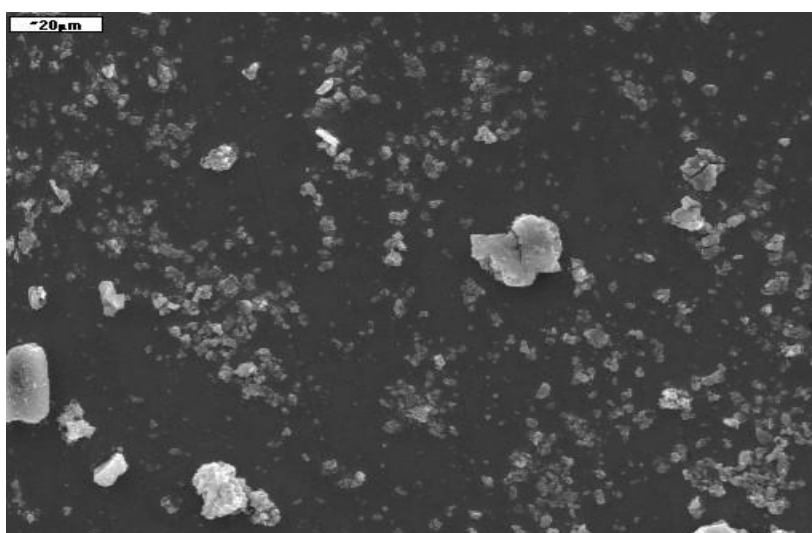


Figura 68. Microscòpia electrònica de rastreig (750X). Escala 20 μm.

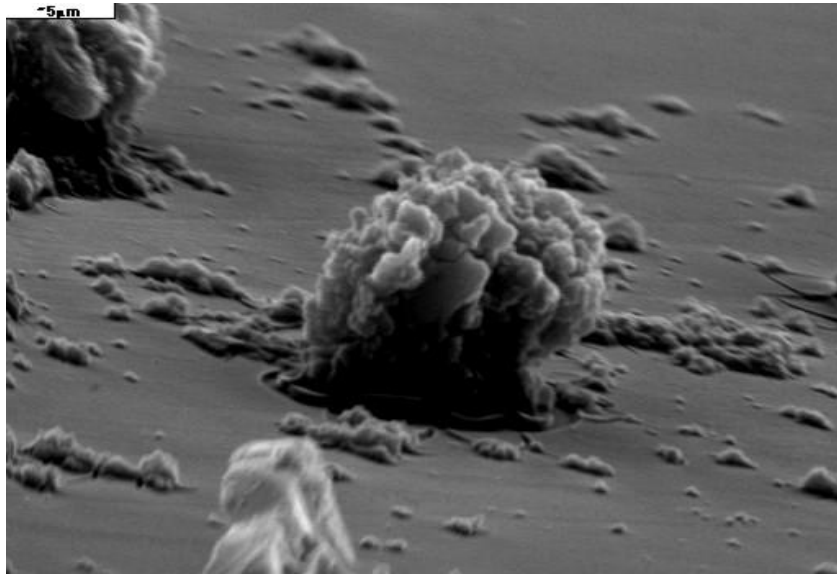


Figura 69. Microscòpia electrònica de rastreig (3500X). Escala 5 μm .

4.4.1. Activitat fotocatalítica dels films amb partícules

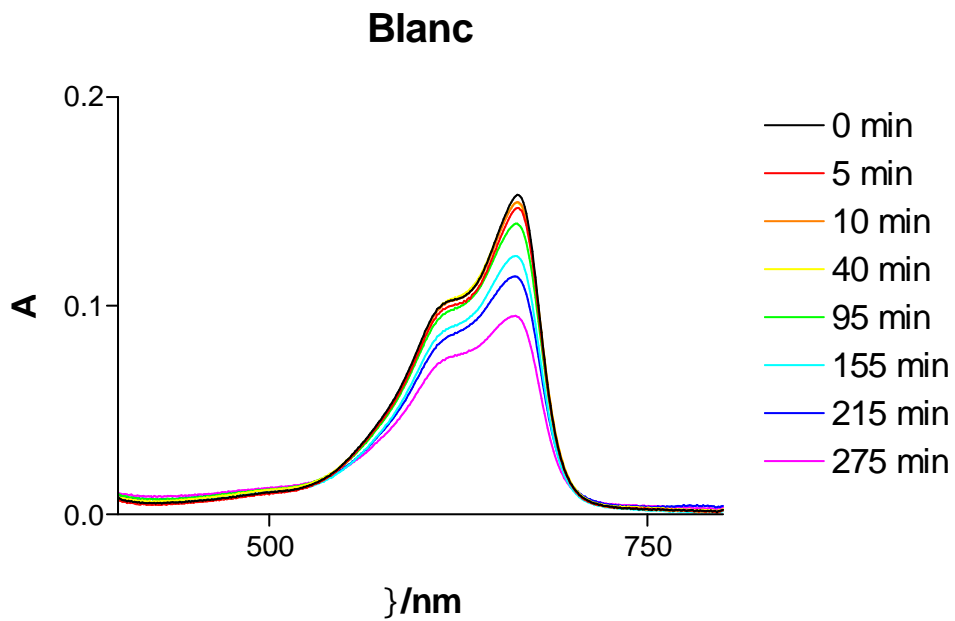


Figura 70. Destrucció de blau de metilè en absència de catalitzador.

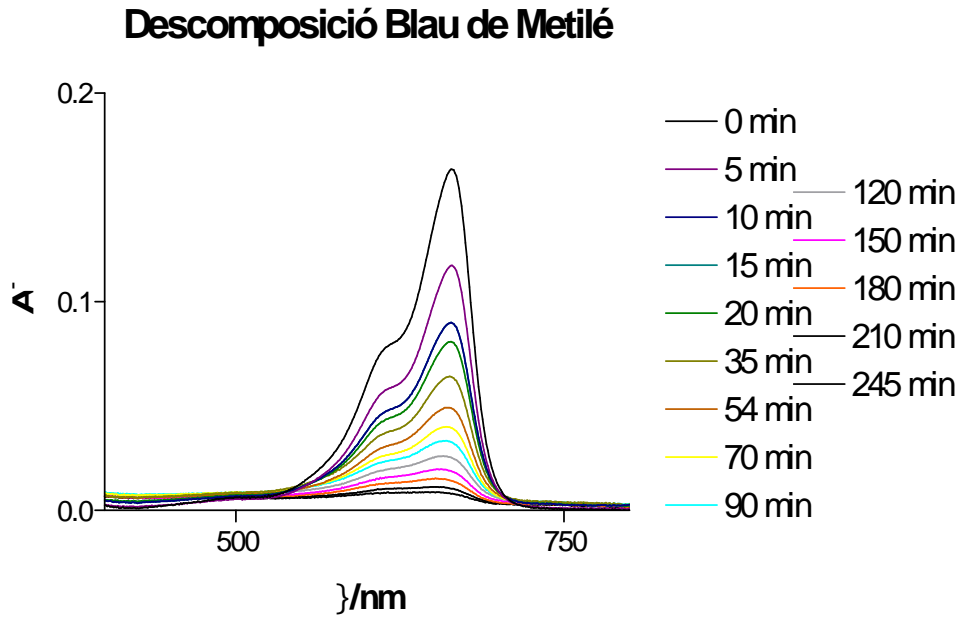


Figura 71. Destrucció de blau de metilè en presència de catalitzador.

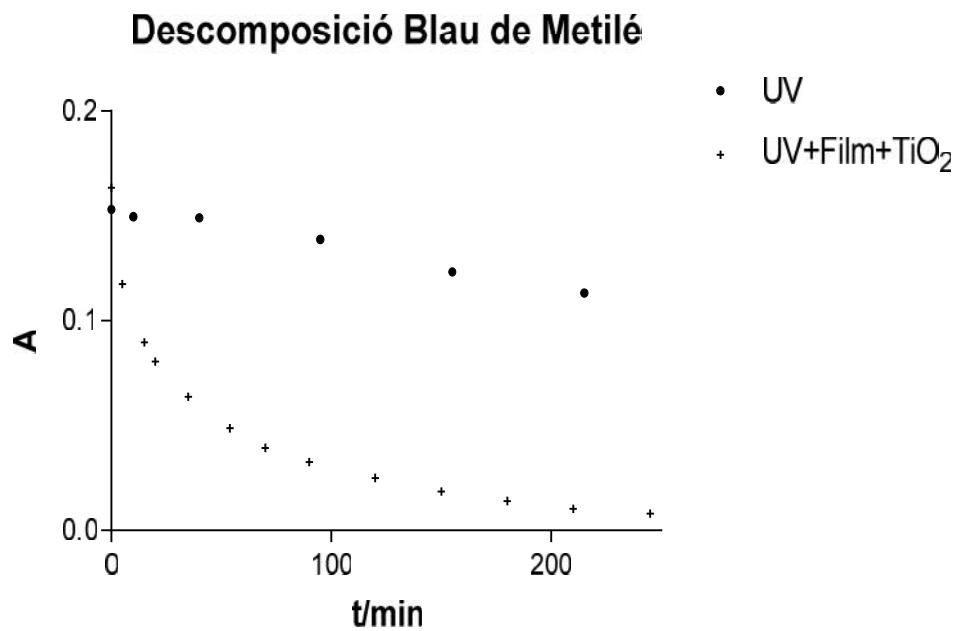


Figura 72. Absorbància del blau de metilè en funció del temps en irradiar amb llum UV tant en presència com en absència de catalitzador.

En els gràfics anteriors es pot observar com la presència de partícules fixades sobre el substrat mitjançant un film de TiO₂, incrementa notablement l'activitat fotocatalítica del sistema respecte a un film dipositat de la mateixa manera, però sense partícules.

Així doncs es confirma que la fixació de partícules de TiO_2 mitjançant films de TiO_2 hidrolitzats in situ, sobre un material inert, és una bona estratègia per aconseguir un material amb unes bones propietats mecàniques (exceptuant el desprendiment de les partícules més grans) i fotocatalíticament actiu amb el qual construir la part activa d'un sistema de destrucció fotocatalítica de contaminants en continu.

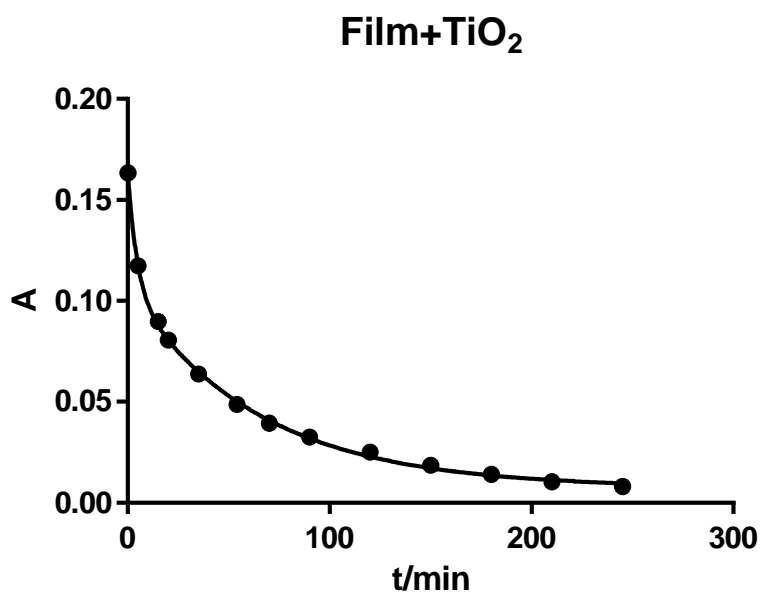


Figura 73. Ajust de la cinètica per la destrucció de clorofenol utilitzant el film+partícules de TiO_2 .

En la Figura 73 es mostra l'ajust d'una cinètica. Igual que en cas de la destrucció utilitzant partícules en suspensió, es pot observar un comportament biexponencial degut a una primera etapa ràpida d'adsorció del clorofenol sobre la superfície del catalitzador y una posterior cinètica més lenta de destrucció fotocatalítica. El coeficient de correlació de l'ajust (R^2) és 0.9992. A continuació es mostra l'equació obtinguda.

$$A = 0.007 + 0.057e^{-0.217t} + 0.099e^{-0.015t} \quad [16]$$

4.5. Disseny i construcció d'un foto-reactor de llum ultraviolada

Combinant el foto-reactor construït seguint el disseny descrit en l'apartat 3.6, i el catalitzador obtingut a partir del procediment explicat a l'apartat 3.4, s'ha aconseguit construir una unitat de destrucció fotocatalítica de contaminants en continu tant per a efluents líquids com gasosos. En el cas que ens ocupa, només es farà servir per tractar efluents en fase gas. Aquesta unitat no només és una eina per provar l'activitat fotocatalítica dels films en continu sinó que representa, gràcies a la seva mida i la senzillesa del seu ús, un primer prototipus de foto-reactor aplicable a la purificació d'aire en continu.

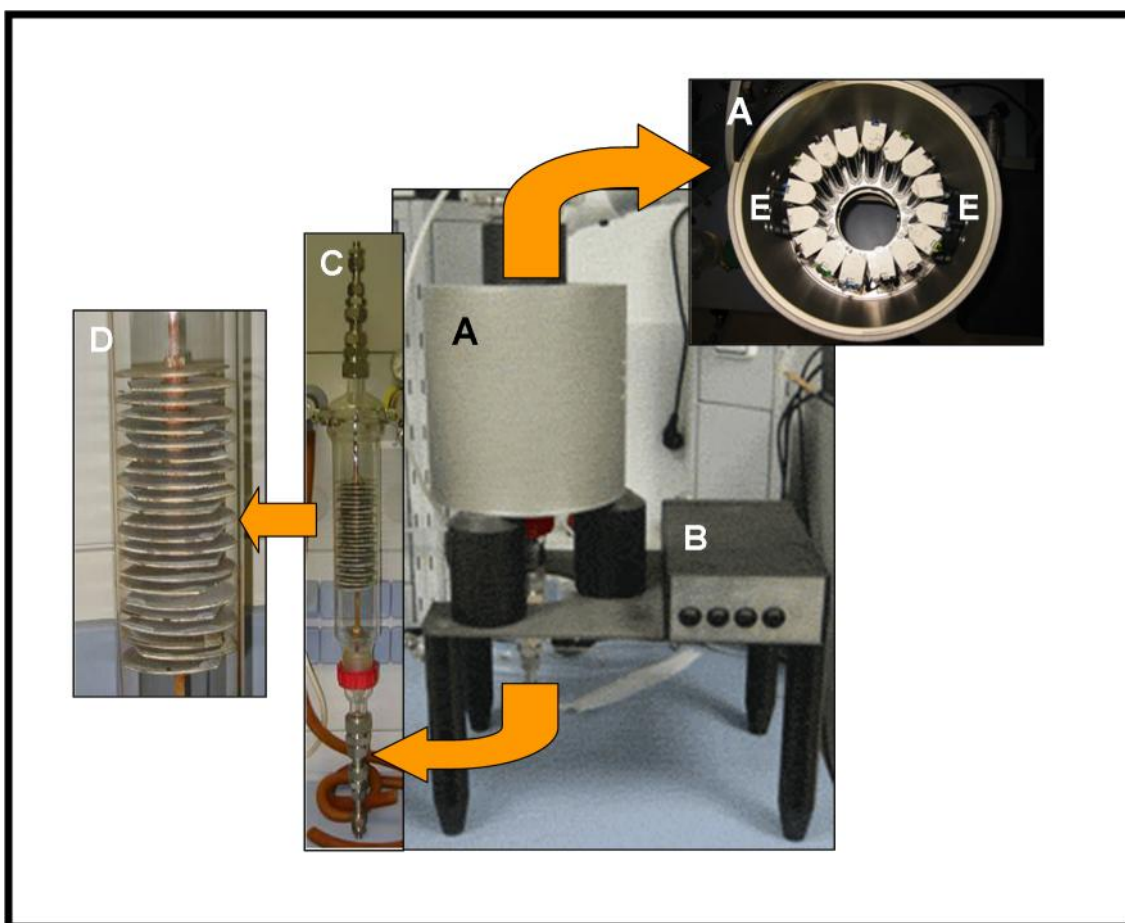


Figura 74. Fotografia del foto-reactor de destrucció en continu en la seva configuració de treball.

En la Figura 74 es poden veure les parts que componen el foto-reactor. **A** Cos del reactor, és on es troben els setze fluorescents d'UV. **B** Caixa d'interruptors, que

permeten connectar el setze fluorescents de 4 en 4 per tal d'obtenir diferents potències d'irradiació. S'hi troba també l'interruptor d'alimentació general. **C** Receptacle de pyrex tancat que permet la entrada del flux de gas contaminat i la sortida del gas tractat cap a l'espectròmetre de masses. **D** Discos d'acer AISI316 recoberts amb partícules de TiO₂, que constitueixen la zona activa del reactor. **E** Ventiladors que fan circular aire a través dels fluorescents i refrigeren el cos del reactor.

4.5.1. Activitat fotocatalítica en continu del foto-reactor

Per a avaluar el bon funcionament de tota la unitat en conjunt, és necessari realitzar una prova de destrucció fotocatalítica en continu d'un contaminant model en fase gas.

S'han realitzat els experiments de destrucció d'acetaldehid en fase gas, en continu, utilitzant el sistema format pel foto-reactor cilíndric, amb una columna de 25 discos d'acer AISI316 recoberts amb films+partícules de fotocatalitzador 2, i monitoritzant els gasos de sortida del reactor per espectrometria de masses, tal com es descriu a l'apartat 3.7. S'han obtingut les següents corbes de destrucció d'acetaldehid en funció del temps i de les etapes del procés (Figura 75).

Destrucció Acetaldehid

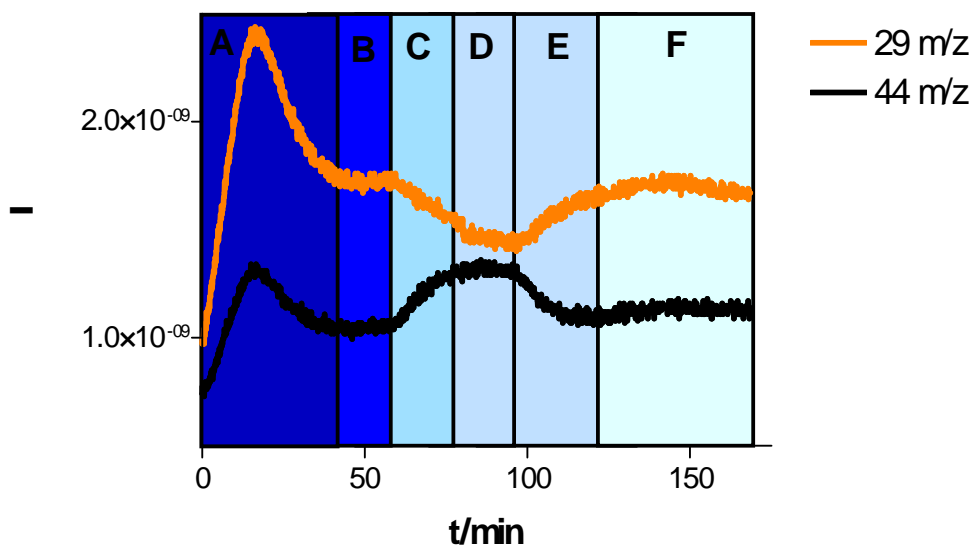


Figura 75. Representació del senyal corresponent a les m/z 29 i m/z 44 en funció del temps. Es poden observar les diferents etapes que componen l'experiment.

En el gràfic anterior (Figura 75) s'observen els senyals corresponents a les m/z 29 i m/z 44, característiques de l'acetaldehid i del diòxid de carboni, respectivament. Cal destacar que l'espectre de masses de l'acetaldehid té un senyal secundari a m/z 44, que per tant, interferirà en la detecció del CO_2 . En el sector **A** s'observa una zona inicial d'increment i estabilització dels senyals. En el sector **B** es pot veure el senyal d'acetaldehid corresponent a un cabal de 60 mg min^{-1} (1.9 l h^{-1}) abans de començar l'etapa d'irradiació. La interferència de l'acetaldehid en la detecció del senyal m/z 44 fa que aquest sigui relativament elevat ja abans d'irradiar. El sector **C** correspon a l'inici de l'etapa d'irradiació i s'observa com el senyal corresponent al acetaldehid (29 m/z) disminueix i el senyal de diòxid de carboni augmenta. En el sector **D** el senyal de diòxid de carboni s'estabilitza abans d'acabar la irradiació. El sector **E** correspon a l'etapa en la que s'atura la irradiació i es pot veure com els senyals recuperen el valor previ a l'inici de la radiació, i es mantenen estables de nou en el sector **F**.

Si representem el percentatge de destrucció d'acetaldehid en funció del temps i de les etapes del procés, obtenim el següent gràfic.

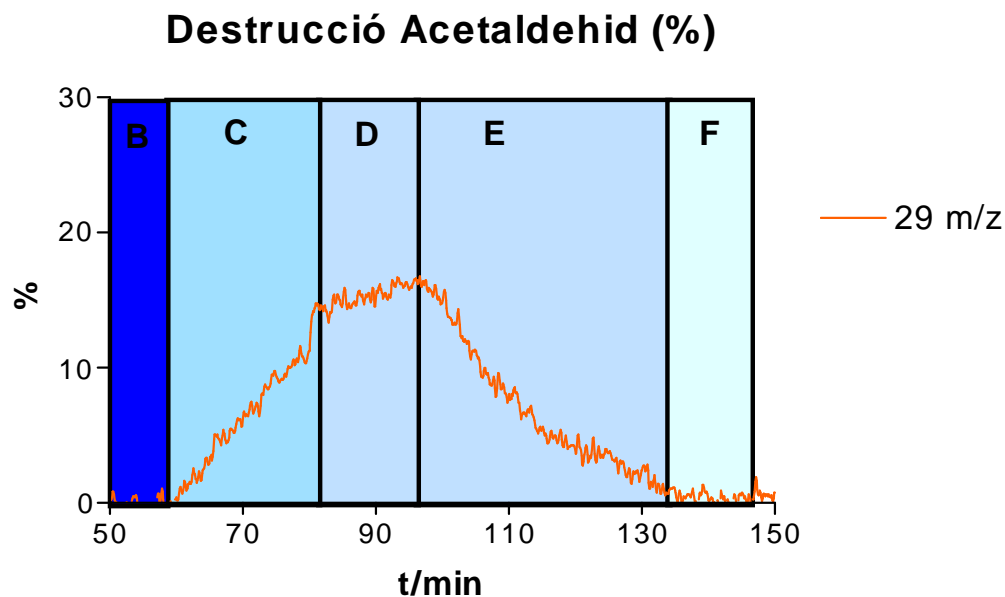


Figura 76. Corba de destrucció d'acetaldehid en funció del temps i de les etapes del procés.

Podem observar que s'arriba aproximadament a un 15 % de destrucció en continu.

Un cop obtinguts els primers resultats de destrucció amb el foto-reactor, es pot concloure que encara que destrueix acetaldehid amb un cabal de 60 mg min^{-1} (1.9 l h^{-1}), no ho fa d'una manera completa. Les condicions de treball del foto-reactor així com la utilització de diferents geometries en la part activa, són paràmetres que s'haurien d'explorar per tal d'optimitzar la destrucció del contaminant.

S'ha demostrat la idoneïtat de la combinació de foto-reactor i fotocatalitzador per a la destrucció d'acetaldehid en continu. El sistema presenta diverses vies de millora com podrien ser la geometria de les superfícies on es fixa el catalitzador i la quantitat de discos.

Tant la deposició conjunta de films de TiO_2 com la seva posterior utilització per a la destrucció de contaminants en el reactor en continu han donat lloc a una publicació científica.⁵⁸

4.6. Disseny i construcció d'un reactor de llit fluiditzat acoblat a un generador de plasma de descàrregues elèctriques per la destrucció de contaminants

4.6.1. Construcció del MA-FBR

S'ha construït el reactor MA-FBR seguint el disseny descrit en l'apartat 3.8 i utilitzant tant components comercials estàndard (tub d'acer, ràcords) com peces fetes a mida. En la Figura 77 es pot observar una imatge del reactor un cop instal·lat al laboratori així com un esquema del disseny original.

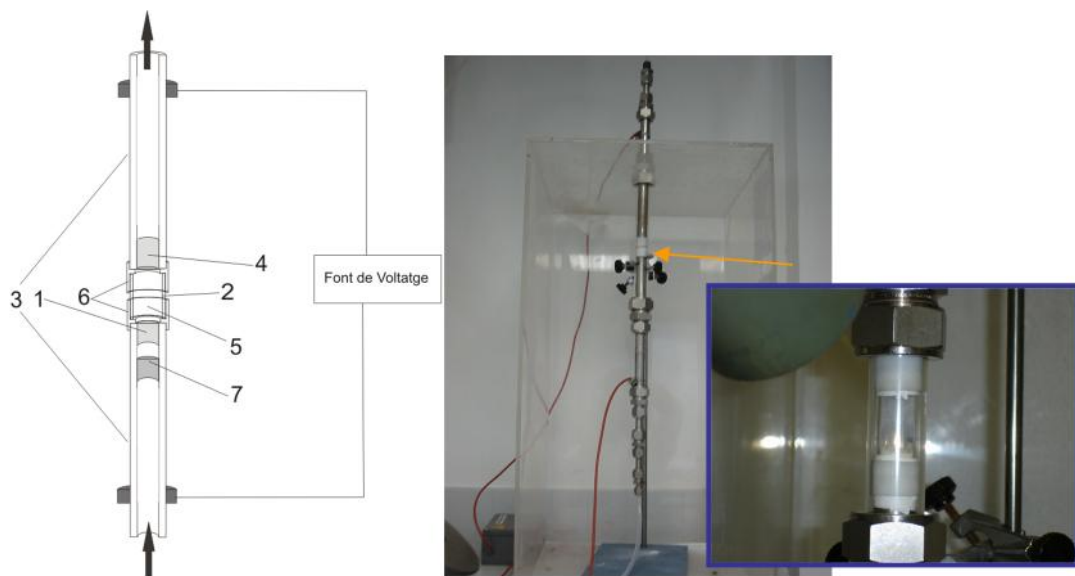


Figura 77. Disseny del MA-FBR i imatges del MA-FBR un cop construït.



Figura 78. Imatge del generador de polsos fabricat.

4.6.2. Disseny i validació d'un mètode qualitatiu de detecció del contaminants i dels subproductes formats

Tal com s'ha comentat en la part experimental (apartat 3.8.2), s'ha utilitzat la destrucció tèrmica del cloroform per validar el mètode tant de seguiment del procés de destrucció com de detecció dels productes formats. Els productes detectats han estat comparats amb els productes detectats per Bernstein et al.⁵² Així mateix, s'han realitzat destruccions tèrmiques a diferents temperatures i atmosferes per tal d'observar les cinètiques de destrucció així com la influència de l'atmosfera tant en la temperatura de destrucció com en els subproductes formats.

Els experiments que s'han dut a terme són els següents:

1. Temperatura constant des de 630 °C fins 1017 °C en atmosfera d'He (Taula 15)
2. Rampa de temperatura des de 80 °C fins 1050 °C en diferents atmosferes (Taula 12)

4.6.2.1. Destrucció tèrmica amb rampa de temperatures

S'han realitzat experiments variant les concentracions de gasos en l'efluent a tractar. D'aquesta manera es pretén estudiar el paper que tenen tant l'oxigen com el vapor d'aigua en aquest tipus de reaccions. Les condicions dels experiments es resumeixen en la Taula 12. Els experiments, el seguiment de la reacció i l'anàlisi del productes formats s'ha realitzat seguint els procediment descrit en 3.8.2.

Taula 12. Condicions experimentals en el mode de rampa de temperatura.

Experiment	Cabal total (ml/min)	He en CHCl ₃ (ml/min)	O ₂ (ml/min)	He en (H ₂ O) (ml/min)	% CHCl ₃	% O ₂	% H ₂ O
A	240	80	-	-	10,7	-	-
B	240	80	-	60	10,7	-	0,8
C	240	80	-	80	10,7	-	1,1
D	240	80	-	40	10,7	-	0,5
E	240	80	50	-	10,7	20,8	-
F	240	80	14	-	10,7	5,8	-
G	240	80	50	40	10,7	20,8	0,5

La Figura 79 mostra la variació de la concentració de cloroform en el corrent de gas en funció de la temperatura durant la seva destrucció utilitzant una rampa de temperatura en presència de diferents concentracions d'oxigen i vapor d'aigua.

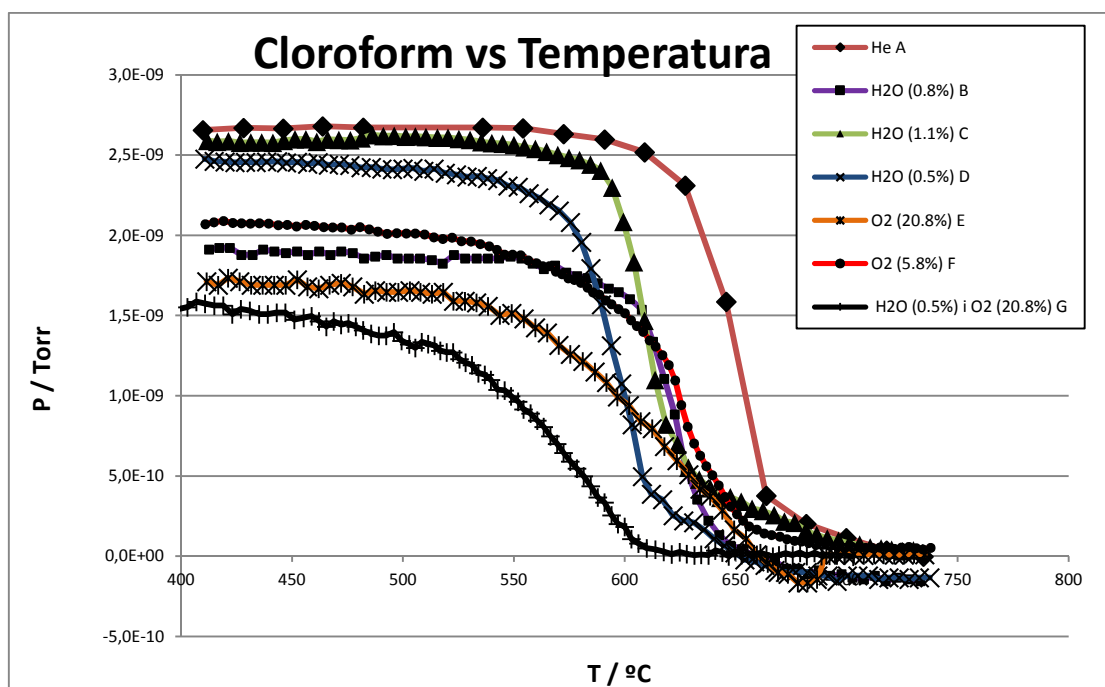


Figura 79. Evolució de la concentració de cloroform en el corrent de gas en funció de la temperatura en diferents atmosferes. Les línies no representen cap ajust, són per diferenciar les sèries entre elles.

Figura 80 mostra les temperatures a les que s'assoleixen el 10%, 50% i 90% d'eliminació de cloroform. La influència de les concentracions d'oxigen, d'aigua i d'una barreja d'oxigen/aigua present en el sistema es compara amb el mateix experiment realitzat amb heli. Tots els resultats mostrats a la Figura 80 es resumeixen en la Taula 13.

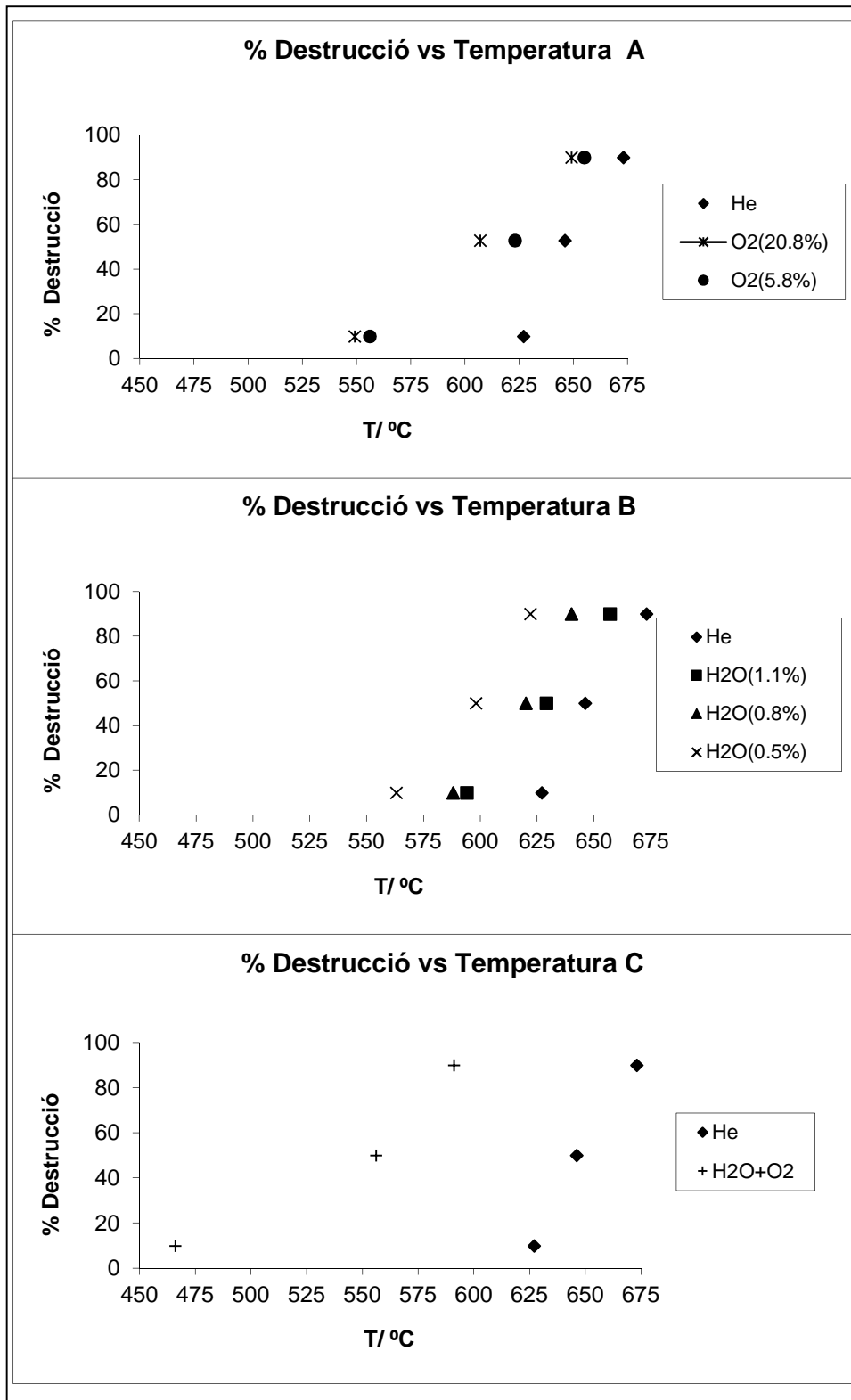


Figura 80. Les temperatures de 10%, 50% i 90% d'eliminació de cloroform en diferents atmosferes. A comparació entre atmosfera d'heli i oxigen. B comparació entre atmosfera d'heli i vapor d'aigua. C comparació entre atmosfera d'heli i oxigen més vapor d'aigua.

Taula 13. Temperatures de 10%, 50% i 90% d'eliminació de cloroform.

Experiment	10% (°C)	50% (°C)	90% (°C)
A	627	646	673
B	549	607	649
C	556	623	655
D	594	629	657
E	588	620	640
F	563	598	622
G	466	556	591

Com es pot observar en els valors resumits en la Taula 13, l'addició d'oxigen en el reactor accelera la reacció de descomposició. Per altra banda la presència de vapor d'aigua augmenta la velocitat de reacció quan hi és present en petites quantitats (1,1%). Aquest efecte disminueix quan la seva concentració augmenta. Quan s'addiciona una barreja d'oxigen i vapor d'aigua es produeix un efecte sinèrgic que fa que la destrucció del cloroform es doni encara a més baixa temperatura.

Tal com es descriu en el protocol d'anàlisi (3.8.2) els productes formats en fase gas s'han detectat directament a la sortida del reactor per espectroscòpia de masses (Figura 79) i els residus que han quedat en el reactor s'han extret i s'han analitzat per cromatografia de gasos acoblada a espectroscòpia de masses (GC-MS) (Figura 81). Tots els productes detectats tant directament a la sortida del reactor com en l'extracte del reactor, es resumeixen en la Taula 14.

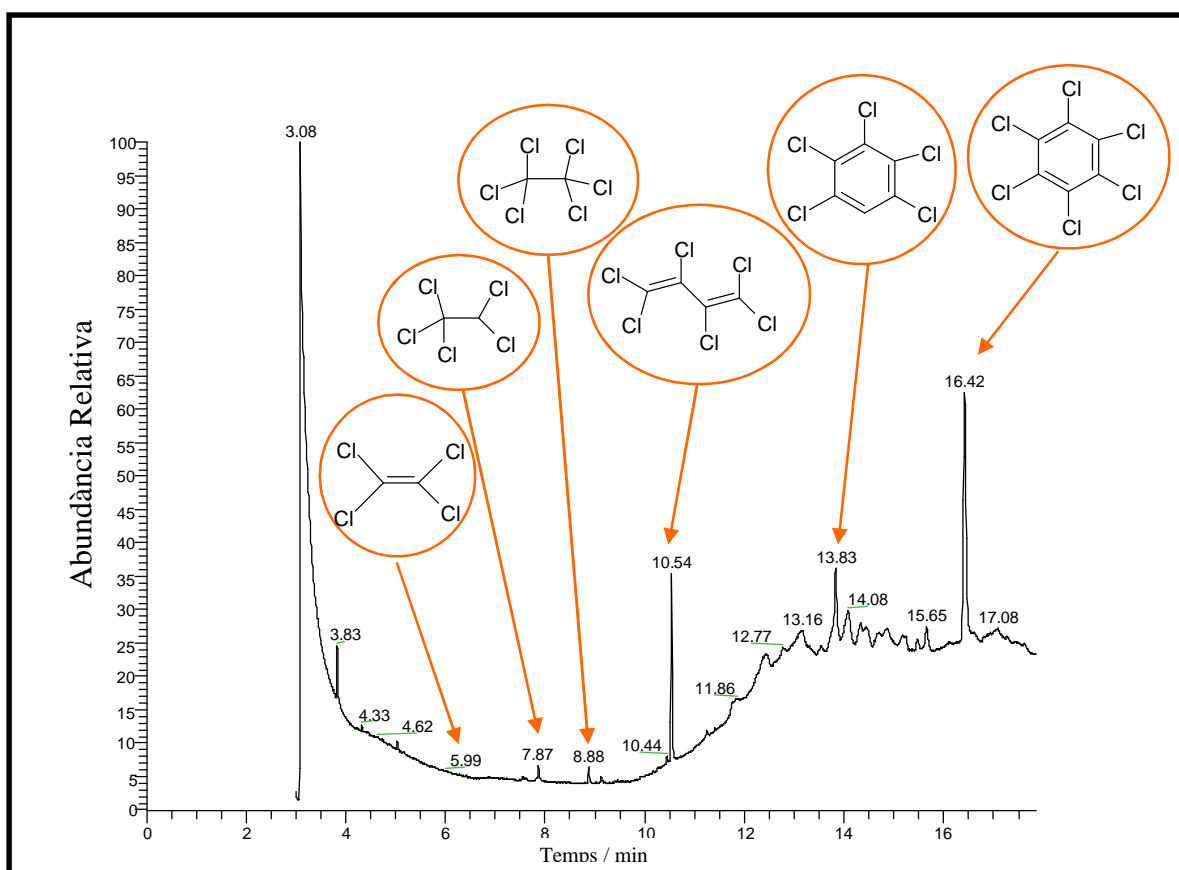


Figura 81. Exemple de cromatograma obtingut al analitzar els extractes del reactor on s'observen les espècies generades i retingudes dins del reactor durant el procés de destrucció.

4. Resultats i discussió

Taula 14 Totalitat dels productes detectats en els experiments de destrucció tèrmica amb rampa de temperatura (Y=detectat, N=no detectat).

		Experiment							
		m/z	A	B	C	D	E	F	G
Cloroform	CHCl ₃	83, 85, 47, 87, 48, 49	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
Clor	Cl ₂	70, 35	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
Àcid Clorhídric	HCl	36	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
Tetraclorur de carboni	CCl ₄	117	Y	Y	Y	Y	Y	N	Y
Diclorometà	CCl ₂ H ₂	49, 84, 86	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
Tetracloroetilè	C ₂ Cl ₄	166	N	N	Y	Y	Y	N	Y
Hexacloroetà	C ₂ Cl ₆	117	Y	Y	Y	Y	Y	N	Y
Pentaclororetà	C ₂ Cl ₅ H	117	Y	Y	Y	Y	Y	N	Y
Clorur de vinil	C ₂ ClH ₃	62	N	N	N	Y	Y	N	Y
Dicloroetilè	C ₂ Cl ₂ H ₂	61	N	N	N	Y	Y	N	Y
Tricloroetilè	C ₂ Cl ₃ H	93 or 95	N	N	N	Y	Y	N	Y
Dicloroetí	C ₂ Cl ₂	94	N	N	Y	Y	Y	Y	Y
Tetraclorociclopropà	C ₃ Cl ₄	141	N	N	N	Y	Y	N	Y
Hexaclorobutadiè	C ₄ Cl ₆	225	N	N	N	Y	Y	N	Y
Benzè	C ₆ H ₆	78	N	N	N	Y	Y	N	Y
Hexaclorobenzè	C ₆ Cl ₆	284	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
Pentaclorobenzè	C ₆ Cl ₅ H	250	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
Metà	CH ₄	16	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
Etilè	C ₂ H ₄	28	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
Età	C ₂ H ₃	28	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
Acetilè	C ₂ H ₂	26	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
Fosgè	COCl ₂	63	N	N	N	Y	Y	Y	Y
Diòxid de carboni	CO ₂	44	N	N	Y	Y	Y	Y	Y
Monòxid de carboni	CO	28	N	Y	Y	Y	Y	Y	Y
Formaldehid	HCHO	29	N	Y	Y	Y	Y	Y	Y

Durant aquests experiments s'han format i detectat qualitativament les mateixes espècies policlorades descrites a la bibliografia.⁵² Aquests resultats confirmen que la metodologia de seguiment de la destrucció i d'anàlisi dels productes formats és adequada.

Per altra banda es confirma la formació de productes altament perillosos degut a la seva toxicitat com per exemple l'hexaclorobenzè.⁵⁹

4.6.2.2. Destrucció tèrmica a temperatura constant

Per realitzar aquest tipus d'experiments s'ha seguit el procediment descrit en l'apartat 3.8.2.1.

Tant el seguiment de la reacció com l'anàlisi del productes formats s'ha realitzat seguint el procediment descrit en 3.8.2.

S'han realitzat experiments variant la temperatura de destrucció de cloroform conservant sempre la mateixa atmosfera (He) en l'efluent a tractar. Les condicions del experiments es resumeixen en la Taula 15.

Taula 15. Condicions experimentals en el mode de temperatura constant.

Experiment	Temp (°C)	% CHCl ₃	% H ₂ O	% O ₂	Cabal Total (ml/min)
H	500	10,7	-	-	240
I	630	10,7	-	-	240
J	913	10,7	-	-	240
K	1017	10,7	-	-	240

En la Figura 82 es mostra el percentatge de destrucció en funció de la temperatura.

En les Figura 83 i Figura 84 es pot observar la variació de la concentració de cloroform en funció del temps en cadascun dels experiments de destrucció tèrmica a temperatura constant. S'observen també les tres etapes de l'experiment: estabilització dels senyals fent circular el gas pel bypass, destrucció i recuperació dels senyals inicials. S'observa que el senyal corresponent a cloroform desapareix en més o menys proporció en funció de la temperatura de treball. Així mateix es pot observar com la destrucció de cloroform provoca la formació de clorur d'hidrogen. S'ha representat també el senyal corresponent al metà com a referència.

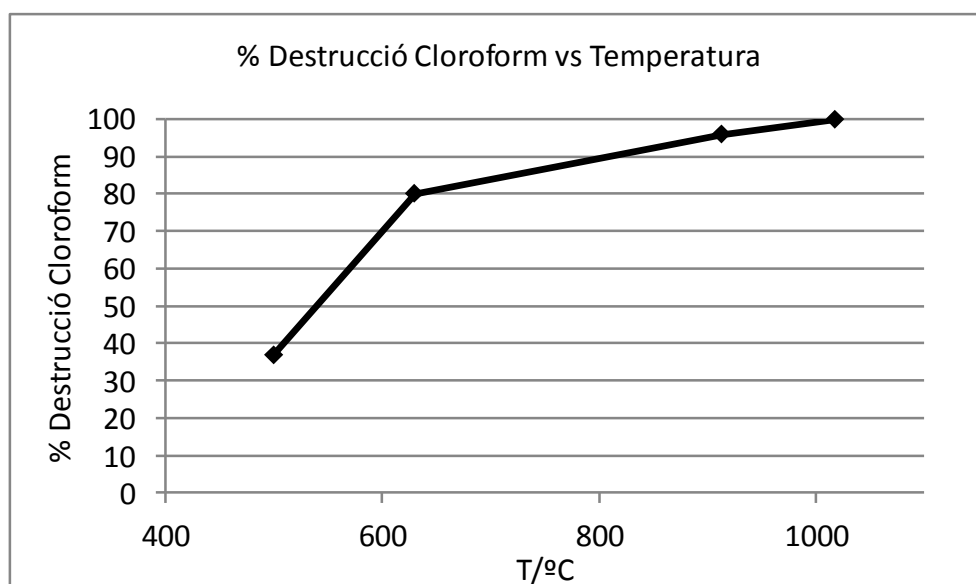


Figura 82. Percentatge de destrucció de cloroform en funció de la temperatura del reactor.

En la Figura 82 s'observa que a partir de 500 °C ja és produïx una destrucció parcial de cloroform al circular dins del reactor. Es pot observar també com el percentatge de destrucció es proporcional a la temperatura, assolint, en l'experiment realitzat a 1017 °C, un 100 % de destrucció de cloroform. Com es pot veure en la Taula 16 els subproductes formats a les diferents temperatures són diferents.

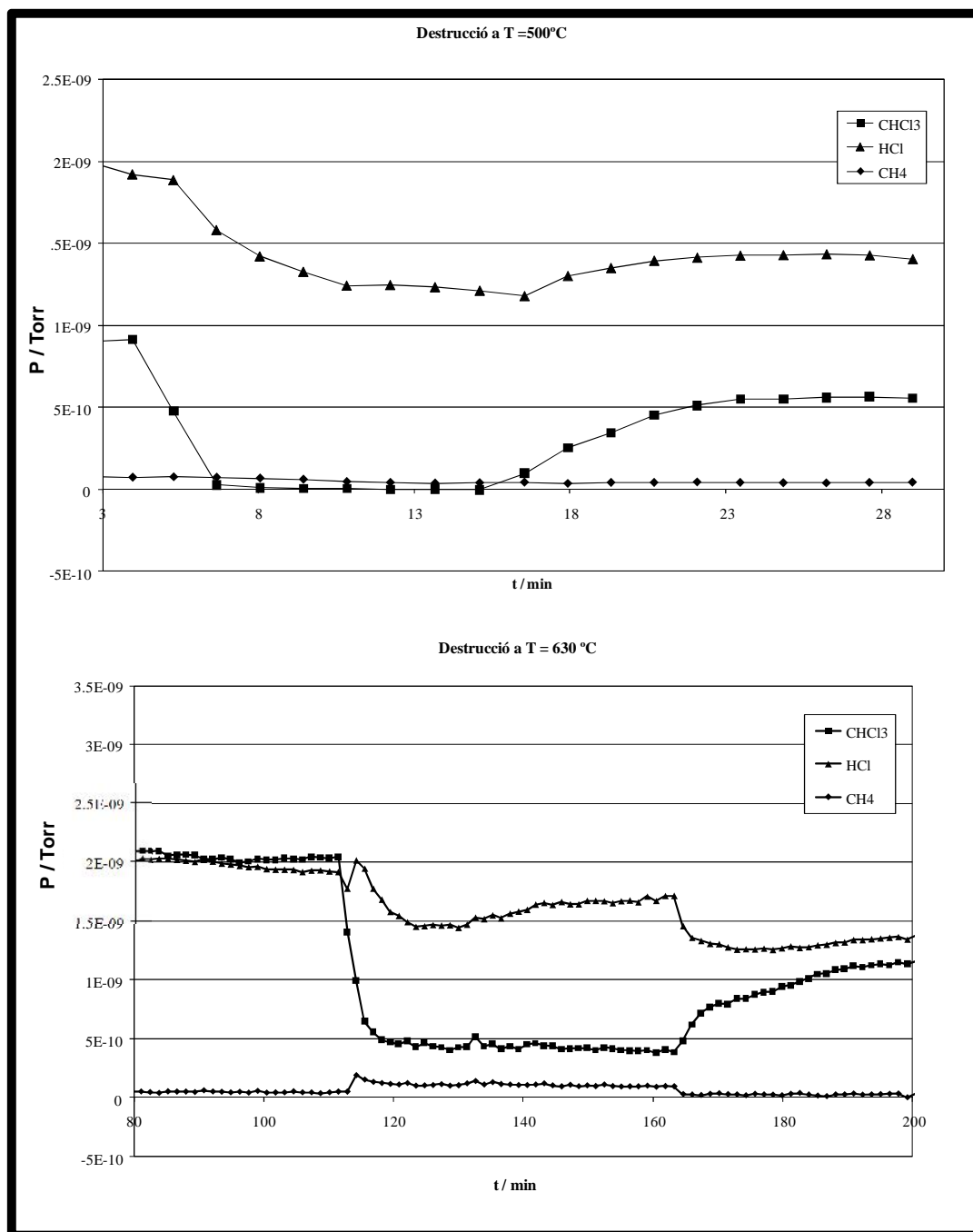


Figura 83. Descomposició tèrmica de cloroform a 500 °C i a 630 °C. Es representen els senyals corresponents a CHCl₃, HCl, i CH₄ front del temps de reacció. Es diferencien les tres etapes del procés.

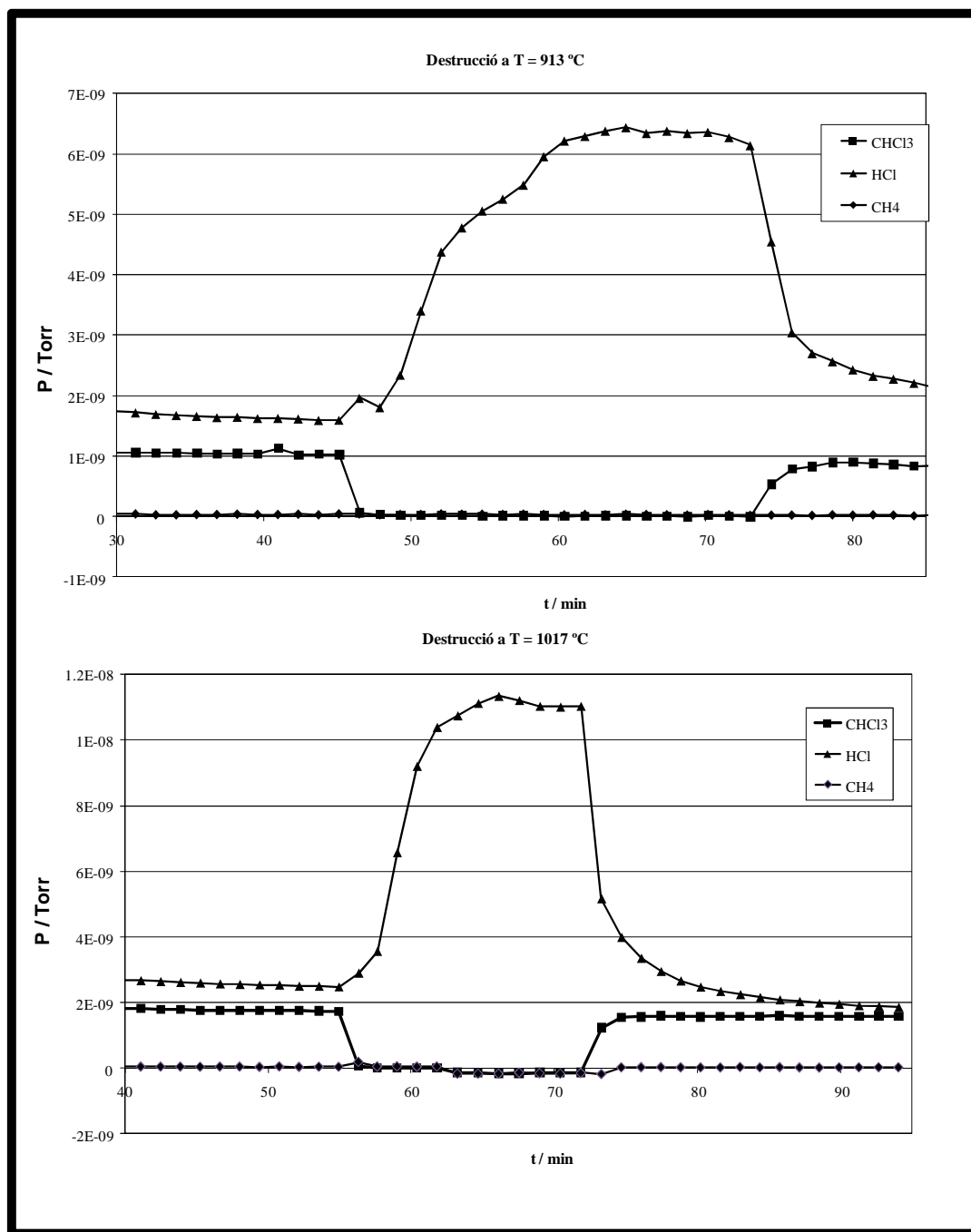


Figura 84. Descomposició tèrmica de cloroform a 913°C i a 1.017 °C. Es representen els senyals corresponents a CHCl₃, HCl, i CH₄ front del temps de reacció. Es diferencien les tres etapes del procés

En la Taula 16 es resumeixen els tots els productes detectats tant directament a la sortida del reactor com en l'extracte del reactor.

Taula 16. Tots els productes detectats en els experiments de destrucció tèrmica amb temperatura constant.

		m/z	Experiment			
			H	I	J	K
Cloroform	CHCl ₃	83, 85, 47, 87, 48, 49	Y	Y	Y	Y
Clor	Cl ₂	70, 35	Y	Y	Y	Y
Àcid Clorhídric	HCl	36	Y	Y	Y	Y
Tetraclorur de carboni	CCl ₄	117	Y	Y	Y	N
Diclorometà	CCl ₂ H ₂	49, 84, 86	Y	Y	Y	Y
Tetracloroetilè	C ₂ Cl ₄	166	Y	Y	Y	N
Hexacloroetà	C ₂ Cl ₆	117	Y	Y	Y	N
Pentacloroetà	C ₂ Cl ₅ H	117	Y	Y	Y	N
Clorur de vinil	C ₂ ClH ₃	62	N	Y	Y	N
Dicloroetilè	C ₂ Cl ₂ H ₂	61	N	Y	Y	N
Tricloroetilè	C ₂ Cl ₃ H	93 or 95	N	Y	Y	N
Dicloroetí	C ₂ Cl ₂	94	Y	Y	Y	Y
Tetraclorociclopropà	C ₃ Cl ₄	141	N	Y	Y	N
Hexaclorobutadiè	C ₄ Cl ₆	225	N	Y	Y	N
Benzè	C ₆ H ₆	78	N	Y	Y	N
Hexaclorobenzè	C ₆ Cl ₆	284	Y	Y	Y	Y
Pentaclorobenzè	C ₆ Cl ₅ H	250	Y	Y	Y	Y
Metà	CH ₄	16	Y	Y	Y	Y
Etilè	C ₂ H ₄	28	Y	Y	Y	Y
Età	C ₂ H ₃	28	Y	Y	Y	Y
Acetilè	C ₂ H ₂	26	Y	Y	Y	Y
Fosgè	COCl ₂	63	N	Y	Y	Y
Diòxid de carboni	CO ₂	44	Y	Y	Y	Y
Monòxid de carboni	CO	28	Y	Y	Y	Y
Formaldehid	HCHO	29	Y	Y	Y	Y

Es confirma un altre cop la idoneïtat del mètode de detecció de tots els productes descrits en la destrucció tèrmica de cloroform. El mètode analític pot ser utilitzat doncs, per avaluar la capacitat del MA-FBR per a la destrucció de cloroform.

4.6.3. Avaluació de la capacitat del MA-FBR per destruir contaminants tipus: contaminants clorats

A continuació es mostren els resultats obtinguts després de realitzar les destruccions en les diferents condicions resumides en la Taula 17 y la Taula 18. Els experiments s'han realitzat seguint els protocols descrits l'apartat 3.8.4.

Per avaluar la influència de la freqüència del polsos, els experiments s'han realitzar mantenint el voltatge a 40 kV.

Taula 17 Condicions experimentals de la sèrie d'experiments destinada a avaluar la influència de la freqüència del polsos.

Experiment	v/Hz	% CHCl ₃	% H ₂ O	% O ₂	Cabal total (ml/min)
L	500	10,7	-	-	240
M	1000	10,7	-	-	240
N	1500	10,7	-	-	240

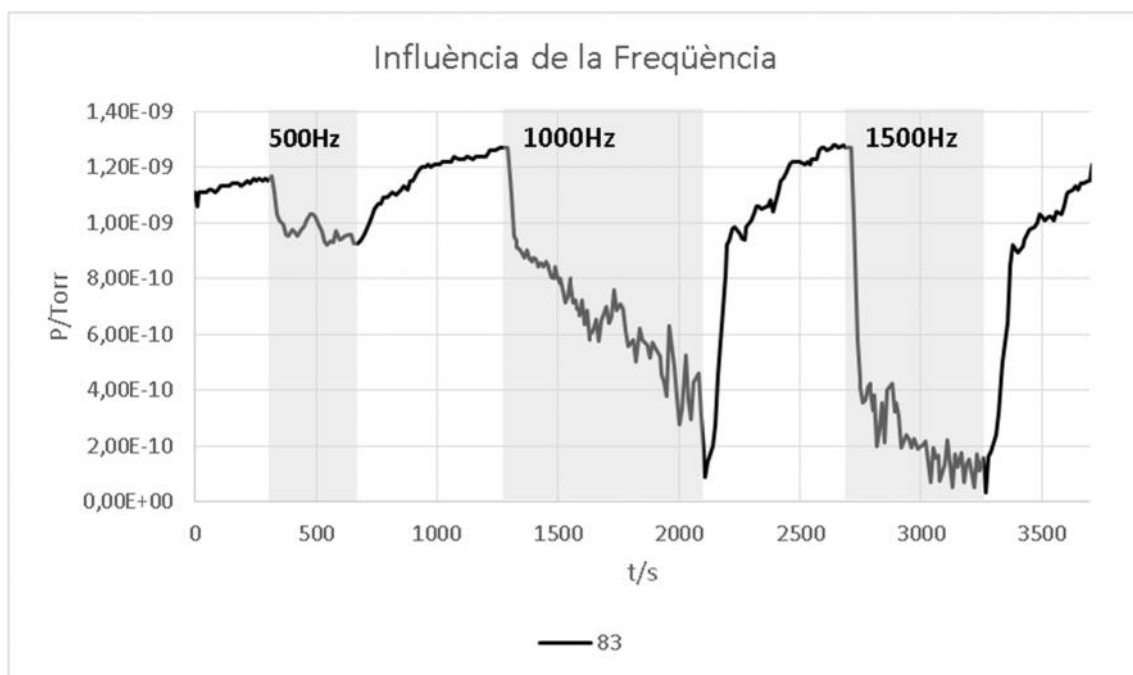


Figura 85. Evolució del senyal corresponent al cloroform ($m/z=83$) en funció de la freqüència. Zones de funcionament del sistema ombrejades.

En la Figura 85 es pot observar l'evolució del senyal corresponent al cloroform. Es poden veure tres experiments de destrucció a les tres freqüències d'estudi. Les zones ombrejades corresponen a períodes en el que el generador de polsos està en funcionament. S'observa que el percentatge de destrucció de cloroform augmenta amb l'augment de la freqüència dels polsos.

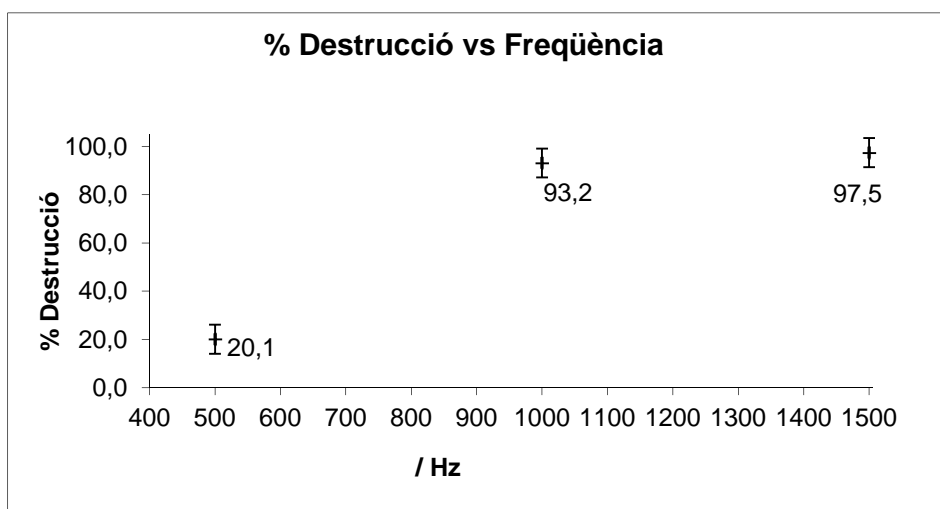


Figura 86. Percentatge de destrucció de cloroform en funció de la freqüència.

En la Figura 86 es mostra un gràfic resum de les destruccions aconseguides en funció de la freqüència aplicada a la cel·la de reacció. Es pot observar com s'arriba a un 97 % de destrucció quan es realitza la destrucció a la freqüència màxima del reactor 1.5 kHz.

Per avaluar la influència del voltatge dels polsos, els experiments s'han realitzat mantenint la freqüència a 1000 Hz.

Taula 18. Condicions experimentals de la sèrie d'experiments destinada a avaluar la influència de del voltatge.

Experiment	voltatge/V	% CHCl ₃	% H ₂ O	% O ₂	Cabal Total (ml/min)
O	10.000	10,7	-	-	240
P	20.000	10,7	-	-	240
Q	40.000	10,7	-	-	240

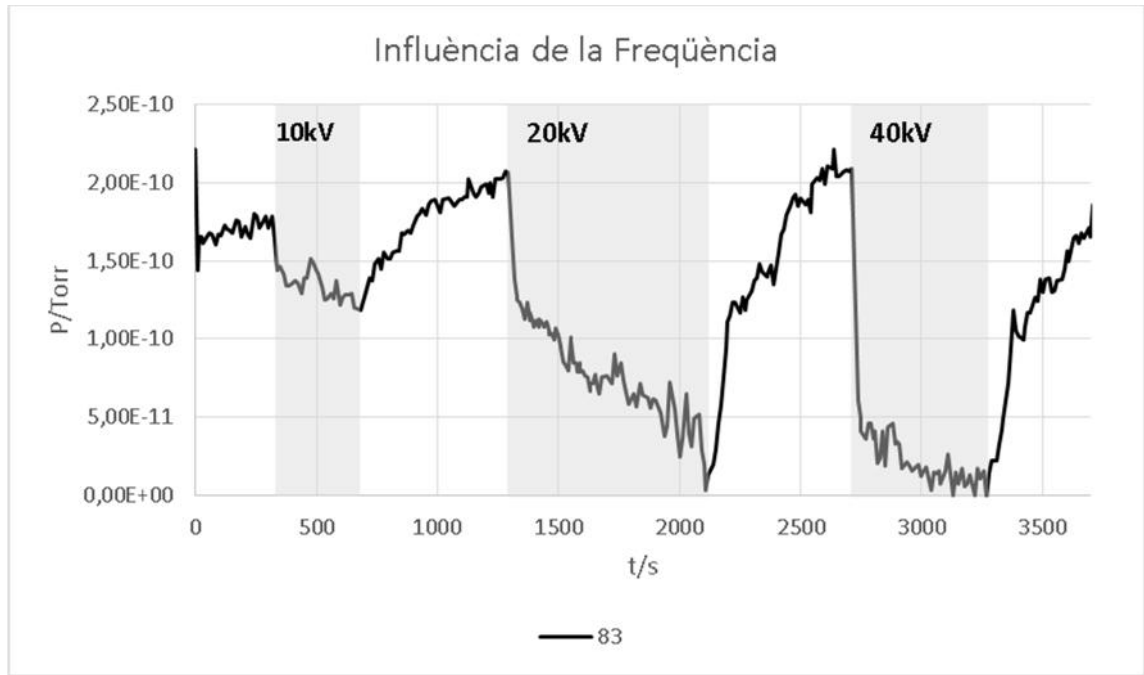


Figura 87. Evolució del senyal corresponent al cloroform ($m/z=83$) en funció del voltatge. Zones de funcionament del sistema ombrejades.

En la Figura 87 es pot observar l'evolució del senyal corresponent al cloroform. Es poden veure tres experiments de destrucció als tres voltatges d'estudi. Les zones ombrejades corresponen a períodes en què el generador de polsos està en funcionament. S'observa que el percentatge de destrucció de cloroform augmenta amb l'augment del voltatge dels polsos.

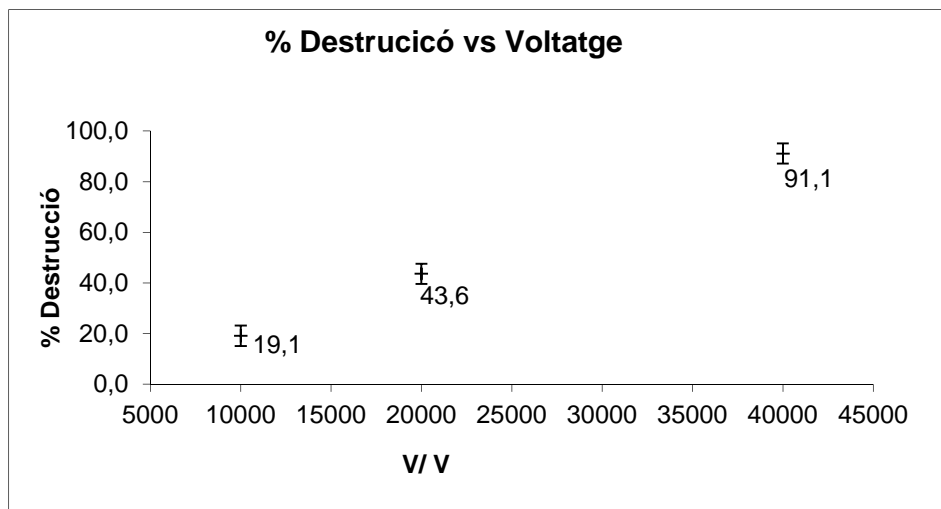


Figura 88. Percentatge de destrucció de cloroform en funció del voltatge.

4. Resultats i discussió

Per avaluar el funcionament del MA-FBR s'ha realitzat una destrucció en les condicions òptimes quant a percentatge de destrucció, que alhora són les més desfavorables en la formació de productes d'elevada toxicitat (experiment G de l'apartat de destrucció tèrmica) i es resumeixen en la taula següent (Taula 19). Aquesta destrucció s'ha realitzat a 40 kV i 1.5 kHz.

Taula 19. Condicions experimentals del experiment en condicions òptimes.

Experiment	Cabdal total (ml/min)	He en CHCl ₃ (ml/min)	O ₂ (ml/min)	He en H ₂ O (ml/min)	% CHCl ₃	% O ₂	% H ₂ O
R	240	80	50	40	10,7	20,8	0,5

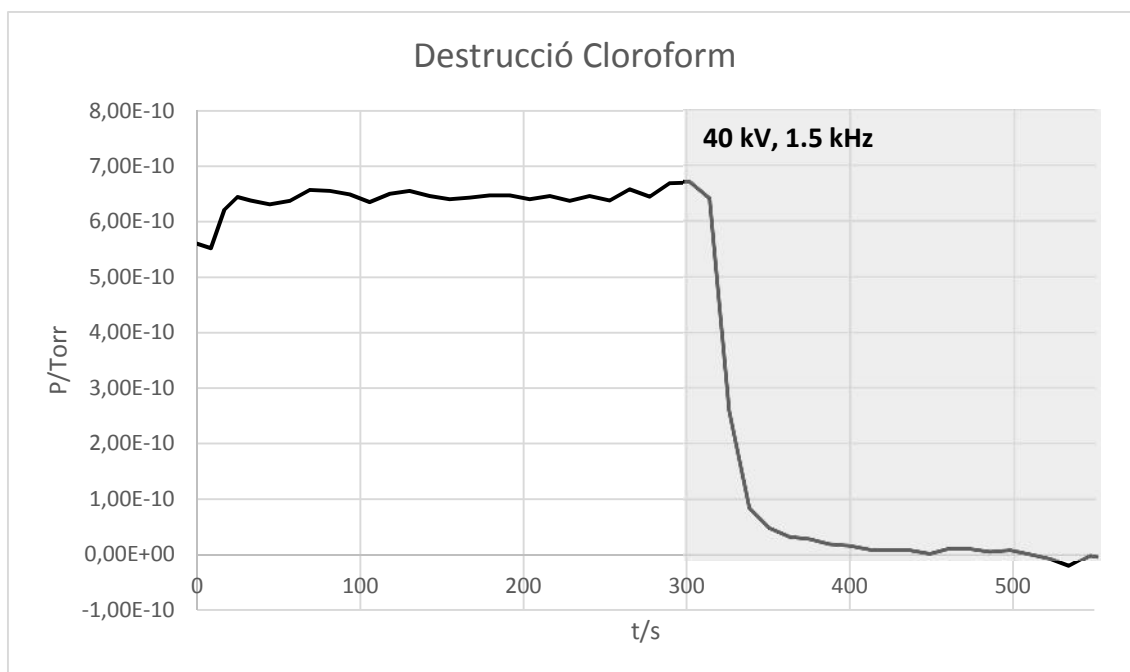


Figura 89. Evolució del senyal corresponent al cloroform (M/z=83).

En la Figura 89 es pot observar com en les condicions òptimes de treball s'arriba a un 100 % de destrucció. Això reconfirma l'efecte que tenen l'O₂ i l'H₂O així com el voltatge i la freqüència en la destrucció del cloroform.

4. Resultats i discussió

Taula 20. Totalitat dels productes detectats en els experiments de destrucció utilitzant el MA-FBR (Y=detectat, N=no detectat).

		Experiment							
		m/z	L	M	N	O	P	Q	R
Cloroform	CHCl ₃	83, 85, 47, 87, 48, 49	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
Clor	Cl ₂	70, 35	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
Àcid Clorhídric	HCl	36	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
Tetraclorur de carboni	CCl ₄	117	Y	Y	Y	Y	Y	Y	N
Diclorometà	CCl ₂ H ₂	49, 84, 86	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
Tetracloroetilè	C ₂ Cl ₄	166	N	N	N	N	N	N	N
Hexacloroetà	C ₂ Cl ₆	117	Y	Y	Y	Y	Y	Y	N
Pentaclororetà	C ₂ Cl ₅ H	117	Y	Y	Y	Y	Y	Y	N
Clorur de vinil	C ₂ ClH ₃	62	N	N	N	N	N	N	N
Dicloroetilè	C ₂ Cl ₂ H ₂	61	N	N	N	N	N	N	N
Tricloroetilè	C ₂ Cl ₃ H	93 or 95	N	N	N	N	N	N	N
Dicloroetí	C ₂ Cl ₂	94	N	N	N	N	N	N	Y
Tetraclorociclopropà	C ₃ Cl ₄	141	N	N	N	N	N	N	N
Hexaclorobutadiè	C ₄ Cl ₆	225	N	N	N	N	N	N	N
Benzè	C ₆ H ₆	78	N	N	N	N	N	N	N
Hexaclorobenzè	C ₆ Cl ₆	284	Y	Y	Y	Y	Y	Y	N
Pentaclorobenzè	C ₆ Cl ₅ H	250	Y	Y	Y	Y	Y	Y	y
Metà	CH ₄	16	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
Etilè	C ₂ H ₄	28	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
Età	C ₂ H ₃	28	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
Acetilè	C ₂ H ₂	26	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
Fosgè	COCl ₂	63	N	N	N	N	N	N	Y
Diòxid de carboni	CO ₂	44	N	N	N	N	N	N	Y
Monòxid de carboni	CO	28	N	N	N	N	N	N	Y
Formaldehid	HCHO	29	N	N	N	N	N	N	Y

En la Taula 20 s'observen les espècies formades en la destrucció del cloroform. Es pot observar que en l'experiment R (Taula 19) no es detecta la formació d'hexaclorobenzè, un dels productes més tòxics formats en la destrucció de cloroform. Es pot observar també en la Figura 90 que el senyal corresponent al pentaclorobenzè també és molt inferior a l'obtingut en les destruccions tèrmiques (Figura 81).

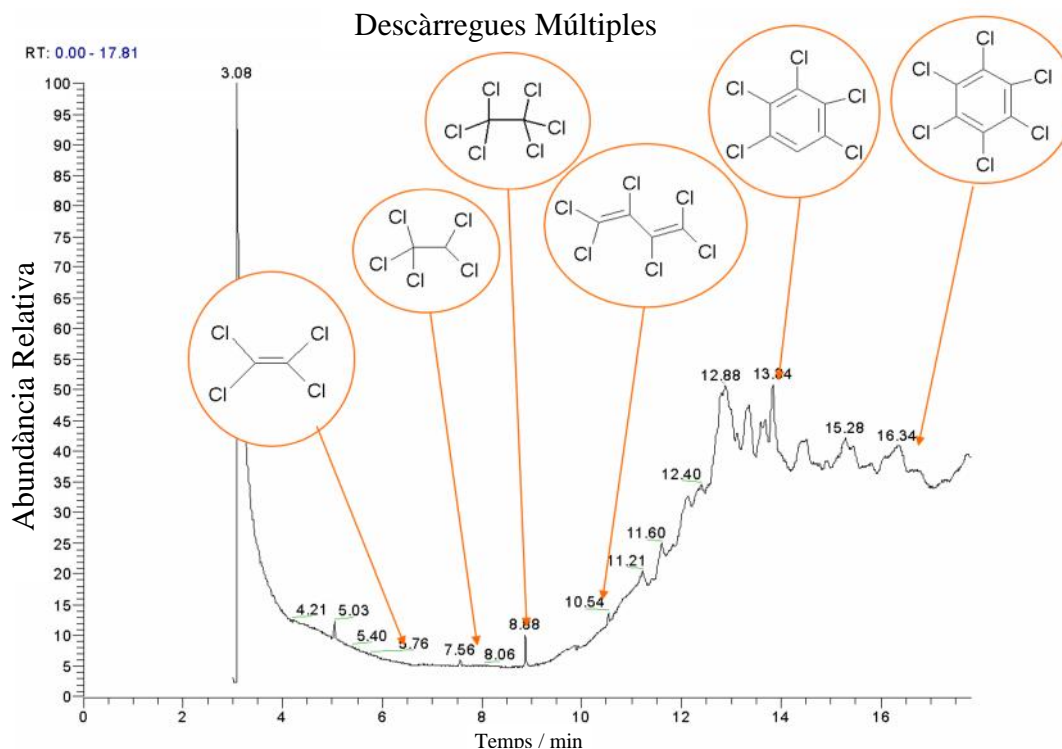


Figura 90. Exemple de cromatograma (experiment R) obtingut en analitzar els extractes de les partícules del llit fluiditzat on s'observa la desaparició dels pics corresponents al pentaclorobenzè i hexaclorobenzè.

Vistos els resultats obtinguts, es pot concloure que el MA-FBR es un bon sistema per a la destrucció de contaminants. Amb un muntatge simple s'aconsegueix una gran eficiència per a la destrucció de cloroform. Amb la utilització d'aquest sistema s'evita la formació de gran part dels subproductes de la destrucció descrits en la destrucció tèrmica.

4.6.4. Avaluació del reactor per a la realització de reaccions gas sòlid

Un cop obtinguts els resultats de destrucció de cloroform utilitzant el MA-FBR s'ha optat per avaluar el mateix sistema per a la realització de reaccions gas-sòlid que normalment es realitzen en llits fluiditzats tèrmics. A continuació es presenten els resultats obtinguts en realitzar la torrefacció del MoS_2 i els obtinguts en realitzar dos processos de recobriment CVD de partícules de NaCl , una amb SiO_2 i l'altre amb Al_2O_3 .

4.6.4.1. Avaluació del reactor: Torrefacció de MoS₂

S'ha realitzat la reacció de torrefacció a temperatura ambient en un reactor del tipus MA-FBR seguint les condicions descrites en l'apartat 3.8.4.1. La caracterització del producte obtingut revela la formació d'òxid de molibdè MoO₃. La formació de MoO₃ s'ha corroborat utilitzant diverses tècniques: microscòpia òptica, difracció de raigs X y fluorescència de raigs X.

En la Figura 91 s'observen imatges de microscòpia òptica tant del producte format (A, B, C i D) com del MoS₂ abans de la reacció (E,F). En A, B, C i D s'observen cristalls en forma d'agulla de color blanc característics del MoO₃.⁶⁰ En E i F s'observen els cristalls negres brillants molt semblants als del grafit, forma característica del MoS₂.

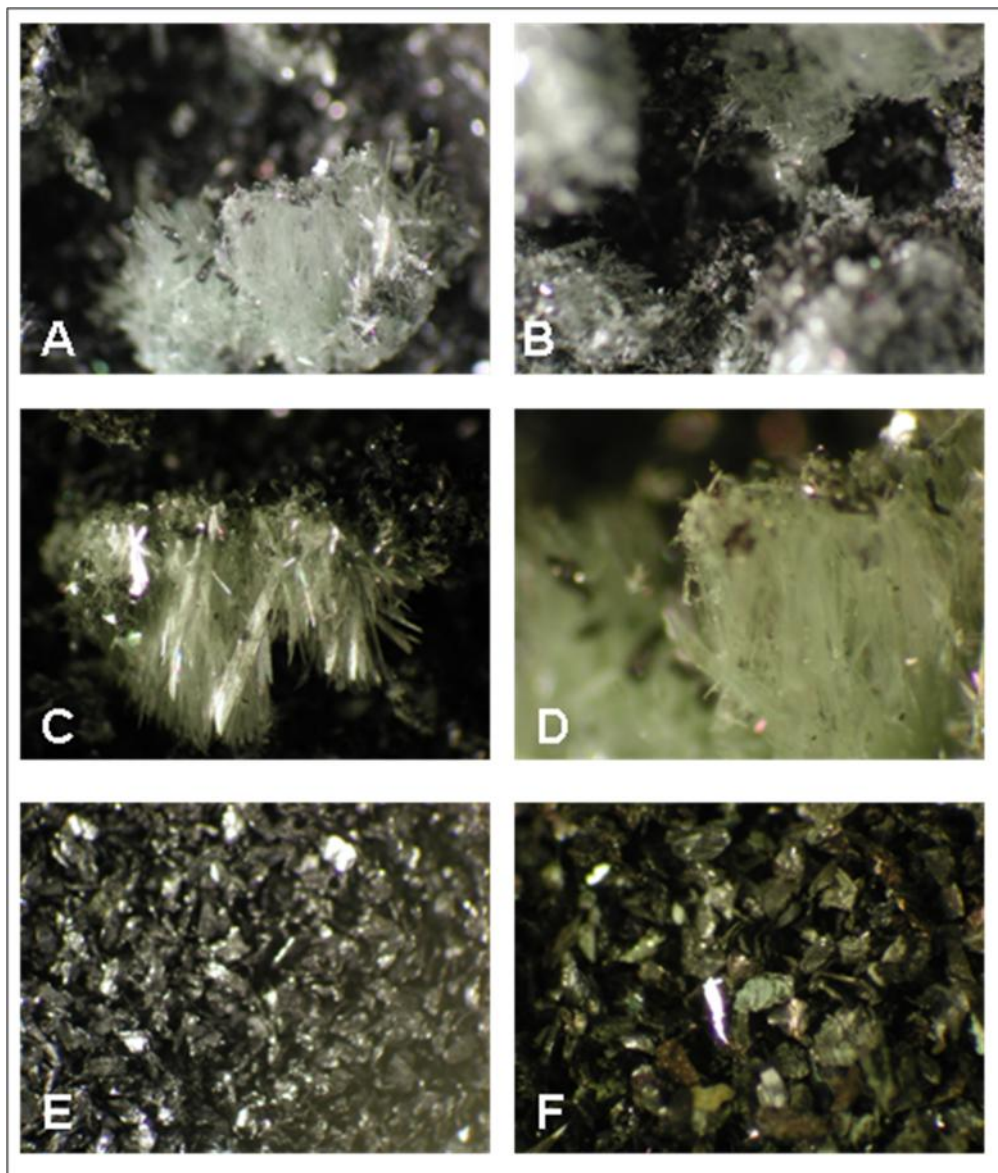


Figura 91. Imatges del productes obtinguts després del procés amb el MA-FBR A, B, C, D. Molibdenita abans d'entrar al reactor E, F.

La formació de MoO_3 es confirma amb el difractograma de raigs X. En la Figura 92 s'observen els difractogrames del MoS_2 abans de la reacció i del producte obtingut després. Es pot observar la inexistència de MoO_3 en el reactiu de partida i la formació del mateix després de processar-lo en el reactor MA-FBR. Es pot observar com la conversió no ha estat total després de 10 minuts de procés ja que encara hi ha presents senyals corresponents al MoS_2 en el difractograma del producte.

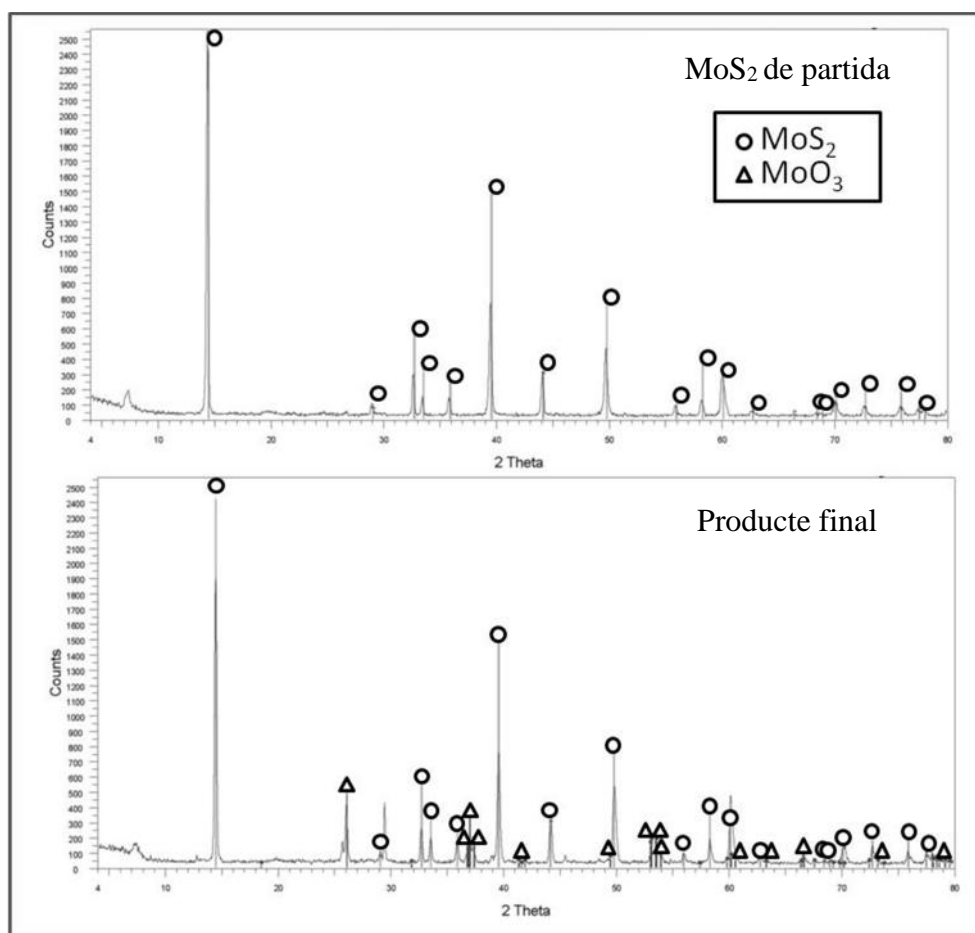


Figura 92 Difractograma de raigs X del MoS₂ inicial com del producte un cop tractat en el reactor.

Per acabar de caracteritzar els productes obtinguts, aquests s'han analitzat mitjançant fluorescència de raigs X. Els resultats mostrats en la Taula 21 demostren una conversió del 76% del MoS₂ a MoO₃ després de 10 minuts de procés.

Taula 21. Resultats del anàlisi per fluorescència de raigs X del MoS₂ i del producte obtingut.

	Molibdenita	Producte
MoS₂	94,43%	21,00%
MoO₃		76,01%
Bi	1,48%	0,35%
Si	1,35%	1,20%
Ca	0,94%	0,45%
Fe	0,86%	0,48%
Mg	0,54%	0,41%
W	0,16%	
Al	0,13%	0,11%
Sn	0,13%	

L'ús del MA-FBR per realitzar reaccions gas-sòlid s'ha demostrat utilitzant com a reacció tipus la torrefacció del MoS_2 per obtenir MoO_3 . Realitzat tèrmicament aquest procés es realitza a uns $600\text{ }^\circ\text{C}$ i per sota de $650\text{ }^\circ\text{C}$ per evitar la sublimació del MoO_3 format.³⁷ Es demostra doncs que utilitzant el MA-FBR es poden realitzar aportacions d'energia equivalents als $600\text{ }^\circ\text{C}$. La utilització d'aquest sistema per realitzar aquest tipus de processos seria energèticament més eficient que el procés tèrmic ja que es minimitzarien les pèrdues d'energia en forma de pèrdues de calor.

4.6.4.2. Avaluació del reactor: recobriment de partícules de NaCl amb SiO_2 i Al_2O_3

4.6.4.2.1. Obtenció de NaCl com a substrat a recobrir

Tal com s'ha explicat en l'apartat 3.8.5.1 s'ha sintetitzat NaCl amb mida de cristall controlada i amb una forma definida. El producte obtingut s'ha caracteritzat mitjançant microscòpia electrònica de rastreig acoblada a EDX. En la Figura 93 s'observa una imatge de microscòpia electrònica de rastreig del NaCl sintetitzat. Com es pot observar la geometria està molt definida amb una forma de cristall característica. En la Figura 94 s'observa el resultat de l'anàlisi de dispersió d'energies de raigs X. S'observa que els cristalls estan formats només per Na i Cl.

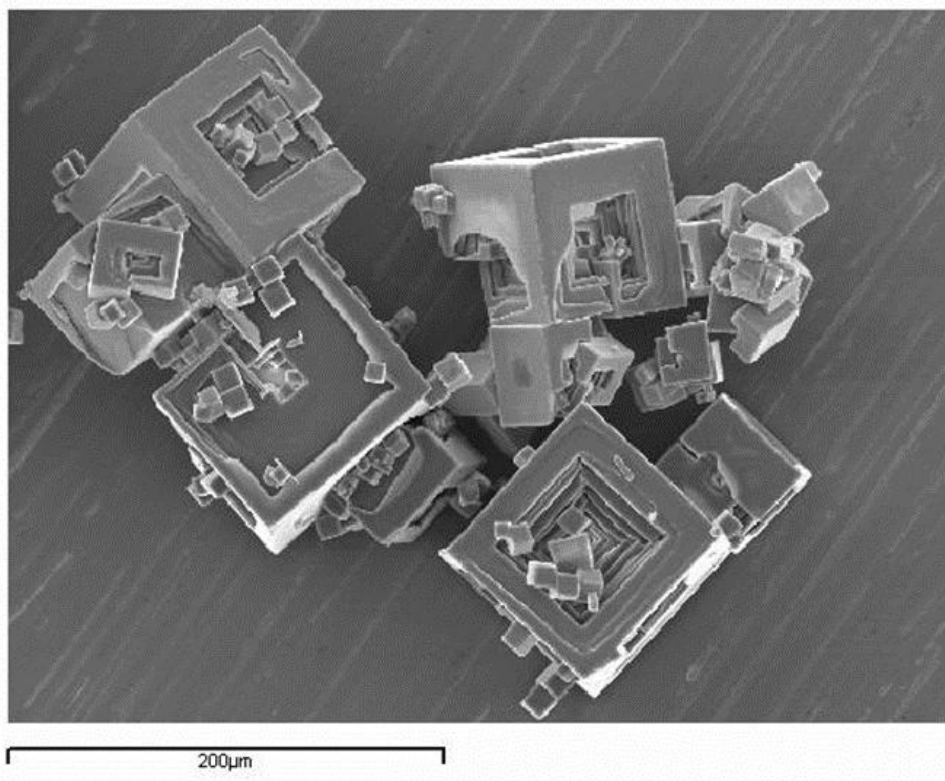


Figura 93 Imatge de microscòpia electrònica de rastreig del NaCl sintetitzat al laboratori.

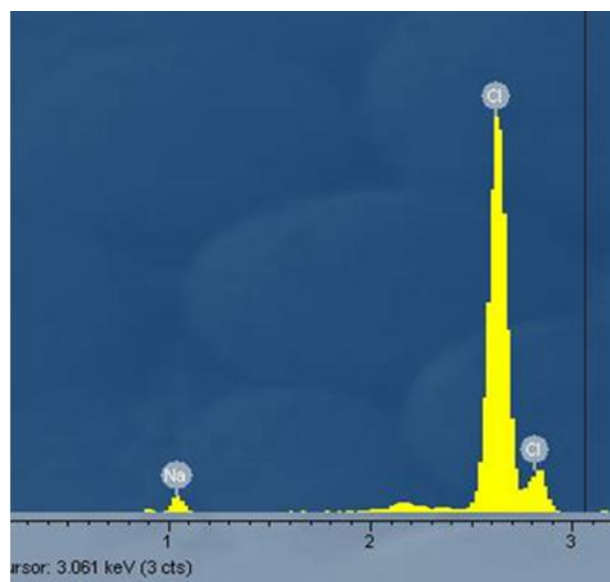


Figura 94 Espectre EDX del NaCl sintetitzat al laboratori.

4.6.4.2.2. Deposició de SiO₂

S'ha aconseguit recobrir partícules de NaCl amb SiO₂ seguint el protocol descrit en la part experimental (apartat 3.8.5.2). S'ha realitzat el recobriment tant sobre NaCl comercial com sobre el NaCl sintetitzat. Les partícules de NaCl recobertes obtingudes s'han caracteritzat per microscòpia electrònica de rastreig. (Figura 95, Figura 96). En l'anàlisi de dispersió d'energies de raigs X (Figura 97, Figura 95) s'observa la presència de Si i O en la superfície de la partícula tractada així com el Na i el Cl corresponent al nucli. Per avaluar l'homogeneïtat del recobriment s'ha realitzat un assaig de dissolució descrit en 3.8.5.1 comparant la velocitat de dissolució del NaCl amb la del NaCl recobert. Els resultats de concentració de Cl en funció del temps es mostren en la Figura 98. Com es pot observar el temps de dissolució augmenta de 0,08 min a 0,22 min. Això indica que el recobriment no és capaç de protegir el NaCl al 100 %.

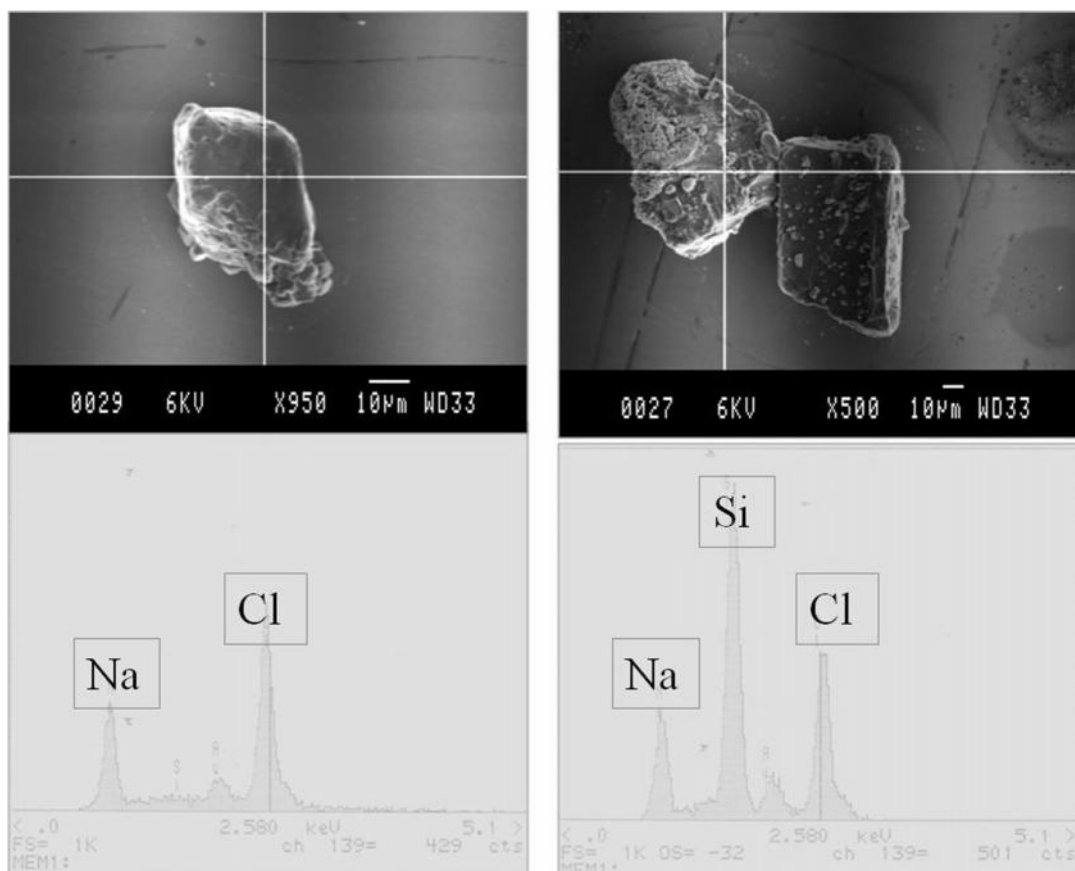


Figura 95 Imatges de microscòpia electrònica de rastreig i anàlisi elemental per EDX de les partícules inicials (esquerra) i les partícules tractades (dreta).

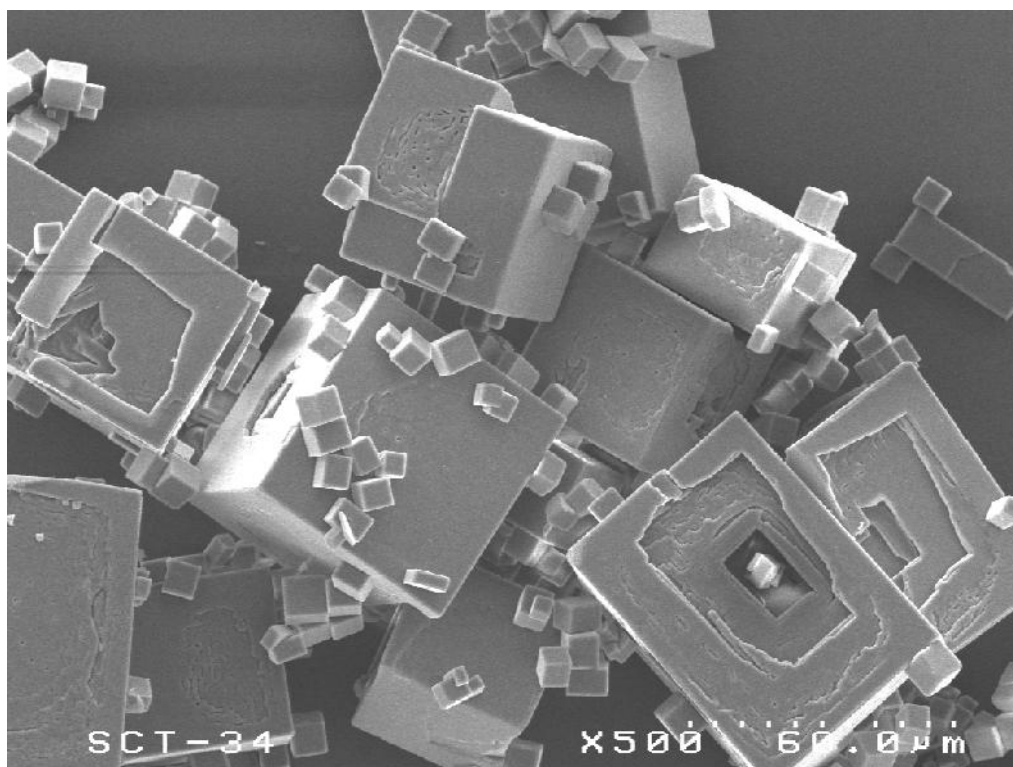


Figura 96 Imatge de microscòpia electrònica de rastreig del NaCl recobert amb SiO₂.

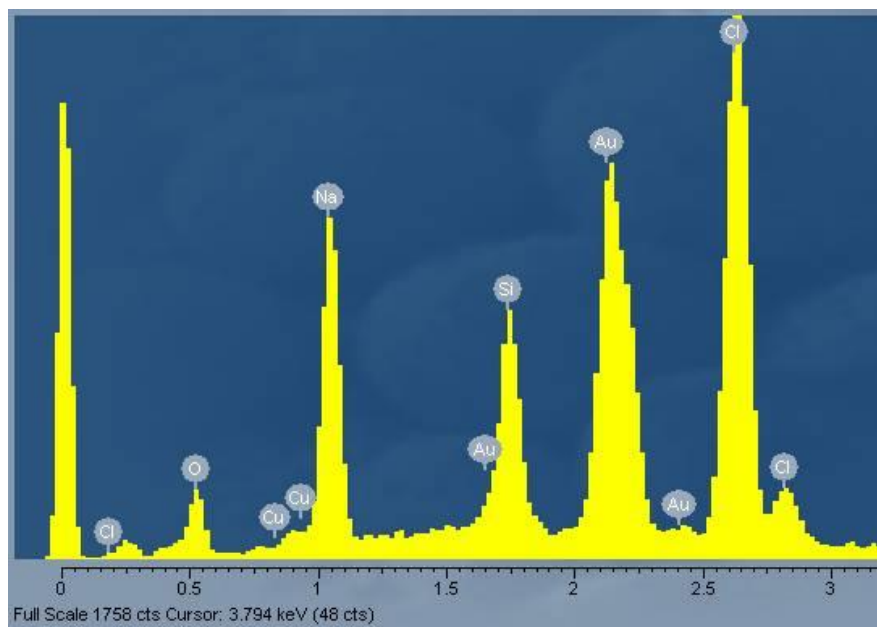


Figura 97 Espectre EDX del NaCl recobert amb SiO₂.

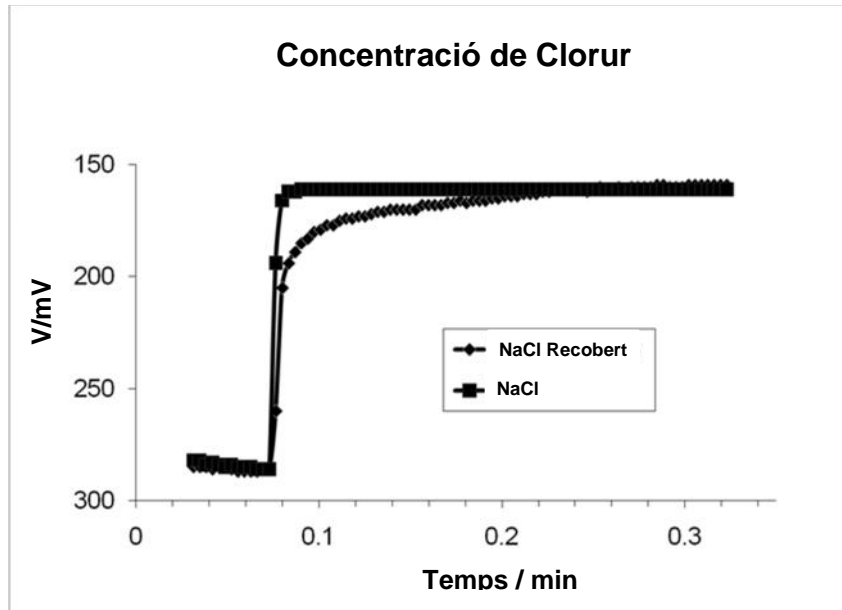


Figura 98. Cinètica de dissolució del NaCl recobert comparat amb el NaCl sense recobrir.

Després de tractar les partícules recobertes amb aigua, s'han analitzat les closques de recobriment romanents després d'haver-se dissolt els nuclis de NaCl. En la Figura 99 s'observa una imatge de microscòpia electrònica de rastreig d'una de les closques així com un mapa EDX de Si de la mateixa. Es pot observar com la closca es conformacional amb el cristall de NaCl original.

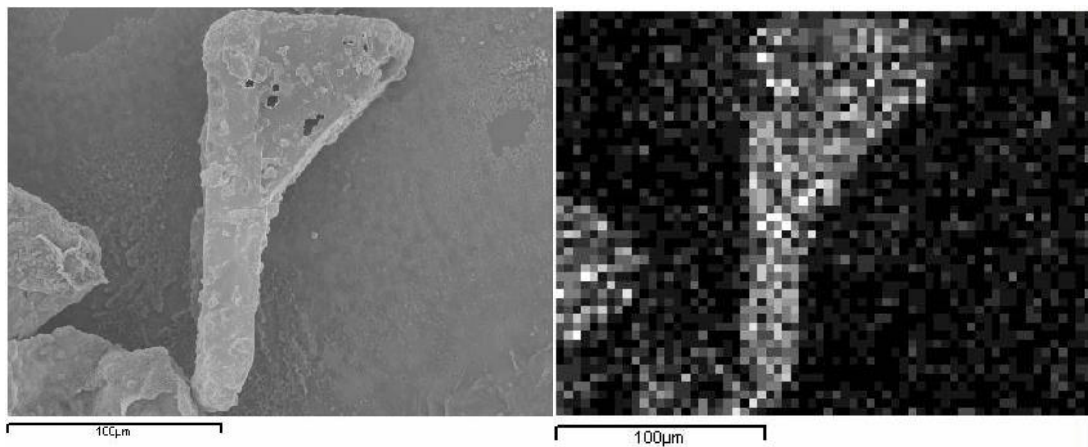


Figura 99 Imatge de microscòpia electrònica de rastreig d'una partícula de NaCl recoberta amb SiO₂ (esquerra). Mapa EDX de Silici de la mateixa partícula (dreta).

4. Resultats i discussió

En la Figura 100 es mostra una anàlisi EDX en una línia que travessa una de les closques de SiO_2 obtinguda després de la dissolució del nucli de NaCl . S'observa la presència de Si i O en tota la secció de la closca.

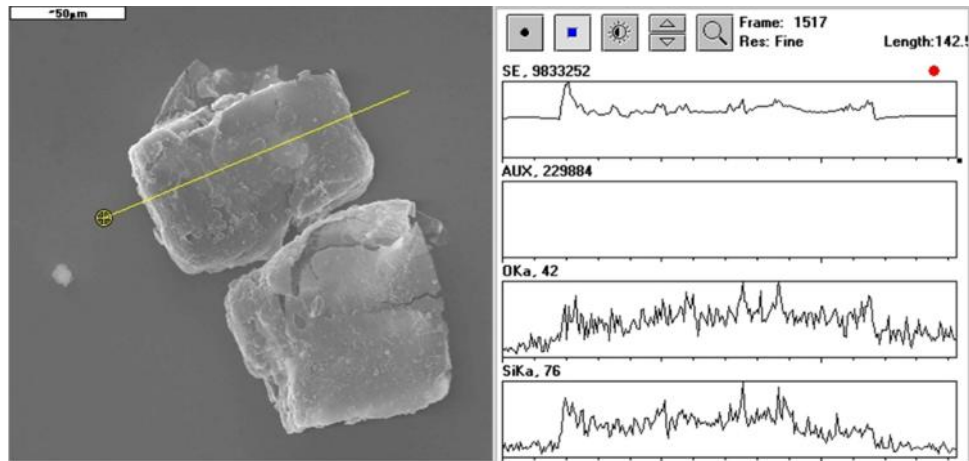


Figura 100 Anàlisi EDX en una línia que creua la closca que queda després de dissoldre el NaCl del interior.

En la Figura 101 es poden veure imatges de diferents closques obtingudes. S'observa que totes presenten esquerdes o orificis que faciliten la dissolució del NaCl .

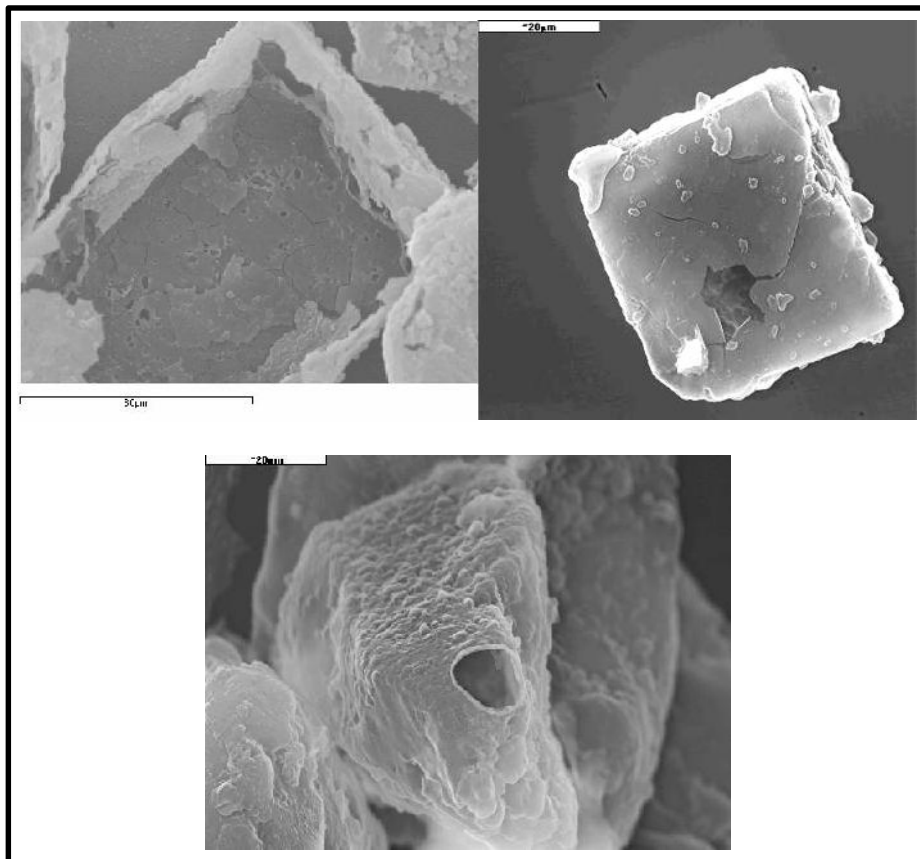


Figura 101 Imatges de microscòpia electrònica de rastreig de les closques de SiO_2 que queden després de dissoldre el nucli de NaCl .

La caracterització de les closques s'ha confirmat per difracció de raigs X i per espectroscòpia d'infraroig. En la Figura 102 s'observen traces de NaCl provinents dels nuclis de NaCl . Es pot concloure també que el SiO_2 no té una estructura cristal·lina definida, és a dir, que és amorf o té una mida de cristall nanomètrica.⁶¹ L'espectre d'infraroig demostra la existència d'enllaços Si-O-Si , Si-OH i SiO-H característics del SiO_2 hidratat.

4. Resultats i discussió

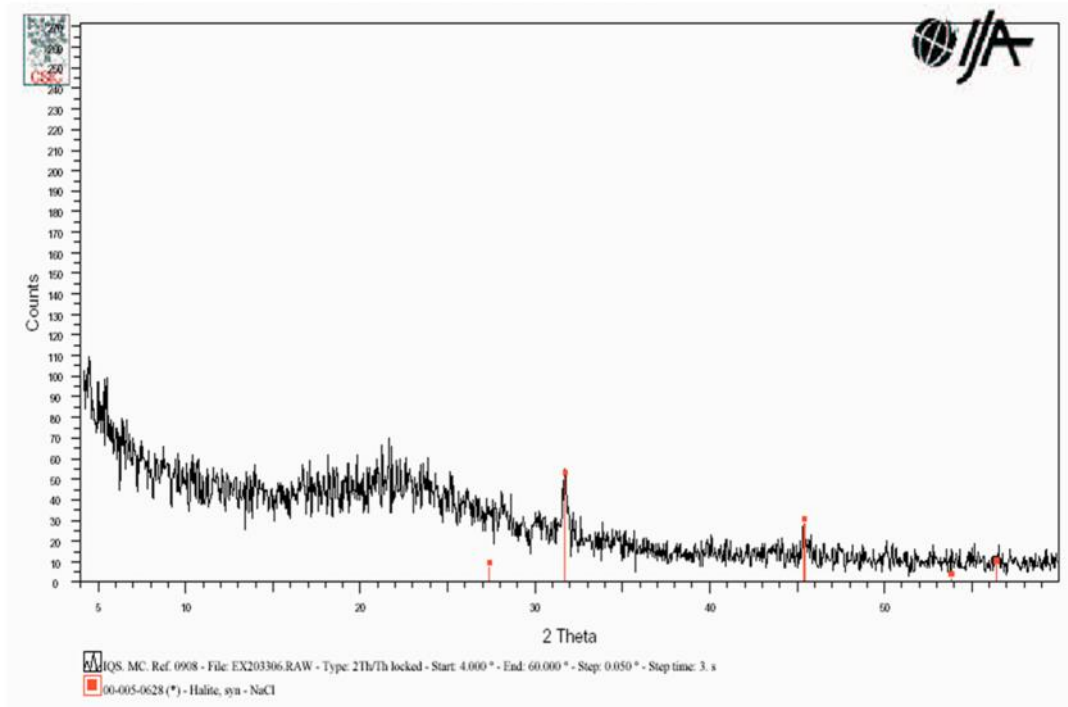


Figura 102 Difractograma de raigs X de les closques on s'observen traces de NaCl residual i una estructura amorfa del SiO₂ depositat.

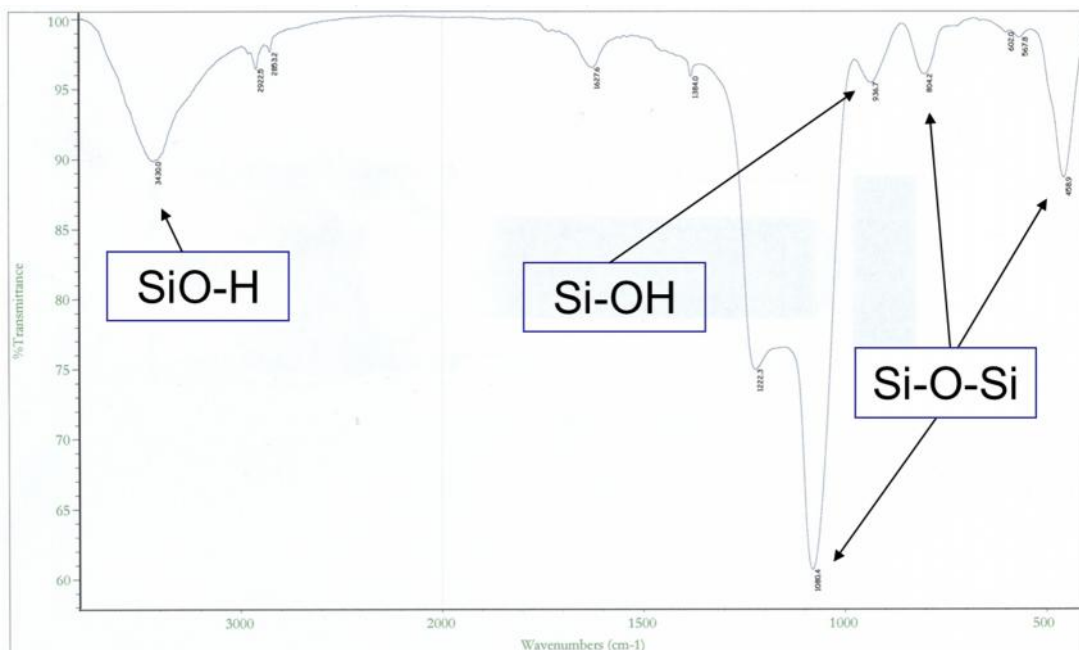


Figura 103 Espectre d'infraroig de les closques després de dissoldre el nucli de NaCl.

Després de caracteritzar les partícules recobertes s'esperaria una millor resistència a la dissolució que la que presenten. L'explicació a aquest fenomen és la següent: un cop submergides les partícules recobertes en aigua, l'aigua comença a dissoldre el

NaCl a través d'algun porus o alguna imperfecció en la superfície del recobrint. En aquest punt hi ha dins de la partícula una dissolució saturada de NaCl 6,2 M i a l'exterior aigua desionitzada. Això provoca una pressió osmòtica d'unes 150 atm entre l'interior i l'exterior del recobrint que fa que aquest falli mecànicament fent que es trenqui i per tant exposant la resta del NaCl i accelerant la dissolució del mateix. Aquest fenomen es resumeix en la Figura 104.

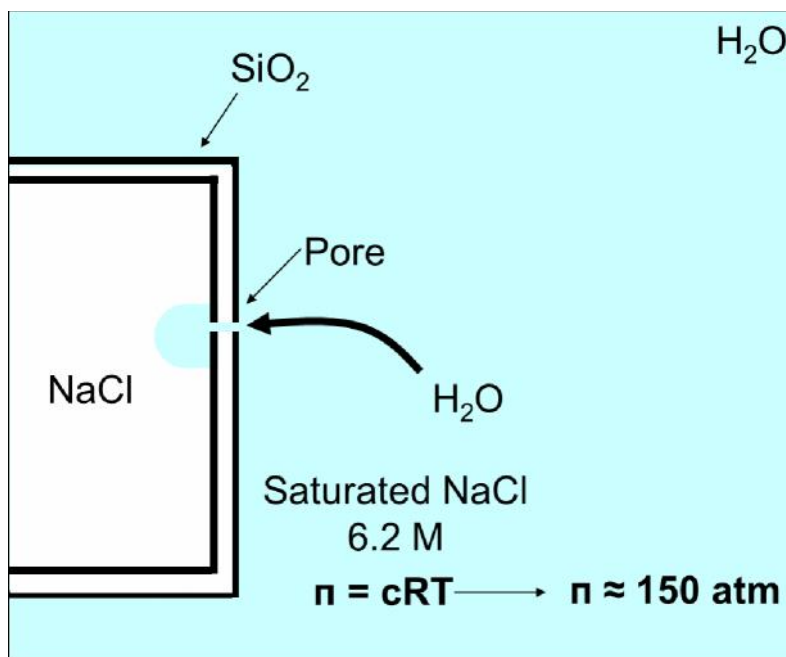


Figura 104 Esquema del procés que ocorre quan se submergeixen les partícules de NaCl recobertes en aigua.

En les Figura 105, Figura 106 i Figura 107 es poden observar les partícules de SiO₂ obtingudes després de la dissolució del NaCl del nucli dependent del temps de recobrint i de la geometria dels nuclis, es poden observar nanofilis o nanopartícules. Aquest, doncs, és un mètode per obtenir nanopartícules o nanoestructures del material que originàriament formava el recobrint.

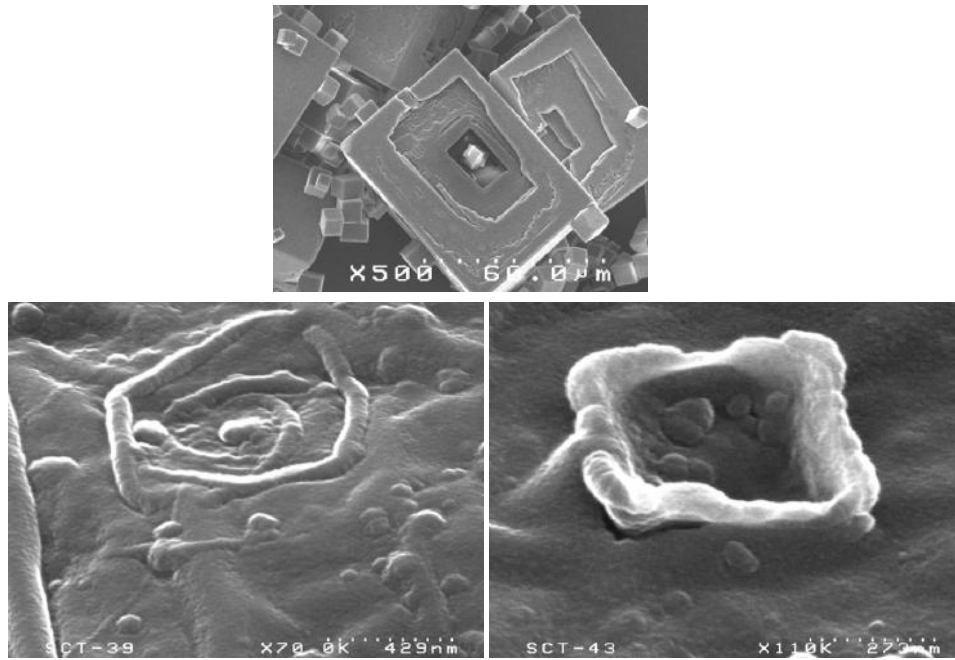


Figura 105 Imatge de microscòpia electrònica de rastreig de les partícules de NaCl recobertes amb SiO₂ (superior). Imatges de microscòpia electrònica de rastreig d'emissió de camp de les closques conformacionals formades després de dissoldre els nuclis de NaCl.

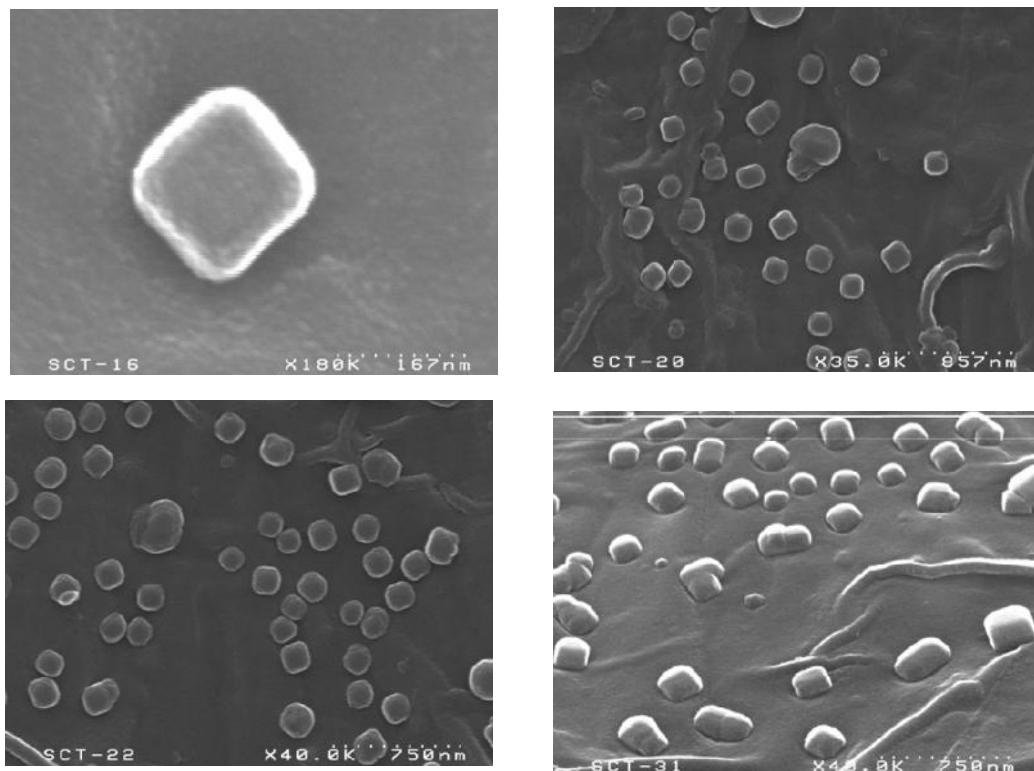


Figura 106 Imatges de microscòpia electrònica de rastreig d'emissió de camp de les nanopartícules formades després de dissoldre els nuclis de NaCl.

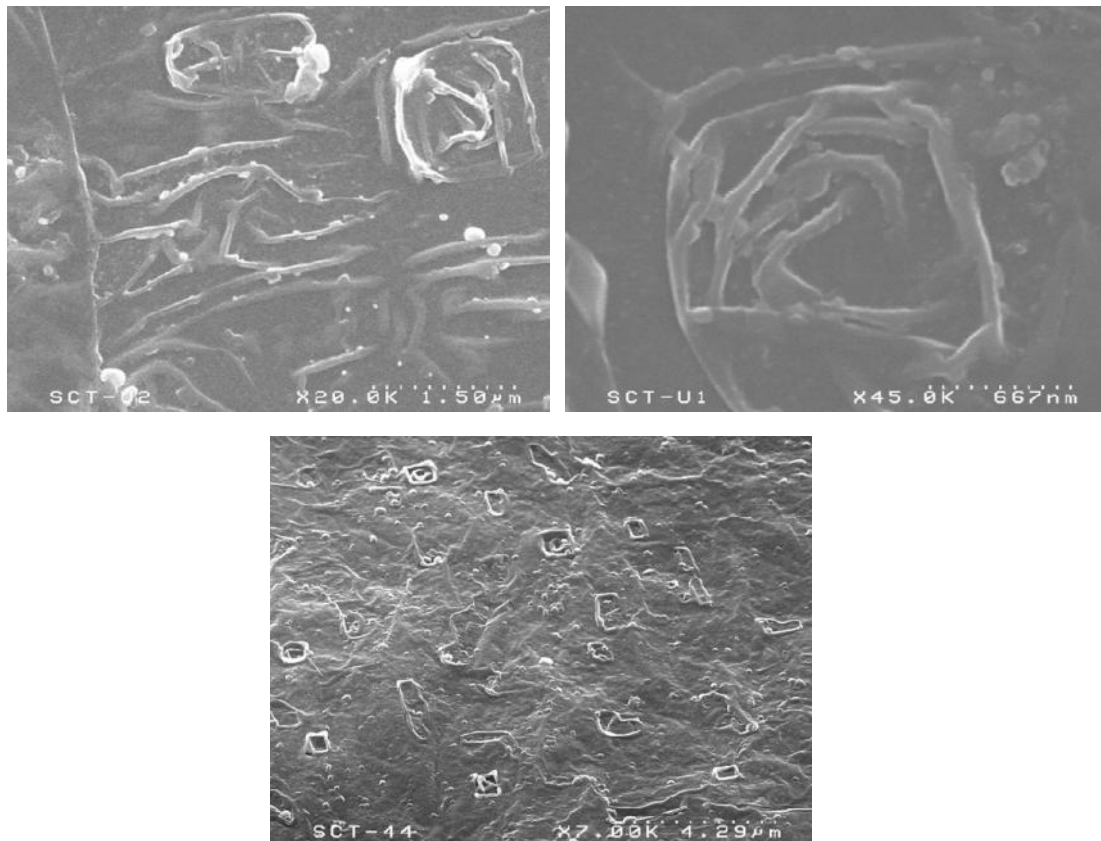


Figura 107 Imatges de microscòpia electrònica de rastreig d'emissió de camp dels nanofil·ls formats després de dissoldre els nuclis de NaCl.

4.6.4.2.3. Deposició de Al_2O_3

S'ha realitzat el recobriment tant sobre NaCl comercial com sobre el NaCl sintetitzat seguint el protocol descrit en la part experimental. Les partícules de NaCl recobertes obtingudes s'han caracteritzat per microscòpia òptica (Figura 108) i microscòpia electrònica de rastreig. (Figura 109). En l'anàlisi de dispersió d'energies de raigs X (Figura 110) s'observa la presència de Al i O en la superfície de la partícula tractada així com el Na i el Cl corresponent al nucli.

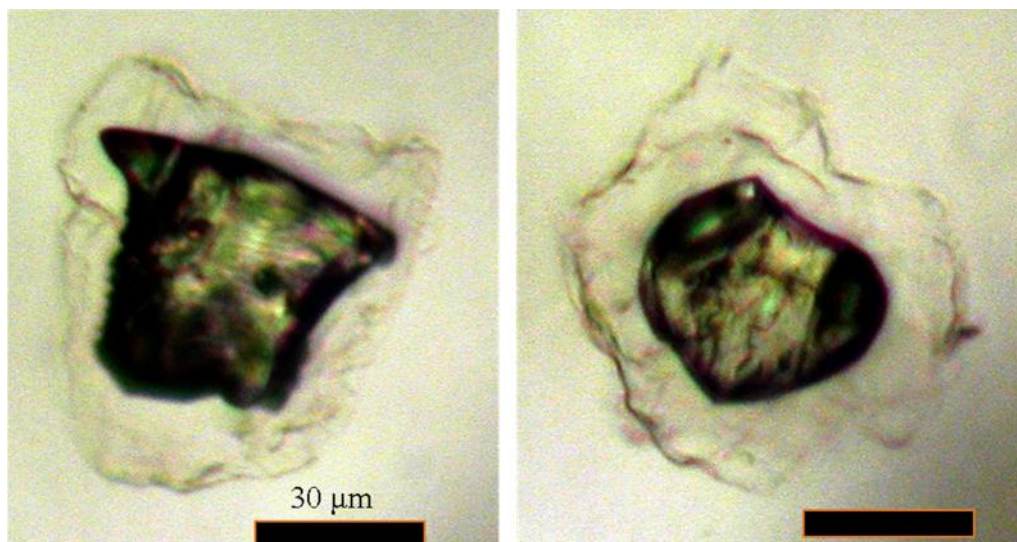


Figura 108 Microscòpia òptica de les partícules de NaCl tractades amb Al(acac)₃.

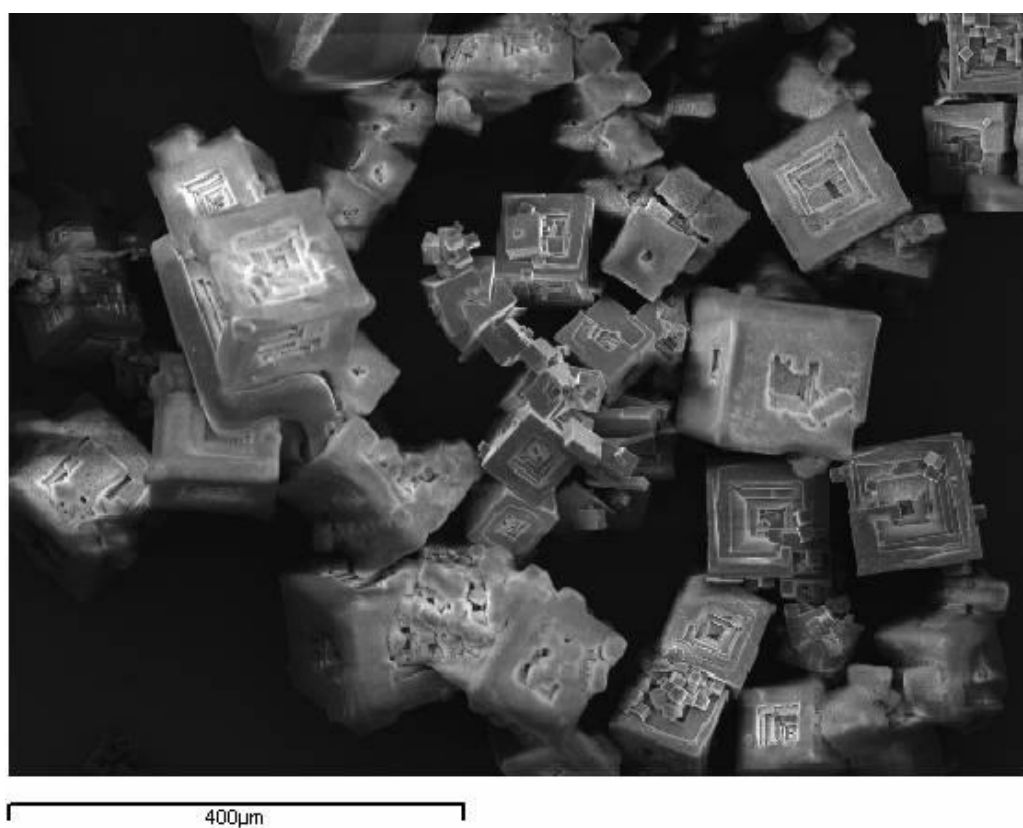


Figura 109 Imatges de microscòpia electrònica de rastreig de les partícules de NaCl tractades amb Al(acac)₃.

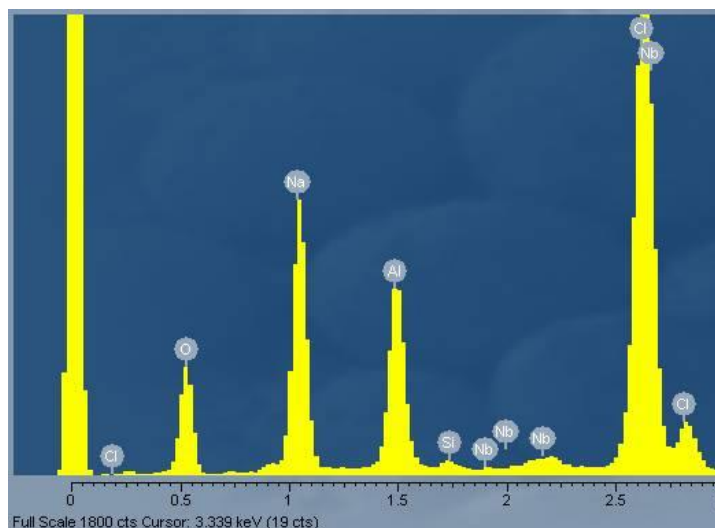


Figura 110 Espectre EDX del NaCl tractat amb Al(acac)₃.

El reactor MA-FBR és una bona alternativa per a la deposició de recobriments CVD. S'ha dipositat SiO₂ i Al₂O₃ sobre partícules de NaCl obtenint-se recobriments uniformes. A més, el recobriment de partícules solubles amb capes molt fines i la seva posterior dissolució es postula com una bona tècnica per a la fabricació de materials de mida nanomètrica.

La utilització del MA-FBR per al recobriment de partícules va ser objecte d'una comunicació a la International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, ICMCTF del 2006.⁶²

4.7. Discussió general de resultats

Durant el recent treball s'han sintetitzat diferents fotocatalitzadors seguint mètodes basades en la tècnica sol-gel. Els rendiments obtinguts van des del 39.00 % al 99.10% depenent del mètode de síntesis. Després de caracteritzar-los, els catalitzadors presenten les característiques que es resumeixen en la taula següent (Taula 22). En la següent taula es mostren també els resultats obtinguts en la caracterització del P-25.

Taula 22. Caracterització dels catalitzadors sintetitzats i del P-25.

	Cat. 1	Cat. 2	Cat. 3	Cat. 4	Cat. 5	Cat. 6	Cat. 7
Rendiment/%	51,8	87,5	39	98,1	99,1	82,1	
Estructura cristalina	Anatasa	Anatasa	Anatasa / Rútil	Anatasa	Anatasa	Anatasa	Anatasa / Rútil
Mida de partícula/μm	0,35	0,3	0,35	0,3	0,35	0,35	0,3
Mida dels aglomerats/μm	50	9	60/400	70	90	80	25
Superfície específica/$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	32,1	106,0	92,2	39,7	82,1	42,6	52,0
Forma del porus	Ampolla de tinta	Ampolla de tinta	Ampolla de tinta	Ampolla de tinta	Ampolla de tinta	Ampolla de tinta	Cilindre
Percentatge de destrucció/%	90,1	95,3	95,5	89,1	93,7	89,1	94,9

Observant les cinètiques de destrucció es pot veure com les destruccions presenten un comportament biexponencial degut a dos processos de eliminació del contaminant del medi. El primer degut a la adsorció del compost sobre la superfície del catalitzador i el segon degut a la destrucció fotocatalítica del mateix. Així doncs, els catalitzadors amb superfícies específiques més elevades presentaran cinètiques del procés d'adsorció més ràpides. El catalitzador 2, que presenta la superfície específica més gran, presenta també una cinètica més ràpida. Per aquest motiu, per la seva elevada activitat fotocatalítica i l'alt rendiment de la seva síntesi, el catalitzador 2 es millor de tots els catalitzadors obtinguts en el present treball.

Per tal d'usar el TiO_2 en un sistema en continu de destrucció de contaminants, el catalitzador ha d'estar fixat sobre un suport. Per aquest motiu, s'ha depositat una capa de TiO_2 sobre un substrat de pyrex i s'ha caracteritzat. Els resultats obtinguts es resumeixen en la següent taula. (Taula 23)

Taula 23. Caracterització del film de TiO_2 dipositat.

	Film TiO_2
Adherència ASTM 3359-90	5B
Transmitància (365 nm)/%	90
Composició XPS	TiO_2
Percentatge de destrucció/%	-

El film depositat presenta unes bones característiques òptiques i mecàniques per ser utilitzat com a fotocatalitzador però no presenta capacitat fotocatalítica mesurable. Això pot ser degut a una falta de superfície específica o a l'enverinament del catalitzador amb el sodi present en el suport de vidre.

Un cop observada la falta d'activitat fotocatalítica del film depositat, s'han fixat partícules de catalitzador (catalitzador 2) amb activitat coneguda mitjançant un film de TiO_2 . D'aquesta manera s'ha aconseguit fixar el TiO_2 de tal manera que es conserva la superfície específica del catalitzador original i s'evita el possible enverinament d'aquest. La combinació obtinguda sí presenta activitat fotocatalítica. El TiO_2 fixat d'aquesta manera s'ha utilitzat com a part activa d'un sistema de destrucció de contaminants en continu també desenvolupat en el present treball.

S'ha dissenyat i construït un fotoreactor per a la destrucció de contaminants en continu s'ha avaluat la seva capacitat de destrucció fotocatalítica front acetaldehid. S'ha aconseguit demostrar el bon funcionament del sistema encara que no s'ha aconseguit un sistema capaç de destruir completament l'acetaldehid. Això pot ser degut a diverses coses, com la geometria del catalitzador, la quantitat de catalitzador o els paràmetres de treball del fotoreactor.

En el present treball s'ha desenvolupat també un altre reactor basat en un altre procés avançat d'oxidació. El reactor de plasma de descàrregues elèctriques (MA-FBR) que combina la formació d'espècies altament oxidants amb altres processos com l'ona de xoc, la llum ultraviolada o la cavitació electrohidràulica. Acoblant un generador de descàrregues elèctriques a un llit fluiditzat s'ha aconseguit fabricar un reactor capaç de destruir contaminants clorats (cloroform).

Per avaluar el bon funcionament del reactor de plasma de descàrregues elèctriques, s'ha posat a punt un mètode de detecció dels productes i subproductes de la reacció de destrucció tèrmica de cloroform utilitzant espectrometria de masses en línia per detectar els productes més volàtils generats en el reactor, i cromatografia de gasos

acoblada a espectrometria de masses per detectar els productes menys volàtils retinguts dins del reactor durant el procés. Durant aquest procés s'ha avaluat la influència la composició de l'efluent a tractar. S'ha observat que la presència d'O₂ accelera la velocitat de la reacció, per altra banda, la presència d'H₂O en concentracions per sota del 1,1 % fa que la reacció sigui més ràpida també. Quan s'introdueixen O₂ i H₂O en l'efluent a tractar, l'efecte observat d'acceleració de la reacció es veu augmentat. Hi ha un efecte sinèrgic que fa que la reacció sigui més ràpida. S'han detectat tots el productes descrits en la bibliografia.⁵² Els productes generats en la destrucció tèrmica son, en alguns casos, més tòxics que el propi cloroforms com per exemple el hexaclorobenzè.

Un cop posat a punt el mètode analític, s'ha avaluat la influència dels paràmetres de funcionament del reactor (freqüència i voltatge). Quant més alts la freqüència i el voltatge, més capacitat de destruir contaminants té el reactor. Així doncs el funcionament òptim del reactor es dona amb 40 kV, 1.5 kHz. Utilitzant aquestes condicions de reacció s'ha aconseguit destruir el cloroform present en un cabal de 240 ml/min amb una concentració del 10.7 % de cloroform. Durant aquest procés s'han obtingut subproductes de menys toxicitat que en la destrucció tèrmica. Per exemple, no s'ha detectat la formació d'hexaclorobenzè.

Observada la capacita del MA-FBR per a la destrucció de contaminants, s'ha avaluat també la seva capacitat per a la realització de reaccions gas-sòlid. Per una banda s'ha aconseguit realitzar la torrefacció del MoS₂ obtenint MoO₃. Això s'ha aconseguit tractant un llit fluïditzat de MoS₂. Per l'altra s'ha aconseguit recobrir NaCl amb SiO₂ i amb Al₂O₃. Per a la realització dels recobriments, s'ha introduït NaCl en el llit fluïditzat i els precursors metalorgànics s'han inntroduït en l'efluent que fluïidtzta el sistema. Les condicions de reacció dels tres processos es resumenixen en la següent taula. (Taula 24)

Taula 24. Paràmetres de les reaccions gas-sòid.

	Torrefacció de MoS₂	Recobriment amb SiO₂	Recobriment amb Al₂O₃
Composició del llit fluïditzat	MoS ₂	NaCl	NaCl
Quantitat de partícules/g	20	24	24
Mida de les partícules/μm	80	50	50
Precursor	-	TEOS	Al(acac) ₃
Voltatge/kV	40	40	40
Freqüència/kHz	1.27	1.63	1.52

El recobriment amb SiO₂ s'ha avaluat determinant la capacitat d'alentir la dissolució en aigua del NaCl recobert. S'ha observat un alentiment significatiu de la velocitat de dissolució però no la protecció total. Caracteritzant les restes de recobriment després de la dissolució del nucli de NaCl, s'han observat estructures nanomètriques. Això fa pensar que aquest procés podria ser una bona estratègia per a la síntesi de materials nanomètrics.

5. Conclusions

- Mitjançant els mètodes d'hidròlisi d'un sol de TiO_2 sobre un bany d'aigua sotmès a ultrasons, i de la reprecipitació de TiO_2 a partir del peroxocomplexe de Ti^{IV} es poden obtenir partícules fotoactives amb una activitat molt similar a la del producte comercial P-25 de Degussa-Evonik. En canvi, ni mitjançant la neutralització àcid-base d'una dissolució de Ti, ni assecant un sol de TiO_2 no es poden obtenir partícules amb propietats fotocatalítiques semblants al P-25.
- Els films de diòxid de titani dipositats pel mètode de sol-gel sobre substrats de pyrex presenten propietats mecàniques adequades per al seu ús com a material d'unió de partícules de fotocatalitzador sobre vidre i metalls. Malgrat això, els films per sí mateixos no presenten activitat fotocatalítica mesurable per a la destrucció de contaminants.
- La fixació sobre el substrat de partícules fotoactives de diòxid de titani mitjançant films de diòxid de titani dipositats per sol-gel, permet obtenir materials fotocatalíticament actius i amb propietats mecàniques adequades. La fabricació de films fotoactius seguint aquesta estratègia no s'ha trobat descrita anteriorment a la bibliografia i soluciona alguns dels inconvenients dels mètodes de fixació tradicionals.
- En l'estat actual del prototipus de foto-reactor desenvolupat en el present treball, la destrucció de contaminants utilitzant el reactor en continu i els discos amb partícules fixades presenta una eficàcia encara massa baixa. La geometria de les superfícies on es fixa el catalitzador així com els diferents paràmetres que intervenen en el procés de destrucció fotocatalítica de contaminants són una via de possible estudi per tal d'augmentar l'eficàcia del procés.

- La combinació de la espectroscòpia de masses acoblada a la sortida del reactor i l'anàlisi per cromatografia de gasos-espectrometria de masses (GC-MS) de l'extracte de les superfícies internes del mateix, és un bon mètode per detectar totes les espècies formades en la destrucció de cloroform.
- El reactor de plasma de descàrregues múltiples combinant un llit fluiditzat i un generador de voltatge MA-FBR uneix els avantatges dels sistemes de plasma actuals.
- El MA-FBR es un bon sistema per a la destrucció de contaminants, amb un muntatge simple s'aconsegueix una gran eficiència per a la destrucció de cloroform. Amb la utilització d'aquest sistema s'evita la formació de gran part dels subproductes de la destrucció descrits en la destrucció tèrmica.
- El MA-FBR és també un bon sistema per a la realització de reaccions gas-sòlid. Es capaç, com a mínim, de realitzar reaccions equivalents a reaccions tèrmiques a 600 °C.

6. Bibliografia

1. EEA. *Air Quality in Europe - 2012 Report.*; 2012. doi:10.2800/55823.
2. Krzyzanowski M, Cohen A. Update of WHO air quality guidelines. *Air Qual Atmos Heal.* 2008;1(1):7-13. doi:10.1007/s11869-008-0008-9.
3. Jürgen Shneider, Christian Nagi BR. *EU Air Quality Polyci and WHO Guideline Values for Health.* Vol 1.; 2014. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
4. WHO. Health 21: The health for all policy framework for the WHO European Region. *J Adv Nurs.* 1999;30(2):280. doi:10.1046/j.1365-2648.1999.01150.x.
5. Joshi S. The sick building syndrome. *Indian J Occup Environ Med.* 2008;12(2):61. doi:10.4103/0019-5278.43262.
6. Rusu AO, Dumitriu E. Destruction of Volatile Organic Compounds by Catalytic Oxidation. 2003;2(4):273-302. doi:10.1016/0920-5861(93)80039-4.
7. Oturan MA, Aaron J-J. Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review. *Crit Rev Environ Sci Technol.* 2014;44(23):2577-2641. doi:10.1080/10643389.2013.829765.
8. Domènech X, Jardim WF, Litter MI. *Procesos Avanzados de Oxidación Para La Eliminación de Contaminantes.* (Blesa MA, ed.). La Plata; 2001.
9. Braun AM. *Photochemical Purification of Water and Air.* By Thomas Oppenländer. Vol 42. Wiley Vch Verlag GmbH; 2003. doi:10.1002/anie.200385988.
10. Red CYTED. *Eliminación de Contaminantes Por Fotocatálisis Heterogénea.* (Blesa MA, ed.). La Plata; 2001.
11. Takeuchi K. Ambient air purification by photocatalysis. *Kokagaku.* 1999;1(30):50-57.
12. Tanaka K. Purification of waste water by titanium dioxide photocatalysis. *Ryusan to Kogyo.* 2000;6(53):69-74.
13. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology.* 5th ed. Hoboken, N.J.: Wiley; 2005.
14. Remy H. *Textbook of Inorganic Chemistry.* 12th-13th ed. (J. Kleinberg, ed.). New York: American Elsevier; 1973.

15. Pecchi G, Reyes P, Sanhueza P, Villaseñor J. Photocatalytic degradation of pentachlorophenol on TiO₂ sol-gel catalysts. *Chemosphere*. 2001;43(2):141-146. doi:10.1016/S0045-6535(00)00265-4.
16. Bakardjieva S, Šubrt J, Štengl V, Ve erníková E, Bezdi ka P. Comparison of Photocatalytical Properties of Anatase and Rutile TiO₂ in Degradation of 4-Chlorophenol in Aqueous Solution. *Solid State Phenom.* 2003;90-91:7-12. doi:10.4028/www.scientific.net/SSP.90-91.7.
17. Zang L, Lange C, Abraham I, Storck S. Amorphous Microporous Titania Modified with Platinum(IV) Chloride A New Type of Hybrid Photocatalyst for Visible Light Detoxification. *J Phys Chem B*. 1998;102(52):10765-10771. doi:10.1021/jp981755j.
18. You Y, Chung K-H, Kim J-H, Seo G. Photocatalytic oxidation of toluene over TiO₂ catalysts supported on glass fiber. *Korean J Chem Eng.* 2001;18(6):924-929. doi:10.1007/BF02705620.
19. Yoda S, Ohtake K, Takebayashi Y, Sugeta T, Sako T, Sato T. Preparation of titania-impregnated silica aerogels and their application to removal of benzene in air. *J Mater Chem*. 2000;10(9):2151-2156. doi:10.1039/B002019M.
20. Degussa Website. www.degussa.com. Accessed February 5, 2003.
21. Kominami H, Kumamoto H, Kera Y, Ohtani B. Immobilization of highly active titanium(IV) oxide particles. *Appl Catal B Environ.* 2001;30(3-4):329-335. doi:10.1016/S0926-3373(00)00245-9.
22. Bogaerts A, Neyts E, Gijbels R, van der Mullen J. Gas discharge plasmas and their applications. *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc.* 2002;57(4):609-658. doi:10.1016/S0584-8547(01)00406-2.
23. Vandenbroucke AM, Morent R, De Geyter N, Leys C. Non-thermal plasmas for non-catalytic and catalytic VOC abatement. *J Hazard Mater.* 2011;195:30-54. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.08.060.
24. Joshi AA, Locke BR, Arce P, Finney WC. Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution. *J Hazard Mater.* 1995;41(1):3-30. doi:10.1016/0304-3894(94)00099-3.
25. Klein LC. *Thin Film Processes*. Elsevier; 1991. doi:10.1016/B978-0-08-052421-4.50014-9.
26. Sonawane R., Hegde S., Dongare M. Preparation of titanium(IV) oxide thin film

6. Bibliografía

- photocatalyst by sol-gel dip coating. *Mater Chem Phys.* 2003;77(3):744-750. doi:10.1016/S0254-0584(02)00138-4.
27. Esquema de la Gelificació. <http://www.trentu.ca/chemistry>. Accessed May 18, 2004.
28. Moulis F, Krýsa J. Photocatalytic degradation of acetone and methanol in a flow-through photoreactor with immobilized TiO₂. *Res Chem Intermed.* 2015;41(12):9233-9242. doi:10.1007/s11164-015-1989-2.
29. Na Y-S, Kim D-H, Lee C-H, et al. Photocatalytic decolorization of rhodamine B by fluidized bed reactor with hollow ceramic ball photocatalyst. *Korean J Chem Eng.* 2004;21(2):430-435. doi:10.1007/BF02705432.
30. Jafarikojour M, Sohrabi M, Royaei SJ, Hassanvand A. Evaluation and Optimization of a Novel Immobilized Photoreactor for the Degradation of Gaseous Toluene. *CLEAN – Soil, Air, Water.* 2015;43(5):662-670. doi:10.1002/clen.201300985.
31. Behec M Le, Costarramone N, Pigot T, Lacombe S. Gas-phase photo-oxidation: reactors and materials. *Chem Eng Technol.* September 2015:n/a - n/a. doi:10.1002/ceat.201500349.
32. Wood BJ, Sanjurjo A, Tong GT, Swider SE. Coating particles by chemical vapor deposition in fluidized bed reactors. *Surf Coatings Technol.* 1991;49(1-3):228-232. doi:10.1016/0257-8972(91)90060-A.
33. Perez-Mariano J, Borros S, Picas JA, Forn A, Colominas C. Silicon nitride films by chemical vapor deposition in fluidized bed reactors at atmospheric pressure (AP/FBR-CVD). *Surf Coatings Technol.* 2005;200(5-6):1719-1723. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.08.069.
34. Perez-Mariano J, Caro J, Colominas C. TiN/SiNx submicronic multilayer coatings obtained by chemical vapor deposition in a fluidized bed reactor at atmospheric pressure (AP/FBR-CVD). *Surf Coatings Technol.* 2006;201(7):4021-4025. doi:10.1016/j.surfcoat.2006.08.032.
35. Perez-Mariano J, Lau K-H, Sanjurjo A, Caro J, Casellas D, Colominas C. TiSiN nanocomposite coatings by chemical vapor deposition in a fluidized bed reactor at atmospheric pressure (AP/FBR-CVD). *Surf Coatings Technol.* 2006;201(6):2217-2225. doi:10.1016/j.surfcoat.2006.03.029.
36. Perez-Mariano J, Elvira J, Plana F, Colominas C. Siliconization and nitridation of steels in a fluidized bed reactor. *Surf Coatings Technol.* 2006;200(18-19):5606-5613. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.07.105.
37. Brandaleze E, Colque E, Universidad D, Nacional T, Regional F, Nicolás DS. Kinetics Roasting Low Grade Concentrates. *Dyna.* 2013:146-152.
-

6. Bibliografia

38. Yao SW, Kuo HP. Photocatalytic Degradation of Toluene on SiO₂/TiO₂ Photocatalyst in a Fluidized Bed Reactor. *Procedia Eng.* 2015;102:1254-1260. doi:10.1016/j.proeng.2015.01.254.
39. Anpilov AM, Barkhudarov EM, Christofi N, et al. The effectiveness of a multi-spark electric discharge system in the destruction of microorganisms in domestic and industrial wastewaters. 2004:267-277.
40. Sanjurjo A, Matsumoto K, Colominas C, Krishnan G, Jayaweera P, Lau KH. Multiarc discharge moving bed reactor system. November 2007.
41. Característiques de l'espectrofotòmetre. <http://www.varianinc.com>. Accessed August 6, 2004.
42. Característiques del fotorreactor Luzchem. <http://www.luzchem.com>. Accessed August 6, 2004.
43. Característiques de les làmpades. <http://dafnwebpd.mysylvania.com>. Accessed August 6, 2004.
44. Característiques de l'espectròmetre de masses. <http://www.hidenanalytical.com>. Accessed June 10, 2004.
45. Característiques del Spin-Coater. <http://www.2spi.com>. Accessed March 23, 2004.
46. Ana Ramos Masana. Treball de final de carrera. Destrucció de contaminants i inactivació de bacteris per fotocàtòlisi amb diòxid de titani i llum UV en medi aquòs. 2004.
47. Brunauer S, Emmett PH, Teller E. Gases in Multimolecular Layers. *J Am Chem Soc.* 1938;60(1):309-319. doi:citeulike-article-id:4074706.
48. Dumeignil F, Sato K, Imamura M, Matsubayashi N, Payen E, Shimada H. Modification of structural and acidic properties of sol-gel-prepared alumina powders by changing the hydrolysis ratio. *Appl Catal A Gen.* 2003;241(1-2):319-329. doi:10.1016/S0926-860X(02)00496-9.
49. Tanabe, Katsuyuki, Mitsuhashi, Kohei, and Ukago A. Photocatalyst particle directly fixed on synthetic calcium carbonate surface and manufacture thereof JP2001-253883(2003062469). 2001.
50. Chen Y, Wang K, Lou L. Photodegradation of dye pollutants on silica gel supported TiO₂ particles under visible light irradiation. *J Photochem Photobiol A Chem.* 2004;163(1-2):281-287. doi:10.1016/j.jphotochem.2003.12.012.

6. Bibliografia

51. Espectres i dades de productes químics. <http://webbook.nist.gov>. Accessed January 12, 2004.
52. Bernstein B. The Thermal Decomposition of Chloroform. II. Kinetics. *J Am Chem Soc.* 1935;4. doi:10.1021/ja01558a010.
53. Gaillard C, Despois JF, Mortensen a. Processing of NaCl powders of controlled size and shape for the microstructural tailoring of aluminium foams. *Mater Sci Eng A.* 2004;374(1-2):250-262. doi:10.1016/j.msea.2004.03.015.
54. Blake DM. Bibliography of Work on the Heterogeneous Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air Update Number 3 to January 1999. 1999;(August).
55. Viswanathan B, Raj KJA. Effect of surface area, pore volume and particle size of P25 titania on the phase transformation of anatase to rutile. *Indian J Chem - Sect A Inorganic, Phys Theor Anal Chem.* 2009;48(10):1378-1382.
56. Thermo Scientific XPS. <http://xpssimplified.com/elements/titanium.php>. Accessed November 10, 2015.
57. Aubry E, Ghazzal MN, Demange V, Chaoui N, Robert D, Billard A. Poisoning prevention of TiO₂ photocatalyst coatings sputtered on soda-lime glass by intercalation of SiN_x diffusion barriers. *Surf Coatings Technol.* 2007;201(18):7706-7712. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.03.003.
58. Costa M, Colominas C. Síntesis y aplicación de homocompuestos de TiO₂ a la eliminación de contaminantes. *Afinidad.* 2011:6-7.
59. Hara J. *Chemical Degradation of Chlorinated Organic Pollutants for In Situ Remediation and Evaluation of Natural Attenuation, Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update.* (Dr. Tomasz Puzyn, ed.). InTech; 2009.
60. Vahldiek FW. Growth and microstructure of molybdenum oxide crystals. *J Less Common Met.* 1968;16(4):351-359. doi:10.1016/0022-5088(68)90132-X.
61. Chen X, Jiang J, Yan F, Tian S, Li K. A novel low temperature vapor phase hydrolysis method for the production of nano-structured silica materials using silicon tetrachloride. *RSC Adv.* 2014;4(17):8703. doi:10.1039/c3ra47018k.
62. M. Costa, M. Alvarez CC. Multi-arc Fluidized Bed Reactor CVD (MA/FBR-CVD): a new high throughput technique for the surface treatment and encapsulation of particles. In: *International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, ICMCTF.* San Diego, CA; 2006.

7. Articles i comunicacions

M. Costa, M. Alvarez, C. Colominas. Multi-arc Fluidized Bed Reactor CVD (MA/FBR-CVD): a new high throughput technique for the surface treatment and encapsulation of particles. In: *International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, ICMCTF*. San Diego, CA; 2006

Costa M, Colominas C. Síntesis y aplicación de homocompuestos de TiO₂ a la eliminación de contaminantes. *Afinidad*. 2011:6-7.