

01190



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

POSGRADO EN INGENIERÍA EN ENERGÍA SOLAR FOTOTÉRMICA

**ESTUDIO COMPARATIVO DE SISTEMAS DE  
CONCENTRACION SOLAR EN LA FOTOCATALISIS DE  
PLAGUICIDAS**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**DOCTOR EN INGENIERIA**

PRESENTA:

**M. EN C. ERICK ROBERTO BANDALA GONZALEZ**

DIRECTOR: DR. CLAUDIO A. ESTRADA GASCA

**Mayo, 2004**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA

11 11

005,075M

El presente trabajo se realizó en las instalaciones del Centro de Investigación en Energía de la Universidad Nacional Autónoma de México así como en las del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua de la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales bajo la dirección del Dr. Claudio Alejandro Estrada Gasca.



Con todo mi amor para Adriana, Alexa y Erick


Agradezco profundamente a Lily y Beto, gracias por que a ustedes debo lo que soy y lo que pueda ser.

A mis hermanos Yaz, Sofi, Javier y a los enanos.

A Poly y Tino, otra vez gracias por Adrianita.

A mis amigos y compañeros del laboratorio, muchas gracias.

Existe además un gran número de personas a quienes debo agradecer por su ayuda durante la realización de esta meta. Si hiciera una lista con los nombres de todos, seguramente me tomaría el doble de páginas que mi tesis. A todos ellos, muchas gracias.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la  
UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el  
contenido de mi trabajo recepcional.  
NOMBRE: ERICK R. BANDALA  
FECHA: 17 de junio 2004  
FIRMA: 

Agradezco al Dr. Claudio Estrada y al Dr. Camilo Arancibia por compartir conmigo su experiencia y por su apoyo durante la realización de este trabajo.

Al Dr. Alvaro Aldama y al Dr. Aldo Iván Ramírez por el respaldo Institucional y su apoyo en la consecución de esta meta.

Al Dr. Felipe Arreguín por el respaldo para este proyecto.

Al Dr. Julián Blanco y al Dr. Sixto Malato por su disposición a discutir los problemas y la enorme ayuda que me brindaron durante la realización de este trabajo.

Al Dr. Orlando Alfano y al Dr. Rodolfo Brandi por su disposición a ayudarme durante el transcurso de este proyecto.

Al Ing. Jesús Quiñones por el invaluable auxilio técnico en la parte experimental y en la creación de algunos de los diagramas del presente trabajo de tesis.

A los miembros de mi comité tutorial por su ayuda en la mejora del proyecto inicial y en la redacción del presente trabajo de tesis.

Se reconoce y agradece el financiamiento del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) a través de los proyectos 37636-U y 28091-T.

Al Centro de Investigación en Energía y al Instituto Mexicano de Tecnología del Agua por las facilidades prestadas para la utilización de sus instalaciones.

A la Red CYTED VIII-G, en particular al Dr. Miguel Blesa, por su apoyo incondicional y la oportunidad de colaborar con los participantes de la misma.

## Resumen

Los métodos denominados "Procesos Avanzados de Oxidación" (PAO), en particular aquellos que producen radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ), se han desarrollado exitosamente para su aplicación en la purificación de agua. Entre estas nuevas tecnologías, la fotocatalisis heterogénea ha probado ser un método de descontaminación adecuado para el tratamiento de agua que contiene contaminantes orgánicos. Estudios de laboratorio y planta piloto han demostrado que la comparación entre los resultados obtenidos para la utilización de esta metodología por distintos grupos de investigación es difícil, porque los parámetros experimentales utilizados son diferentes. El problema no sólo involucra la comparación misma, sino la extrapolación de los resultados y el uso de éstos en el escalamiento de los sistemas. No obstante la complejidad y el atractivo académico del problema, actualmente no existen en la literatura estudios sistemáticos en relación con la comparación de diversos sistemas ópticos de captación solar y la aplicación de estos resultados en la degradación fotocatalítica de un contaminante modelo. El objetivo de este trabajo fue llevar a cabo un estudio comparativo entre cuatro geometrías de captación solar a través de su eficiencia, definida en términos de flujo de radiación y eficiencia de reacción, considerando las pérdidas de radiación causada por el esparcimiento generado por las partículas de catalizador y su aplicación en el estudio cinético del proceso de fotocatalisis de moléculas complejas como los plaguicidas. En la primera parte del presente estudio se presenta la evaluación, utilizando un sistema actinométrico, de la distribución de flujo radiativo en el fotorreactor de cuatro geometrías de captación solar (concentrador parabólico, CP; concentrador de canal parabólico compuesto, CPC; captador V, CV; captador tubular, CT) así como la estimación de los parámetros experimentales que permiten la caracterización de éstas desde el punto de vista de la radiación y se identificó al captador parabólico (CP) como la geometría óptica con el mayor valor de eficiencia. Los resultados de los experimentos de comparación entre las diferentes geometrías de captación solar utilizando un compuesto modelo bajo condiciones experimentales controladas muestran ventaja de uno de los sistemas (CPC) sobre el resto. Este resultado, no obstante, mostraba inconsistencia con el generado utilizando la aproximación actinométrica. Una vez identificada la razón de la aparente inconsistencia se decidió utilizar para la comparación un criterio diferente basado en la estimación de la radiación absorbida por las partículas del catalizador. El cálculo de este parámetro se realizó utilizando un modelo matemático desarrollado por este grupo de investigación y que se validó experimentalmente durante el presente proyecto de investigación. El uso de este parámetro de comparación permitió explicar las aparentes incongruencias detectadas, así como identificar la geometría con la mejor eficiencia en el proceso fotocatalítico y calcular algunos parámetros cinéticos particulares del mismo, así como la velocidad del proceso. Finalmente, manteniendo la necesidad de la extrapolación de los resultados obtenidos con el modelo desarrollado hacia aplicaciones prácticas, se presentan los resultados del estudio de la aplicación de procesos fotocatalíticos a la degradación de moléculas complejas como los plaguicidas.

---

## Abstract

The methods named "Advanced Oxidation Processes" (AOP), in particular those producing hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}$ ), has been successfully developed for their application to water detoxification. Among those new technologies, heterogeneous photocatalysis has shown as a very useful tool for the treatment of water polluted with organic compounds. Laboratory and pilot plant studies have demonstrated that the comparison among results generated by different research groups is difficult because the different experimental parameters used. The problem arise not only the comparison itself but also the problem of the results extrapolation from one experimental device to other and the use of these results in the scaling-up of the process. Despite the complex and interesting of the problem, to date there are not a systematic study related with comparison of optic solar collector systems and the application of the results in photocatalytic degradation of a model pollutant. The aim of this work was to carry out a comparative study among four different solar collector geometries by means of their efficiency, determined as function of the radiative flux and reaction efficiency, considering light scattering caused by catalyst particles and its application in the kinetic study of the photocatalysis of pesticides. In the first part of this work the evaluation, using an actinometric system, of radiative flux distribution in the photoreactor of four solar collector geometries (parabolic through collector, CP; compound parabolic collector, CPC; V through collector, CV and tubular collector, CT) is presented as well as the estimation of experimental parameters that allows to characterize this distribution from the point of view of radiation. One of the studied systems was identified as the one which the higher efficiency (CP). After that, the results of comparative studies among the different solar collector systems for a model pollutant under controlled experimental conditions is presented. The results showed that one of the optical systems (CPC) had advantage over the rest. This result showed inconsistency with that obtained using the actinometric model. Once the reason of this apparent inconsistency was identified, we decided use other comparative parameter, based on the estimation of radiation absorption in the catalyst particles. Calculation of this parameter was performed using a mathematical model developed by our research group and experimentally validated in the present work. The use of this comparative parameter allows us to explain the apparent inconsistencies, identify the optical system with the higher efficiency and estimate some general kinetic parameters such as the process rate. Finally, keeping in mind the actual necessity of the extrapolation of the results obtained using the developed model to practical applications, the results of the application of photocatalytic process to pesticide degradation is presented.

## Índice general

Resumen	i
Abstract	ii
Hipótesis	iii
Índice general	iv
Índice de figuras	vi
Índice de tablas	x
Nomenclatura	xii
<b>1 Introducción</b>	<b>1</b>
1.1 Problemática ambiental de la contaminación del agua	1
1.2 Problemática ambiental de los plaguicidas	2
1.3 Fotocatálisis	5
1.4 Parámetros que influyen en el proceso de fotocatálisis solar	11
1.5 Planteamiento del problema	15
1.6 Objetivos	19
1.7 Hipótesis	20
<b>2. Modelos teóricos y experimentales</b>	<b>21</b>
2.1 Modelos aplicados para la estimación de la absorción de la radiación en el fotorreactor solar	22
2.2 Actinometría química	34
2.3 Modelo matemático utilizado para la comparación de resultados empleando diferentes geometrías de captación solar	37
2.4 Modelos cinéticos aplicados para el cálculo de constantes de velocidad de procesos fotocatalíticos	39
<b>3. Arreglo experimental</b>	<b>43</b>
3.1 Sistemas de captación solar utilizados	43
3.2 Descripción de los sistemas de captación	48



---

<b>4. Diseño de experimentos y descripción de resultados</b>	<b>53</b>
4.1 Caracterización actinométrica	53
4.2 Experimentos de comparación	57
4.3 Aplicación a la degradación de plaguicidas	69
<b>5. Comparación entre modelos teóricos y datos experimentales</b>	<b>76</b>
5.1 Estimación de la absorción de la radiación	76
5.2 Determinación de la velocidad del proceso fotocatalítico	78
5.3 Estudio comparativo aplicado a la degradación de plaguicidas	83
<b>6. Conclusiones</b>	<b>87</b>
<b>Apéndices</b>	<b>90</b>
A Degradación fotocatalítica de Aldrín	90
B Ejemplos de cálculo	102
C Datos adicionales de fotocátalisis de plaguicidas	109
<b>Referencias</b>	<b>116</b>

## Índice de figuras

Figura 1.1. Tipo de tratamiento apropiado para sustancias contaminantes medidas en función de la demanda química de oxígeno (DQO). Se muestran también los diferentes procesos avanzados de oxidación (PAO) (Malato, 1999)	4
Figura 1.2. Representación de la cinética de los procesos fotocatalíticos a) homogéneo b) heterogéneo	6
Figura 1.3. Espectro estándar de radiación solar (Blanco y Malato, 2000c)	8
Figura 1.4. a) Diferentes espectros de la radiación solar sobre la superficie terrestre entre 300 y 1100 nm y b) ampliación del intervalo entre 300 y 400 nm (Blanco, 2002)	10
Figura 1.5. Representación normalizada de los espectros UV de la radiación solar directa representados en la Figura 1.3	11
Figura 2.1. Representación esquematizada de los factores de pérdidas de radiación en sistemas de captación solar	23
Figura 2.2. Distribución de flujo radiativo en el fotorreactor del captador tubular (CT), de acuerdo con los resultados del trazado de rayos (en el inserto se muestra la distribución angular en el fotorreactor)	32
Figura 2.3. Distribución de flujo radiativo en el fotorreactor del concentrador parabólico (CP), de acuerdo con los resultados del trazado de rayos (la distribución angular en el fotorreactor es la misma que la mostrada en la figura 2.2)	32
Figura 2.4. Distribución de flujo radiativo en el fotorreactor del captador V (CV), de acuerdo con los resultados del trazado de rayos (la distribución angular en el fotorreactor es la misma que la mostrada en la figura 2.2)	33
Figura 2.5. Distribución de flujo radiativo en el fotorreactor del concentrador parabólico compuesto (CPC), de acuerdo con los resultados del trazado de rayos (la distribución angular en el fotorreactor es la misma que la mostrada en la figura 2.2)	33
Figura 3.1. Representación esquemática de un concentrador cilindro parabólico (CP) en sección transversal	44
Figura 3.2. Representación esquemática para el diseño de un reflector de canal parabólico compuesto (CPC) (Blanco, 2002)	46



---

Figura 3.3. Representación esquemática del corte transversal de un captador V (CV)	47
Figura 3.4. Representación esquemática del corte transversal del captador tubular	48
Figura 3.5. Representación esquemática de las geometrías de captación probadas: A) CP, B) CPC, C)CT y D) CV	49
Figura 3.6. Esquema del arreglo experimental utilizado en la caracterización actinométrica y los experimentos de comparación	51
Figura 3.7. Imágenes del arreglo experimental y los captadores solares empleados en este trabajo	52
Figura 4.1. Variación de la concentración molar de ácido oxálico en función de la energía acumulada y de la concentración de catalizador ( $c_p$ ) en el concentrador de canal parabólico (CP)	59
Figura 4.2 Variación de la concentración molar de ácido oxálico en función de la energía acumulada y de la concentración de catalizador en el colector V	60
Figura 4.3 Variación de la concentración molar de ácido oxálico en función de la energía acumulada y de la concentración de catalizador en el concentrador parabólico compuesto (CPC)	61
Figura 4.4 Variación de la concentración molar de ácido oxálico en función de la energía acumulada y de la concentración de catalizador en el captador tubular (CT)	62
Figura 4.5 Comparativo de la variación de la concentración de ácido oxálico en las cuatro geometrías de colección probadas como función de la energía acumulada. La concentración de catalizador utilizada en esta prueba fue 1 g/L	63
Figura 4.6 Comparación de los resultados obtenidos variando el ángulo de incidencia de la radiación para el concentrador parabólico compuesto (CPC). La concentración de catalizador utilizada es 0.5 g/L	64
Figura 4.7 Comparación de los resultados obtenidos variando el ángulo de incidencia de la radiación para el captador V (CV). La concentración de catalizador utilizada es 0.5 g/L	65

- Figura 4.8 Comparación de los resultados obtenidos variando el ángulo de incidencia de la radiación para el captador tubular (CT). La concentración de catalizador utilizada es 0.5 g/L 65
- Figura 4.9 Comparación de las geometrías ópticas probadas en función de la radiación acumulada para la degradación de ácido oxálico con un ángulo de incidencia de 30°. La concentración de catalizador empleada es 0.5 g/L 66
- Figura 4.10 Comparación de las geometrías ópticas probadas en función de la radiación acumulada para la degradación de ácido oxálico con un ángulo de incidencia de 48°. La concentración de catalizador empleada es 0.5 g/L 67
- Figura 4.11 Resultados obtenidos de la segunda serie de experimentos para las cuatro geometrías ópticas de colección solar probadas como función de la energía acumulada con un valor de ángulo de incidencia de 0°. La concentración de catalizador empleada es 0.5 g/L 72
- Figura 4.12 Resultados obtenidos de la segunda serie de experimentos para las cuatro geometrías ópticas de colección solar probadas como función del tiempo de irradiación con un valor de ángulo de incidencia de 0° 73
- Figura 4.13 Resultados obtenidos de la segunda serie de experimentos para las cuatro geometrías ópticas de colección solar probadas como función de la energía acumulada con un valor de ángulo de incidencia de 48°. La concentración de catalizador empleada es 0.5 g/L 73
- Figura 4.14 Resultados obtenidos de la segunda serie de experimentos para las cuatro geometrías ópticas de colección solar probadas como función de la energía acumulada con un valor de ángulo de incidencia de 60°. La concentración de catalizador empleada es 0.5 g/L 74
- Figura 4.15 Estructuras de los derivados de reacción identificados y la posible ruta de formación de cada uno de ellos a partir del compuesto inicial 75
- Figura 5.1 Valores teóricos y experimentales de la constante de velocidad de proceso  $R(c_p)$  en función de la concentración de partículas de catalizador ( $c_p$ ) en el concentrador parabólico (CP) con  $k=0.14$  y  $n=1$ . 79
- Figura 5.2 Valores calculados de los resultados experimentales y teóricos para  $R(c_p)$  en función de la concentración de catalizador ( $c_p$ ) en el captador V (CV),  $k=0.8$  y  $n=1$ . 80

---

Figura 5.3 Valores calculados de los resultados experimentales y teóricos para $R(c_p)$ en función de la concentración de catalizador ( $c_p$ ) en el concentrador parabólico compuesto (CPC), $k=0.75$ y $n=1$ .	81
Figura 5.4 Valores calculados de los resultados experimentales y teóricos para $R(c_p)$ en función de la concentración de catalizador ( $c_p$ ) en el captador tubular (CT), $k=1$ y $n=1$	81
Figura 5.5 Ajuste de los datos calculados de los resultados experimentales respecto a los determinados del modelo teórico para la degradación de carbarilo en el concentrador parabólico compuesto (CPC), $k= 0.59$ y $n=1$	84
Figura 5.6 Ajuste de los datos calculados de los resultados experimentales respecto a los determinados del modelo teórico para la degradación de carbarilo en el concentrador parabólico (CP), $k=0.45$ y $n=1$	85

## Indice de tablas

Tabla 1.1. Banda prohibida de energía y longitud de onda de activación de algunos semiconductores (Malato, 1999)	7
Tabla 2.1. Resultados del cálculo de la distribución de flujo radiativo en los fotorreactores de las distintas geometrías de captación probadas	31
Tabla 2.2. Coeficiente de absorción ( $\mu_\lambda$ ) y rendimiento cuántico ( $\Phi_\lambda$ ) del par actinométrico usado en este trabajo (Malato, 1999)	36
Tabla 3.1. Parámetros de diseño de las geometrías de captación probadas	50
Tabla 4.1. Diseño de experimentos para la caracterización actinométrica de las geometrías de captación en estudio bajo condiciones controladas	53
Tabla 4.2. Resultados de la caracterización actinométrica de las geometrías de captación estudiadas	56
Tabla 4.3. Condiciones de experimentación que serán probadas para la fotocatalisis del contaminante modelo (ácido oxálico) bajo condiciones controladas.	58
Tabla 4.4 Productos de transformación identificados por GC/MS para la degradación fotocatalítica de carbarilo.	74
Tabla 5.1. Valores de $F_{er}$ obtenidos mediante datos experimentales empleando actinometría química	76
Tabla 5.2 Valores de radiación entrante y absorbida en el fotorreactor de las geometrías ópticas probadas y a las diferentes concentraciones de catalizador ( $c_p$ )	77

---

Tabla 5.3 Valores de eficiencia de energía incidente (EEI) obtenidos	78
Tabla 5.4 Valores de $R(c_p)$ , $k$ y $n$ determinados para cada geometría óptica estudiada de acuerdo con la metodología descrita en la sección 2.3	82
Tabla 5.5. Valores de eficiencia relativa de reacción (ER) para ácido oxálico	83
Tabla 5.6. Valores de $R(c_p)$ , $k$ y $n$ determinados para cada geometría óptica estudiada de acuerdo con la metodología descrita en la sección 2.3	86
Tabla 5.7. Valores de eficiencia relativa de reacción (ER) para carbarilo	86

## Nomenclatura

$A_1$	área de captación de la geometría 1
$A_2$	área de captación de la geometría 2
$c_0$	concentración de reactante en tiempo cero (mol/L)
$c(t)$	concentración de reactante en tiempo t (mol/L)
C	especie absorbidora de fotones
$C^*$	especie en estado excitado
$c_p$	concentración de catalizador (g/L)
c	velocidad de la luz (m/s)
$c_g$	concentración geométrica (adm)
CP	concentrador de canal parabólico
CPC	concentrador de canal parabólico compuesto
CV	captador V
CT	captador tubular
$C_f$	concentración de flujo (soles)
DD	radiación directa de la radiación solar directa
DR	radiación reflejada de la radiación solar directa
D	diámetro del reactor tubular
E	energía captada
$e_L$	velocidad lineal volumétrica de absorción de energía (einstein/m <sup>3</sup> s)
$E^T$	total de energía radiante que llega a la superficie del fotorreactor (einsteins/m <sup>2</sup> )
$E_F$	energía de Fermi
$E_G$	energía de brecha de banda (eV)
$[e^-]$	concentración de electrones
$F_{abs}$	radiación absorbida por el catalizador (einstein)
FD	radiación directa de la radiación difusa
FR	radiación reflejada de la radiación difusa
$F_{er}$	radiación que llega al fotorreactor
$F_{1\lambda}$	fracción de radiación absorbida
F	densidad de flujo
$F_a$	cantidad de radiación que llega a la superficie del captador (eins)
$f_\lambda$	factor de distribución espectral
g	parámetro de asimetría
GC/MS	cromatografía de gases/espectrometría de masas
$G_b$	radiación incidente
$G_{D\lambda}$	potencia espectral directa (W/nm)
$G_{G\lambda}$	potencia espectral global (W/nm)
$[h^+]$	concentración de huecos (adm)
h	constante de Plank ( $6.064 \times 10^{-34}$ Js)
$I_0^h$	función modificada de Bessel de orden cero
$I_1^h$	función modificada de Bessel de orden 1
$I_T$	radiación global (W/m <sup>2</sup> )
$I_\lambda$	densidad de radiación en el interior del fotorreactor
J(r)	intensidad de la radiación en el interior del fotorreactor
$J_T$	intensidad de la radiación solar global (W/m <sup>2</sup> )
Jdir	intensidad de la radiación solar directa (W/m <sup>2</sup> )
Jdif	intensidad de la radiación solar difusa (W/m <sup>2</sup> )
k	constante cinética global

---

$k_d$	constante de difusión ( $m^{-1}$ )
$K_0^B$	función modificada de Bessel de orden cero
[KMnO <sub>4</sub> ]	concentración de disolución valorada de permanganato de potasio
$l$	longitud del reactor tubular (m)
$L$	ruta óptica (m)
LVREA	velocidad lineal volumétrica de absorción de energía (por sus siglas en inglés)
$m$	flujo másico
$N$	número de fotones totales (einsteins)
$N_a$	número de Avogadro ( $6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )
$\hat{n}_n$	vector unidad normal a la frontera del fotorreactor
$N_D$	número de fotones directos por unidad de tiempo y superficie
$N_G$	número de fotones globales por unidad de tiempo y superficie
$N_a(t)$	flujo fotónico
$N_\lambda$	número de fotones de una fuente monocromática
[Ox]	concentración de ácido oxálico (mol/L)
[*OH]	concentración de radicales hidroxilo
$p$	función de fase del esparcimiento
$P$	potencia irradiada
$Q_{UV,n}$	energía acumulada (kJ/L)
$r_0$	punto en la frontera del radio del reactor tubular
$r$	distancia radial (m)
$r_b$	un punto en algún sitio del fotorreactor
$r_a$	velocidad de reacción
$R(c_p)$	constante de velocidad del proceso fotocatalítico
$s$	distancia sobre la dirección de propagación (m)
$S_{col}$	superficie del captador solar ( $m^2$ )
$\hat{s}$	vector unitario de en la dirección de propagación (adimensional)
$sr$	esteroradianes
$t$	tiempo
$T_{R\lambda}$	transmitancia espectral del esparcimiento Raleigh
$T_{\alpha\lambda}$	transmitancia espectral relacionada con aerosoles
$T_{o\lambda}$	transmisibilidad espectral de la capa de ozono
$T_{g\lambda}$	transmitancia espectral de gases atmosféricos
$T_{r\lambda}$	Absorción de vapor de agua
$UV_\lambda$	radiación UV correspondiente a cada longitud de onda
$UV_\lambda$	irradiancia ( $W/m^2nm$ )
UT	unidades de toxicidad
[V <sub>KMnO<sub>4</sub></sub> ]	volumen gastado de permanganato de potasio
$V_m$	volumen de la alícuota de muestra
$V$	volumen de líquido expuesto a radiación
$V_T$	volumen total del sistema (L)
$W$	energía de un fotón
$W_\lambda$	energía de un fotón en función de la longitud de onda

#### Letras griegas

$\alpha$	ángulo de incidencia de radiación
$\beta_\lambda$	coeficiente de extinción ( $m^{-1}$ )
$\epsilon_\lambda$	coeficiente de extinción molar

$\eta$	eficiencia
$\kappa_{\lambda}$	coeficiente de absorción ( $m^{-1}$ )
$\lambda$	longitud de onda (nm)
$\mu m$	micrómetros
$\mu_{\lambda}$	coeficiente de absorción molar ( $m^{-1}$ )
$\phi_{ef}$	factor de eficiencia espectral
$\phi_{T\lambda}$	factor de transmitancia
$\rho$	reflectancia de la pared de vidrio
$\sigma_{\lambda}$	coeficiente de esparcimiento ( $m^{-1}$ )
$\Phi_{\lambda}$	eficiencia fotónica
$\Phi_c$	eficiencia de construcción de la superficie reflectiva
$\Phi_s$	eficiencia eficiencia del sistema de seguimiento solar
$\Phi_t$	eficiencia de la transmisividad de la pared del vidrio del fotorreactor
$\Phi_1$	eficiencia de esparcimiento de las partículas del catalizador
$\omega$	albedo de esparcimiento
$\Omega$	ángulo sólido (sr)



## Introducción

### 1.1 Problemática ambiental de la contaminación del agua

El agua dulce es un recurso relativamente escaso en el ámbito mundial. Solamente 2.5% del volumen de agua disponible en el planeta corresponde al agua que no es salada. Dos tercios del agua dulce están acumulados en glaciares y capas de hielo permanentes. De la cantidad restante, 20% se localiza en áreas remotas para su acceso por el hombre. Tres cuartas partes del 80% restante ocurre en forma de tormentas severas que dan lugar a inundaciones y, por tanto, no son fácilmente aprovechables. En consecuencia, el volumen utilizable de agua dulce es del orden de una sexta parte del 1% del volumen total del líquido en el planeta (Aldama, 2000).

Es importante notar que una quinta parte de la población mundial no tiene acceso al agua potable. La mitad de las personas en el mundo no tienen acceso a infraestructura de saneamiento. Muchos ríos, corrientes y lagos de la Tierra se consideran muertos o están muriendo. La aplicación indiscriminada de subsidios a los servicios de agua ha provocado que ésta no sea valorada por los usuarios, lo cual redundará en su desperdicio (Aldama, 2000).

La situación en nuestro país no es muy diferente de la descrita para el resto del mundo. La disponibilidad anual promedio de agua per cápita en México es de 4,986 m<sup>3</sup>, esto significa alrededor del 50% del valor en Europa, un tercio del valor en Norteamérica y casi la décima parte del valor en Latinoamérica. De hecho, en algunas cuencas del país la disponibilidad es al menos cinco veces inferior al promedio mundial. Dos terceras partes de la precipitación promedio anual (722 mm) ocurre en forma torrencial de junio a septiembre, lo que hace muy difícil aprovecharla. Sólo el 28% del escurrimiento ocurre donde habita el 77% de la población y se genera el 84% del producto interno bruto. Esta baja disponibilidad ha producido una muy fuerte competencia por el recurso, así como su contaminación y la sobreexplotación de acuíferos (Aldama, 2000).

Por otra parte, la descarga de aguas residuales industriales en nuestro país genera tres millones de toneladas de demanda bioquímica de oxígeno al año, que representa 170% de la carga contaminante de las aguas residuales municipales de todo el país. Únicamente 21% de las aguas residuales industriales recibe tratamiento previo a su descarga. La contaminación puntual del agua, producida por la industria y las poblaciones palidece ante la contaminación difusa, producida principalmente por la agricultura (Aldama, 2000). En México no existen indicadores al respecto, pero se estima que en Estados Unidos de América, la carga de contaminación difusa es 16 veces mayor que la correspondiente a la contaminación puntual (Puckett, 1994).

## 1.2 Problemática ambiental de los plaguicidas

Los años recientes han sido testigos del incremento de la contaminación de las reservas de agua potable en todo el planeta. El número de agentes considerados contaminantes prioritarios aumenta cada día remarcando la importancia que tiene la remoción de éstos de las fuentes de abastecimiento público (Aldama, 2000).

El incremento en la producción y uso de compuestos químicos en los últimos cien años ha dado origen a una preocupación creciente sobre el efecto que dichos compuestos pueden tener sobre los ecosistemas terrestre y acuático. Debido a sus características químicas, los plaguicidas son contaminantes persistentes que resisten en grado variable la degradación fotoquímica, química y bioquímica, por lo que su vida media en el ambiente tiende a ser elevada (Tomin, 1994; Hayo y Van der Werf, 1996; Albert, 1998). La aplicación de plaguicidas sintéticos ha sido una práctica rutinaria en la agricultura en los últimos cincuenta años. El uso indiscriminado que en el pasado se ha dado a estos compuestos, ha producido que en la actualidad se detecten residuos de estos en el ambiente y se asocien con riesgo potencial a la salud pública (Bandala *et al.*, 1998).

Actualmente los residuos de estos plaguicidas han sido identificados en todo los compartimientos ambientales (aire, agua y suelo), en todas las regiones geográficas incluyendo aquellas muy remotas al sitio original de su liberación ambiental, como océanos, desiertos y zonas polares. Igualmente se ha demostrado su presencia en organismos de todos los niveles tróficos, desde el plancton hasta las ballenas y los animales del ártico. Estos compuestos se bioacumulan en numerosas especies y se han biomagnificado a través de todas las redes tróficas del mundo. Los seres humanos no están exentos de esta contaminación y los plaguicidas se han podido identificar en diversos tejidos y secreciones humanos, inclusive de los habitantes de regiones muy distantes y aisladas (Albert, 1998).

Existe una gran cantidad de informes en los cuales se alerta sobre la amplia distribución de plaguicidas en el mundo (Sitarska *et al.*, 1993; Morrison *et al.*, 1996; Nair *et al.*, 1996). En los países en desarrollo hay enormes cantidades de plaguicidas tóxicos y/o obsoletos, que son un peligro mortal para la salud humana y el ambiente. Se calcula globalmente que hay cientos de miles de toneladas de plaguicidas obsoletos, y más de 100 mil toneladas de ese volumen están en los países en desarrollo (OMS, 1998).

Por lo general, los plaguicidas terminan en manos de las personas menos informadas, más pobres o menos capaces de protegerse. A menudo, los bidones se guardan a la intemperie, junto a almacenes de alimentos o mercados y donde los niños tienen fácil acceso a ellos. Estas reservas olvidadas son un grave peligro. Podrían producir una tragedia en las zonas rurales y en las grandes urbes. Resultado de lo anterior, la agricultura es una de las ocupaciones más peligrosas. En Estados Unidos, una de las pocas naciones de América donde se tiene registro

de este tipo de problemas, la tasa de mortalidad entre los trabajadores agrícolas en toda la nación está estimada en 20.9 por cada 100 mil de ellos debido a que los trabajadores del campo se exponen a los plaguicidas más que cualquier otro segmento de la población (Reeves *et al.*, 2000).

Los informes de las Naciones Unidas estiman que de todos los plaguicidas usados en la agricultura, menos del 1% alcanza los cultivos. El resto termina contaminando la tierra, el aire y, principalmente, el agua. Como estos contaminantes no son biodegradables y sólo una pequeña cantidad de los residuos son tratados actualmente (debido a la carencia de tecnologías de tratamiento *in-situ* disponibles), existe un gran problema de acumulación de consecuencias no predecibles en un futuro cercano.

No obstante todas las características nocivas de estos compuestos, la venta de plaguicidas en todo el mundo aumenta sustancialmente todos los años, sobre todo en los países en desarrollo. En 1996, las ventas mundiales de esta industria fueron de 33 mil millones de dólares de las cuales más del 70 por ciento se consume en países en vías de desarrollo.

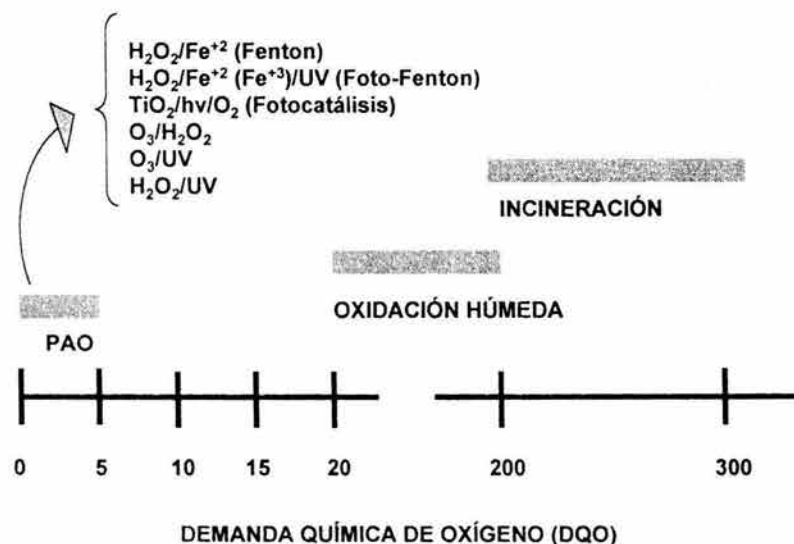
El uso de plaguicidas en Latinoamérica, es una práctica creciente. En México, por ejemplo, a pesar de que la producción de plaguicidas ha estado disminuyendo, en 1996, tan sólo para cuatro plaguicidas se generaron alrededor de 6,000 toneladas de estos agroquímicos y su consumo aparente durante ese año fue superior a las 6700 toneladas (ANIQ, 1996). La venta y el consumo de DDT, un plaguicida clorado de uso restringido en muchos países desarrollados, se ha mantenido fluctuando alrededor de las 1,000 toneladas anuales desde la década de los 80 y aún es empleado profusamente en la prevención del paludismo (SSa, 1997). En total, el volumen de insecticidas preparados solamente para uso agrícola ha variado entre 16,400 toneladas como mínimo durante 1995 hasta 23,300 toneladas como máximo en 1999 (INEGI, 2000).

Dadas las características de los plaguicidas y el peligro potencial de su uso indiscriminado tanto para el ambiente como para la salud humana es urgente el desarrollo de tecnologías simples, de bajo costo y eficientes para la eliminación *in-situ* de estos contaminantes en el ambiente. Actualmente, estas tecnologías no existen y el tratamiento de, por ejemplo, efluentes para la eliminación de estos contaminantes es extraordinariamente caro. Como ejemplo, la FAO ha calculado que eliminar una tonelada de plaguicidas cuesta entre 3,500 y 4,000 dólares (OMS, 1998). En la actualidad se han propuesto alternativas para reducir el consumo de plaguicidas como la modificación de las prácticas agrícolas, el uso de cultivos resistentes o el control biológico de las plantas. Sin embargo, en la mayoría de los países en desarrollo, estos medios de combate de plagas son utilizados muy poco tal vez debido a la cultura o las políticas agrícolas de estos países.

Existen diversas tecnologías para la destrucción de plaguicidas las cuales van desde tratamientos físicos como la adsorción y filtros percoladores hasta

tratamientos biológicos y procesos avanzados de oxidación (PAO, por sus siglas). Las operaciones de tratamiento terciario, actualmente implantadas en las depuradoras, como ósmosis inversa o adsorción con carbón activado (procesos que obtienen una fracción diluida y otra muy concentrada del contaminante, aunque no lo degradan), muy a menudo, parecen no ser suficientemente eficaces para conseguir agua con un mínimo contenido en los contaminantes más persistentes (plaguicidas, fenoles, disolventes, entre otros). Por ello, resultan necesarias otras etapas de tratamiento que logren este objetivo.

Los intervalos de concentración de carga orgánica (de manera general) en los que son aplicados cada una de estas tecnologías se muestran en la figura 1.1.



**Figura 1.1.** Tipo de tratamiento apropiado para sustancias contaminantes medidas en función de su demanda química de oxígeno (DQO). Se muestran también los diferentes procesos avanzados de oxidación (PAO) (Malato, 1999)

Los PAO se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. El concepto fue inicialmente establecido por Glaze y colaboradores (Serpone y Pelizzetti, 1989) quienes definieron los PAO como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo ( $\text{HO}^\bullet$ ). Esta especie puede generarse por métodos fotoquímicos (incluida la radiación solar) o por otras formas de energía y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica. Uno de los PAO que ha sido estudiado de manera más intensiva en los años recientes y que se ha identificado como una tecnología atractiva para la remediación de agua contaminada es la fotocatalisis. En el apéndice C se muestran los resultados de la búsqueda bibliográfica sobre degradación de plaguicidas mediante fotocatalisis.



### 1.3 Fotocatálisis

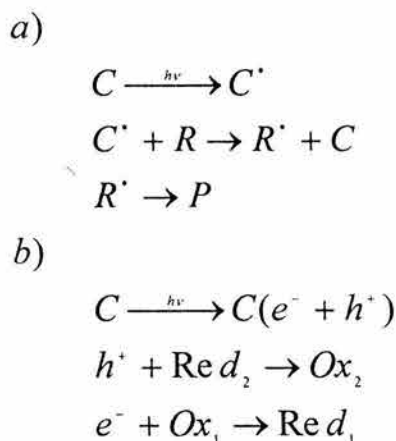
El término fotocatálisis implica la combinación de fotoquímica con catálisis. La fotocatálisis puede definirse como la “aceleración de una fotorreacción en presencia de un catalizador” (Kisch, 1989). Para que la fotocatálisis tenga lugar, debe absorberse un cuanto de energía lumínica. La energía de un fotón está dada por

$$W_{\lambda} = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.1)$$

donde  $h$  es la constante de Planck ( $6.626 \cdot 10^{-34}$  Js),  $c$  es la velocidad de la luz y  $\lambda$  es la longitud de onda.

El proceso heterogéneo emplea semiconductores en suspensión como catalizador, mientras que en fotoquímica homogénea se utiliza un sistema en una sola fase. Cualquier descripción mecanística de la fotorreacción empieza con la absorción de un fotón. En el caso de procesos de fotocatálisis homogénea, la interacción de una especie que absorbe fotones (complejos de metales de transición, colorantes orgánicos o metaloporfirinas, entre otros), un sustrato (un contaminante) y radiación, puede generar modificaciones químicas en el sustrato. La especie absorbidora de fotones (C) es activada y acelera el proceso de fotocatálisis por interacción a través de un estado excitado (C\*). En el caso de fotocatálisis heterogénea, la interacción de un fotón produce la aparición de un par electrón/hueco ( $e^{-}$  y  $h^{+}$ ) en el catalizador, que puede ser un semiconductor (i.e.  $TiO_2$ ,  $ZnO$ , entre otros). En este caso, los electrones excitados son transferidos al espécimen reducible ( $Ox_1$ ) al mismo tiempo que el catalizador acepta electrones del espécimen oxidable ( $Red_2$ ) que ocupan los huecos generados en la banda de valencia del semiconductor. En ambas direcciones, el flujo electrónico neto es nulo y el catalizador permanece inalterado. Este proceso se representa en la figura 1.2.

No obstante la importancia y el conocimiento generado para ambos procesos, fotocatálisis homogénea y heterogénea, hasta la fecha el que ha sido estudiado más exhaustivamente en sus fundamentos y aplicación es el proceso heterogéneo.



**Figura 1.2.** Representación de la cinética de los procesos fotocatalíticos a) homogéneo b) heterogéneo

El concepto de degradación fotocatalítica heterogénea es simple: el uso de un sólido semiconductor (ej.:  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ) que forma una suspensión coloidal estable bajo irradiación para estimular una reacción en la interfaz sólido/líquido o sólido/gas. En este caso, el mecanismo de fotorreacción comienza cuando el semiconductor del tipo calcogénico es iluminado con fotones cuya energía es igual o mayor a su ancho de banda de energía prohibida. Cuando el semiconductor está en contacto con una disolución de electrolito que contiene un par redox, la transferencia de carga ocurre a lo largo de la interfaz para balancear los potenciales químicos de las dos fases.

En semiconductores micrométricos, la transferencia de carga produce un curvamiento de las bandas del semiconductor, el cual provee las condiciones para la separación de los portadores de carga. En el caso de partículas del semiconductor en suspensión, no existe contacto óhmico para extraer los portadores mayoritarios y transferirlos por un conductor externo hacia un segundo electrodo. Esto significa que los dos portadores de carga deben reaccionar en la interfase semiconductor/electrolito con las especies en disolución. En el estado estacionario, la cantidad de carga transferida al electrolito debe ser igual y opuesta para los dos tipos de portadores de carga. Cuando el par electrón/hueco se genera en una partícula de semiconductor, el electrón se mueve lejos de la superficie hacia el bulto del semiconductor mientras que el hueco migra hacia la superficie. Si estos portadores de carga se separan con la rapidez suficiente, pueden utilizarse para reacciones químicas en la superficie del catalizador, por ejemplo la oxidación o reducción de contaminantes.

Los óxidos metálicos y sulfuros representan una amplia clase de materiales semiconductores disponibles para propósitos fotocatalíticos. La tabla 1.1 lista algunos materiales semiconductores que han sido utilizados en reacciones fotocatalíticas, junto con la energía de banda prohibida requerida para activar el catalizador. La tercera columna en la tabla indica la longitud de onda máxima requerida para activar el catalizador. De acuerdo con la ecuación de Planck, la

radiación capaz de producir energía equivalente al valor de la banda prohibida de energía debe ser de una longitud de onda igual o menor a la calculada por la ecuación 1.2.

$$\lambda = \frac{hc}{E_G} \quad (1.2)$$

donde  $E_G$  es la banda prohibida de energía del semiconductor,  $h$  es la constante de Planck y  $c$  es la velocidad de la luz.

Uno de los principales atractivos de la aplicación de procesos fotocatalíticos a problemas ambientales es la posibilidad del uso de radiación solar como fuente de energía. El proceso de descontaminación mediante fotocátalisis solar consiste en utilizar la fracción de radiación ultravioleta (UV) del espectro solar para fotoexcitar un catalizador en presencia de oxígeno. En estas circunstancias y por interacción con el agua, se generan especies oxidantes que pueden atacar los contaminantes oxidables produciendo la destrucción progresiva de éstos hasta moléculas de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y ácidos inorgánicos diluidos.

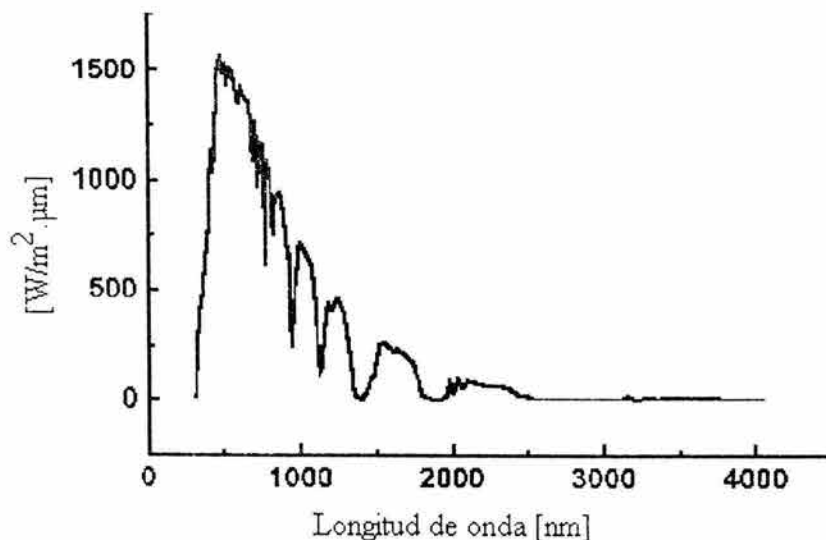
**Tabla 1.1.** Banda prohibida de energía y longitud de onda de activación de algunos semiconductores (Malato, 1999)

Material	Banda prohibida de energía (eV)	Longitud de onda de activación (nm)
BaTiO <sub>3</sub>	3.3	375
CdO	2.1	590
CdS	2.5	497
CdSe	1.7	730
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.2	565
GaAs	1.4	887
GaP	2.3	540
SnO <sub>2</sub>	3.9	318
SrTiO <sub>3</sub>	3.4	365
TiO <sub>2</sub>	3.2	387
WO <sub>3</sub>	2.8	443
ZnO	3.2	390
ZnS	3.7	336

La radiación UV se divide arbitrariamente en tres bandas. UV-A (315-400 nm) la cual es el tipo menos peligroso de luz UV. Se conoce a menudo como luz negra y es muy utilizada por su relativa baja peligrosidad y su habilidad para provocar que materiales fluorescentes emitan luz visible. La UV-B (280-315 nm) es típicamente la forma más destructiva de luz UV, debido a que tiene suficiente energía para

dañar tejidos biológicos. Se sabe que la radiación UV-B causa cáncer. La radiación UV-C (100-280 nm) se absorbe en la atmósfera en los primeros cientos de metros. Cuando la radiación UV-C colisiona con átomos de oxígeno, el intercambio de energía genera la formación de ozono.

De toda la energía proveniente de ese gran reactor, el Sol, la Tierra recibe  $1.7 \times 10^{14}$  kW, es decir  $1.5 \times 10^{18}$  kWh por año o aproximadamente 28,000 veces el consumo de energía en todo el mundo durante un año. La radiación solar más allá de la atmósfera tiene longitudes de onda entre 0.2 y 50  $\mu\text{m}$ . Este ámbito de longitud de onda se reduce hasta 0.3 y 3  $\mu\text{m}$  cuando alcanza la superficie, debido a su absorción por parte de diferentes componentes atmosféricos (ozono, oxígeno, dióxido de carbón, aerosoles, vapor, nubes). La radiación solar que alcanza el suelo sin haber sido absorbida o esparcida se llama radiación directa, la radiación que alcanza el suelo pero que ha sido esparcida se llama radiación difusa y la suma de las dos componentes se llama radiación global. La figura 1.3 muestra un espectro estándar de radiación solar (Blanco y Malato, 2000c) a nivel del suelo en un día claro. Los datos de irradiación espectral mostrados en la figura son para la radiación solar a un ángulo cenital de  $48.19^\circ$ . Este ángulo cenital corresponde a una masa de aire de 1.5, que es la relación de la ruta de la radiación solar directa a través de la atmósfera a un ángulo cenital de  $48.19^\circ$  respecto a la ruta cuando el sol se encuentra vertical. Cuando el sol está en el cenit, la masa de aire es de 1. Conforme la masa de aire se incrementa, los haces de radiación directa deben atravesar mayor longitud de ruta óptica en la atmósfera, lo cual resulta en mayor esparcimiento y absorción de la radiación directa y menor porcentaje del cociente radiación directa/radiación total para las mismas condiciones atmosféricas.



**Figura 1.3.** Espectro estándar de radiación solar (Blanco y Malato, 2000c)



La radiación solar UV es sólo una pequeña parte del espectro solar, entre el 3.5 y 8% del total del espectro. Esta relación puede ser diferente para una localidad específica en condiciones climáticas particulares. El porcentaje de radiación UV global generalmente se incrementa con respecto al total cuando la transmisividad disminuye debido a las nubes, aerosoles o polvo. De hecho, la relación porcentual promedio entre radiación UV y total en días nublados es mayor a dos puntos porcentuales que en días claros (Blanco y Malato, 2000c).

A pesar de la importancia que tiene la atenuación atmosférica de la radiación solar, es posible suponer que para un lugar específico el valor de la radiación solar puede considerarse casi constante como se explica a continuación. Una expresión general para la transmisividad ( $T$ ) de la radiación solar directa en cielo nublado para una longitud de onda específica ( $\lambda$ ) es (Blanco, 2002):

$$T_{\lambda} = T_{R,\lambda} T_{\alpha,\lambda} T_{0,\lambda} T_{g,\lambda} T_{v,\lambda} \quad (1.4)$$

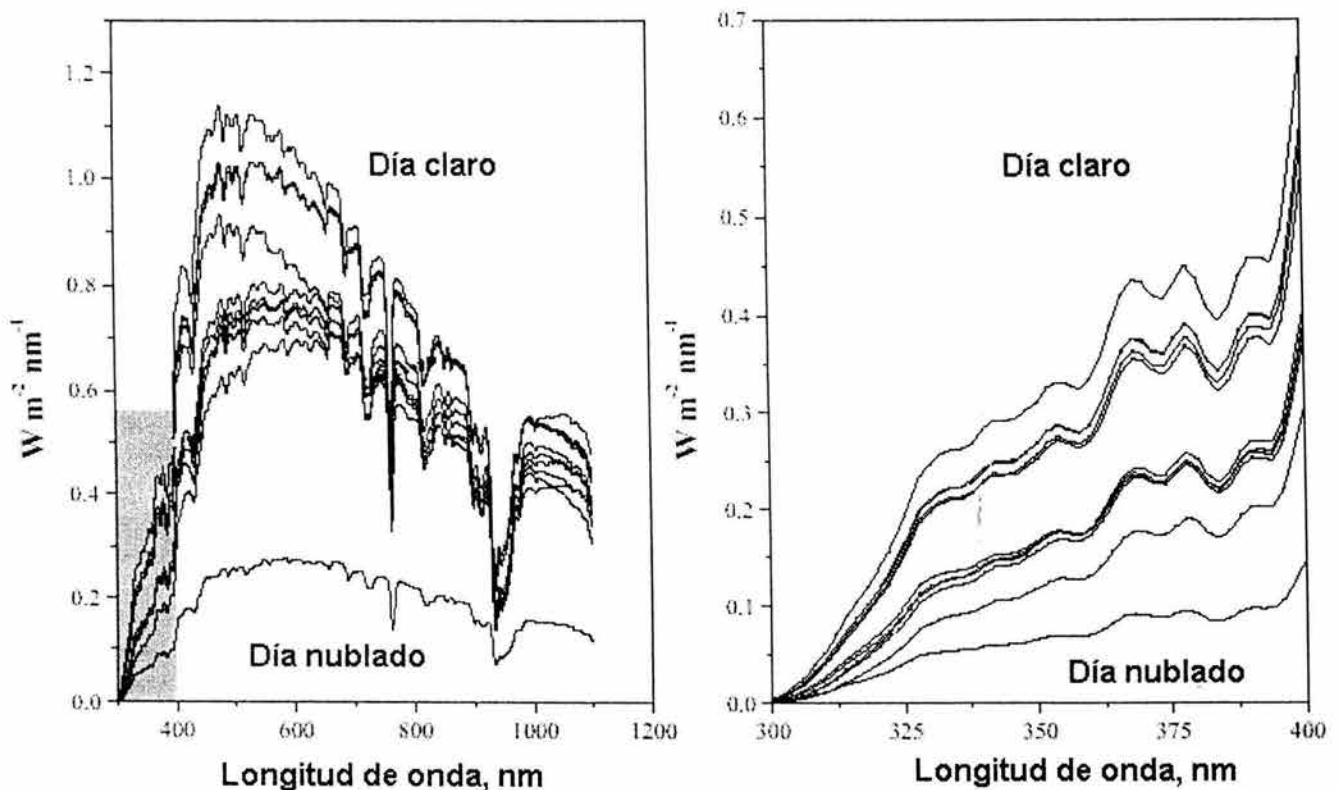
donde  $T_{R,\lambda}$  es la transmisividad espectral resultante del esparcimiento producido por las partículas de polvo en el aire (las dimensiones de muchas de las cuales son  $\approx 1\text{\AA}$ , esparcimiento Raleigh);  $T_{\alpha,\lambda}$  es la transmisividad espectral relacionada a absorción y esparcimiento por aerosoles;  $T_{0,\lambda}$  corresponde al efecto de la capa de ozono;  $T_{g,\lambda}$  es la transmisividad resultante de la absorción por gases atmosféricos y  $T_{v,\lambda}$  corresponde a la absorción por vapor de agua (Riordan *et al.*, 1990). De todos los factores descritos sólo algunos de ellos influyen realmente sobre la atenuación de la radiación solar en la atmósfera.

Teniendo en cuenta los diferentes valores de transmisividad discutidos anteriormente, es posible suponer que el espectro solar en la franja UV no varía sustancialmente para una localización específica, por lo que el atenuador dominante será la presencia de nubes (Blanco, 2002). A menudo se supone que las nubes producen una atenuación, en el intervalo de la radiación UV, que es independiente de la longitud de onda. Sin embargo, en la región del infrarrojo cercano las nubes causan una atenuación mayor debido a la presencia de vapor de agua y agua líquida. En la región de la radiación UV, las nubes modifican la cantidad de energía total que llega a la superficie terrestre pero su distribución espectral no se ve afectada (figura 1.4). Esto se puede demostrar mediante la representación estandarizada de las distintas curvas espectrales mostradas en la figura 1.4 (Malato, 1999). Esta homogenización es representada en la figura 1.5 y puede ser realizada para cada intervalo de longitudes de onda según el procedimiento indicado en la ecuación 1.5.

$$f_{\lambda} = \frac{UV_{\lambda}}{\sum_{\lambda=300nm}^{\lambda=400nm} UV_{\lambda}}, \text{ por lo tanto } \sum_{\lambda=300nm}^{\lambda=400nm} f_{\lambda} = 1 \quad (1.5)$$

donde  $f_{\lambda}$  es el factor de distribución espectral (fracción de energía) asociado con la longitud de onda  $\lambda$  y  $UV_{\lambda}$  es la radiación ( $Wm^{-2}nm^{-1}$ ) correspondiente a cada longitud de onda y medida con un espectrorradiómetro.

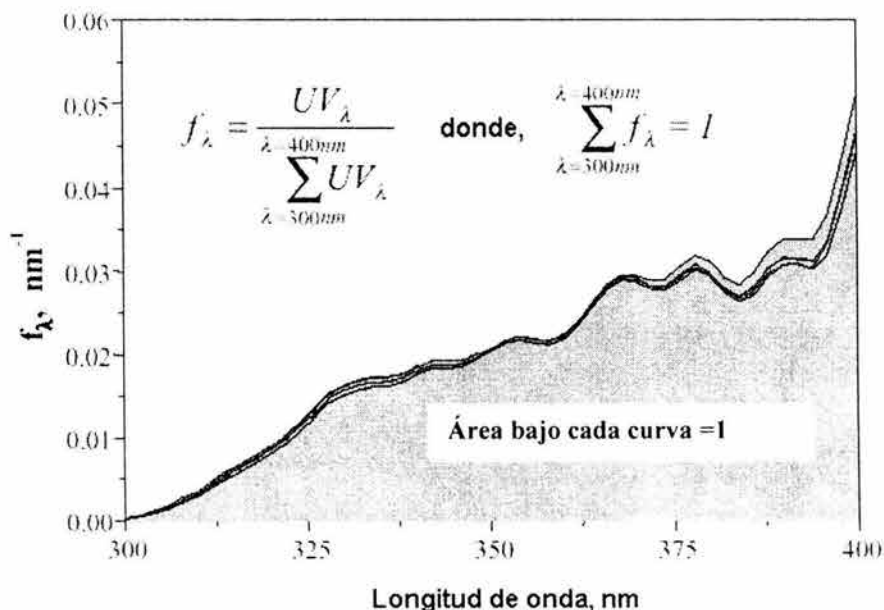
Por lo tanto, si el espectro de radiación solar UV se supone que tiene una forma constante (independiente de la presencia o no de nubes), el espectro normalizado (utilizando  $f_{\lambda}$ ) se puede considerar entonces como constante para un lugar determinado. Por lo tanto, se puede concluir que la cantidad de fotones para una longitud de onda determinada puede ser una función de intensidad de la radiación UV.



**Figura 1.4** a) Diferentes espectros de la radiación solar sobre la superficie terrestre entre 300 y 1100 nm y b) ampliación del intervalo entre 300 y 400 nm (Blanco, 2002)

### 1.4 Parámetros que influyen en el proceso de fotocatalisis solar

Un gran número de parámetros influyen tanto cualitativa como cuantitativamente en el proceso de oxidación-reducción fotocatalizado mediante energía solar. Como consecuencia, éstos resultan determinantes en la eficiencia global del proceso. Algunos de los más importantes son, entre otros, el pH, las características del catalizador, la intensidad de la radiación, la naturaleza y concentración del contaminante y la cantidad de energía involucrada. La captación de esta última es uno de los parámetros fundamentales de diseño para la aplicación de procesos de fotocatalisis solar en la degradación de contaminantes.



**Figura 1.5.** Representación normalizada de los espectros UV de la radiación solar directa representados en la figura 1.3

Puesto que la proporción de radiación UV en el espectro solar es sumamente baja (entre el 3.5 y 8% del total), resulta necesario el diseño de dispositivos que sean capaces de captar esa radiación y dirigirla hacia el sistema de reacción en el que se está trabajando. Tradicionalmente, los diferentes sistemas de captación solar se clasifican de acuerdo con el nivel de concentración de la energía solar que cada uno de ellos es capaz de alcanzar. La relación de concentración (RC) puede ser definida como la relación entre el área de apertura del colector y el área del reactor o absorbedor. El área de apertura es el área que recibe la radiación y el área del absorbedor es el área del componente que recibe la radiación solar concentrada. En sistemas térmicos, esta RC está directamente relacionada a la

temperatura de trabajo del sistema y, de acuerdo con este criterio, existen tres tipos de captadores:

- Sistemas sin concentración o de temperatura baja, hasta 150°C.
- Sistemas de concentración media o de temperatura media, desde 150 hasta 400°C.
- Sistemas de alta concentración o de temperatura alta, superior a 400°C.

Esta clasificación tradicional considera únicamente la eficiencia térmica de los captadores solares. Sin embargo en aplicaciones fotocatalíticas, dentro del intervalo de trabajo de los procesos fotocatalíticos, un par de decenas de grados centígrados, no existe efecto notable de la temperatura mientras que la cantidad de radiación útil colectada es muy importante.

Los sistemas de captación solar sin concentración son estáticos, sin seguimiento solar. Usualmente, consisten de placas planas, frecuentemente orientados hacia el sol a una inclinación específica dependiendo de la localización geográfica. Sus principales ventajas son su simplicidad y bajo costo.

Los sistemas de captación media concentran radiación entre 5 y 50 veces, por lo que en estos sistemas se requiere el seguimiento del sol. Los concentradores de canal parabólico (CP) y los colectores tipo lentes de Fresnel, son las geometrías más representativas de este grupo. Los primeros tienen un reflector parabólico el cual concentra la radiación en un receptor tubular localizado en el foco de la parábola. Pueden realizar el seguimiento del sol en ángulo azimutal (movimiento de este a oeste) o en elevación (movimiento norte-sur) o en ambos ejes (azimut+elevación).

Los captadores de alta concentración tienen un "punto" focal en lugar de un foco "lineal" y están basados en una geometría paraboloidal con seguimiento solar. Las relaciones de concentración típicas se encuentran entre 100 a 10,000 y se requieren elementos ópticos de gran precisión así como seguimiento preciso del sol.

El equipamiento específico necesario para aplicaciones fotocatalíticas tiene mucho en común con el utilizado en aplicaciones térmicas. Como resultado, los sistemas fotocatalíticos han seguido diseños convencionales de captación solar térmica tal como el canal parabólico y los colectores sin concentración. A partir de este punto, los diseños empiezan a diferenciarse, puesto que el fluido debe estar expuesto a radiación solar ultravioleta y, por tanto, el receptor debe ser transparente al UV. La variación de la temperatura dentro de un cierto intervalo no juega un papel significativo en el proceso fotocatalítico, por lo que no se requiere de aislamiento. Los receptores pueden ser de mayor tamaño ya que las pérdidas de calor no son importantes.

El primer reactor a escala piloto para descontaminación solar fue desarrollado en los Sandia National Laboratories (USA) al final de la década de los ochenta (Blanco y Malato, 2001). En este caso, un colector de canal parabólico se modificó simplemente reemplazando el absorbedor por un tubo de vidrio Pyrex a través del cual fluía el agua contaminada. Desde entonces, se han propuesto muchos diferentes conceptos con una amplia variedad de diseños y se han desarrollado en todo el mundo, en un esfuerzo continuo para mejorar la eficiencia y reducir los costos de los sistemas de descontaminación solar. Entre esos conceptos, varios de los más importantes con respecto a la definición del sistema son aquellos relacionados a la decisión de utilizar o no radiación concentrada, de evaluar el tipo de superficie reflectiva que será usada, de la manera en que el agua residual debe circular a través del reactor y la forma en que se utilizará el catalizador.

Una de las decisiones más importantes que se deben tomar al diseñar un reactor fotocatalítico es la posible utilización de un sistema de concentración. Los sistemas con concentración tienen la ventaja de tener menor área del reactor, lo cual se puede traducir en un circuito más corto para confinar, controlar y manejar el agua contaminada que será tratada. La alternativa de usar reactores de alta transmitancia a la radiación UV y al catalizador inmovilizado en alguna matriz inerte parecen ser las opciones más lógicas desde el punto de vista tanto de la ingeniería como económico si se planea utilizar un sistema de concentración.

No obstante, los sistemas con concentración tienen dos importantes desventajas comparados con los sistemas sin concentración. La primera es que no son capaces de concentrar radiación solar difusa, la cual es una componente sin importancia en aplicaciones térmicas debido a que la radiación difusa es una pequeña porción de la radiación solar total. Sin embargo, la descontaminación fotocatalítica solar con  $\text{TiO}_2$  como catalizador utiliza solamente la fracción UV de la radiación solar. Esta radiación no es absorbida por el vapor de agua presente en la atmósfera, por lo que una proporción importante de ésta se presenta en forma difusa principalmente en períodos nublados o en sitios con humedad relativa alta. Como los colectores sin concentración pueden hacer uso de ambas componentes de la radiación UV (directa y difusa), su eficiencia puede ser notablemente alta. La segunda desventaja de los sistemas con concentración es su complejidad, costo y requerimientos de mantenimiento. La consecuencia de estas desventajas es que actualmente se favorece el uso de sistemas sin concentración para aplicaciones fotocatalíticas.

Los captadores sin concentración ( $C_g=1$ ) son, en principio, más baratos que los de canal parabólico (CP) puesto que no tienen partes móviles o dispositivos de seguimiento solar. No concentran la radiación solar por lo que su eficiencia no se reduce por factores asociados con la reflexión, concentración o seguimiento solar. Los costos de manufactura son más bajos debido a que sus componentes son más simples, lo que también hace su mantenimiento más fácil y de bajo costo. Adicionalmente, la estructura de soporte de los captadores son de instalación fácil y barata y la superficie requerida para su instalación es pequeña, ya que, puesto que son estáticos, no proyectan sombra entre sí.



Con base en un extenso trabajo en el diseño de pequeños colectores sin seguimiento solar, se ha desarrollado un amplio número de reactores solares sin concentración para aplicaciones fotocatalíticas los cuales pueden ser clasificados como sigue:

Captador plano de catalizador fijo, basado en un plano inclinado, usualmente de teflón o vidrio, que se encara al sol. El agua que será tratada escurre lentamente por el plano inclinado. El catalizador se encuentra inmovilizado en la superficie del plano inclinado.

Captador de película descendente, similar al anterior pero con un mayor flujo. Normalmente el catalizador se encuentra unido a la superficie sobre la cual circula el líquido que será tratado. Usualmente se encuentra abierto a la atmósfera, por lo que no puede ser utilizado en el tratamiento de compuestos volátiles.

Captador plano a presión, consiste de dos planos entre los cuales circula agua usando una pared de separación la cual puede estar llena con fibra de vidrio en la cual se inmoviliza el catalizador.

Captador plano tubular, esta clase de colector usualmente consiste de varios tubos conectados en paralelo o en serie para hacer recircular el flujo de agua más rápido que en el colector plano a presión. El catalizador puede ser usado inmovilizado en algún tipo de matriz o en forma de lodo en suspensión.

Captador de canal parabólico compuesto (CPC); esta clase de geometría de captación ha surgido en los años recientes como la más útil en aplicaciones fotocatalíticas. Las ventajas observadas en el empleo de este tipo de captadores son, entre otras, su bajo costo de inversión y mantenimiento, alta eficiencia de colección solar y bajas pérdidas de radiación.

Aunque el diseño de captadores sin concentración posee ventajas importantes, el diseño de un captador robusto no es trivial, debido a la necesidad de grandes áreas de reactores de material resistente al agua y químicamente inerte a la radiación UV. La combinación de capacidad a baja presión y gran volumen además de la necesidad de mantener al catalizador en suspensión o asegurar una buena transferencia de masa hacia el catalizador inmovilizado requiere de un diseño cuidadoso para el control del fluido.

Los sistemas sin concentración requieren significativamente de mayor área de captación que los fotorreactores de concentración. Como consecuencia, los sistemas de descontaminación a escala industrial deben ser diseñados considerando la presión de operación necesaria para la circulación del fluido a través de todo el sistema. Como consecuencia, el uso de fotorreactores tubulares tiene ventajas debido a la inherente eficiencia estructural del tubo. Finalmente, la construcción de este tipo de captadores debe ser económica y deben ser eficientes trabajando a baja presión.

construcción de este tipo de captadores debe ser económica y deben ser eficientes trabajando a baja presión.

### 1.5 Planteamiento del problema

Como se ha dicho antes, la fotocatalisis puede ser una tecnología útil en el tratamiento de una amplia variedad de contaminantes. Un considerable número de estudios se han llevado a cabo, tanto en el laboratorio como en planta piloto, mostrando la eficiencia de los métodos fotocatalíticos en la remoción de contaminantes orgánicos (Ollis y Al-Ekabi, 1993; Legrini *et al.*, 1993; Serpone y Pelizzetti, 1989; Schiavello, 1988; Al-Ekabi, 1997;1998). Sin embargo, la comparación entre los resultados obtenidos por los diferentes investigadores es difícil porque los parámetros experimentales son diferentes (Giménez *et al.*, 1999). Es decir, que la fuente de radiación y las condiciones de operación no son las mismas. De esta manera, es preciso estimar parámetros que permitan dicha comparación. Este problema no sólo se encuentra vinculado con la comparación entre los diferentes dispositivos experimentales, sino que el problema de mayor importancia en este sentido es el que se refiere a la extrapolación de los resultados de un dispositivo experimental a otro y utilizar estos resultados en el escalamiento del proceso (Giménez *et al.*, 1999).

La principal diferencia que existe entre los procesos de fotocatalisis y los procesos de catálisis clásica es la presencia de radiación. Esto significa que el papel que desempeña la radiación debe ser cuantificado y los parámetros que lo definen deben ser considerados en los modelos que describen el sistema. En un proceso de fotodescontaminación, los aspectos relevantes son: el contaminante, el catalizador y la radiación entrante al sistema (Curcó *et al.*, 1996a). Desde el punto de vista de la ingeniería, este último es el más importante debido a que es el que presenta más dificultades cuando se pretende extrapolar los resultados de laboratorio a planta piloto y posteriormente a escala industrial. Los problemas relacionados con el cambio de escala y el efecto de la radiación en los reactores se encuentran regidos por los siguientes factores: el material de construcción y la geometría del reactor; la potencia y el espectro de emisión de la fuente de radiación (Curcó *et al.*, 1996b).

Una aproximación cinética comúnmente utilizada para describir los procesos de fotocatalisis heterogénea es considerar el modelo propuesto por Langmuir-Hinshelwood para catálisis heterogénea. En este modelo la velocidad de la reacción ( $r_a$ , mol l<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>) para un proceso fotocatalítico puede ser escrita de manera general como,

$$r_a = -kf(c_a) \quad (1.6)$$

donde  $k$  es la constante cinética global y  $f(c_a)$  es una función de la concentración del reactivo.

No obstante la simplicidad del modelo y la amplia utilidad que se le ha dado, es preciso hacer algunas consideraciones sobre la aplicación de la ecuación 1.6 para la descripción de procesos fotocatalíticos:

- La forma de  $f(c_a)$  dependerá de la reacción probada y de las condiciones experimentales. En la literatura se pueden encontrar una gran cantidad de expresiones para  $f(c_a)$  correspondientes al estudio cinético del tratamiento fotocatalítico de varios contaminantes (Schiavello, 1988; Serpone y Pelizzetti, 1989; Ollis y Al-Ekabi, 1993; Al-Ekabi y Serpone, 1988; Mao *et al.*, 1993; Trillas *et al.*, 1995; Okamoto *et al.*, 1985). Uno de los más ampliamente utilizados en el tratamiento de contaminantes orgánicos proviene de la consideración de únicamente dos pasos elementales de reacción: adsorción y reacción química (Curcó *et al.*, 1996b). De esta manera  $f(c_a)$  puede ser expresada como  $K \cdot c_a / (1 + K \cdot c_a)$  donde  $K$  es una constante de adsorción.
- Otra consideración es la posible descomposición fotoquímica del contaminante por medio de la radiación sin la presencia del catalizador, lo cual generará expresiones matemáticas más complicadas para la ecuación cinética de  $f(c_a)$ .
- En el proceso fotocatalítico, la velocidad de reacción depende de la radiación absorbida por el catalizador ( $F_{abs}$ ). Esto introduce una diferencia importante con respecto al proceso de catálisis heterogénea sin el uso de radiación. En este último caso, la constante cinética global no varía de un dispositivo experimental a otro si el patrón de flujo es el mismo. Sin embargo, en los procesos fotocatalíticos el cambio de un dispositivo experimental a otro puede implicar un cambio en la constante cinética global. Este cambio está relacionado con la radiación utilizada en cada caso, la geometría del reactor y otros factores que influyen en la radiación absorbida por el catalizador.

Como consecuencia de todo esto, la constante cinética global en un proceso fotocatalítico depende del valor de  $F_{abs}$  el cual está relacionado con la concentración de catalizador  $c_p$ . Adicionalmente,  $F_{abs}$  también depende de la capacidad de absorción de los otros compuesto químicos presentes en el reactor, puesto que estas especies pueden absorber radiación útil para la reacción fotoquímica deseada. De esta manera, la constante cinética global puede expresarse, de manera general, como:

$$k = f(c_p, c_a, F_{abs}) \quad (1.7)$$

Es necesario determinar la  $F_{abs}$  asociada con las condiciones experimentales para comparar y escalar los resultados. Para calcular  $F_{abs}$  es necesario conocer la relación entre la radiación que llega al fotorreactor ( $F_{ir}$ ) y la radiación esparcida por las partículas de catalizador. Para determinar este último parámetro, es necesario



usar modelos de absorción de radiación para sistemas heterogéneos.  $F_{abs}$  depende de la concentración de catalizador  $c_p$  y de la absorción del medio, lo que está relacionado con la concentración del reactivo  $c_a$ . De esta manera la radiación absorbida por el catalizador puede relacionarse con la radiación que llega al fotorreactor mediante un factor ( $F_{i,\lambda}$ ):

$$F_{abs} = \sum_{\lambda} F_{er} F_{i,\lambda} \quad (1.8)$$

El valor de este factor se calcula mediante tres diferentes maneras: a) mediante modelos teóricos, b) modelos turbidimétricos y c) el método de absorción efectiva:

a) Spadoni *et al.* (1978) reportaron un ejemplo típico de la aplicación del primer método referido en el párrafo anterior. Sin embargo, este procedimiento requiere el cálculo de parámetros experimentales difíciles de obtener. Algunos otros métodos teóricos han sido desarrollados (Curcó *et al.*, 1996a,b) en los cuales las partículas de catalizador se consideran perfectamente esféricas y no-conductoras, su aplicación a suspensiones de semiconductor es muy complicada. De igual manera, esas suspensiones de semiconductor en el caso de altas concentraciones produce esparcimiento múltiple y muy a menudo las partículas tienen diferente tamaño.

b) La simulación basada en modelos turbidimétricos ha sido reportada por Curcó *et al.*, (1996b). Para su aplicación, es esencial calcular parámetros ópticos relacionados a las características de la suspensión: tamaño de partícula, absorción de la fase líquida, entre otros. La radiación absorbida por el catalizador se calcula entonces matemáticamente.

c) El método de absorción efectiva está basado en el uso de una función de tipo Lambert-Beer:

$$F_{abs} = F_{er} [1 - \exp(-\mu L c_p)] \quad (1.9)$$

donde  $\mu$  es el coeficiente de absorción de la suspensión,  $L$  la ruta óptica y  $c_p$  la concentración de catalizador. Este método es muy simple de aplicar y genera, en algunos casos, una primera estimación de  $F_{abs}$  (Aguado *et al.*, 1991; Augliaro *et al.*, 1991). Sin embargo, presenta algunas desventajas. Por ejemplo, no considera cálculos para el esparcimiento de la radiación, el cual no puede ser determinado por técnicas radiométricas o actinométricas. No se considera el efecto del tamaño de partícula sobre la absorción de luz y es difícil de usar si la radiación es absorbida en la fase líquida.

Desde el punto de vista teórico y práctico, el cálculo de  $F_{i,\lambda}$  es muy importante. Si las condiciones experimentales (fuente de radiación, distribución espectral, tipo de

catalizador, concentración de contaminante, geometría de reactor, entre otras) son similares entre el dispositivo en el laboratorio y en la planta piloto, este factor será idéntico. Sin embargo,  $F_{cr}$  es siempre diferente para cada condición experimental y el cálculo de la radiación dentro del fotorreactor es esencial para el escalamiento de los resultados.

No obstante la importancia que tiene la comparación de los resultados obtenidos en diferentes sistemas de captación solar, se tienen hasta la fecha relativamente pocos estudios de comparación (Bockelmann *et al.*, 1995; Curcó *et al.*, 1996a; Malato *et al.*, 1997; Giménez *et al.*, 1999). En algunos de esos trabajos se ha realizado la comparación entre dos diferentes geometrías de captación solar considerando su eficiencia en la captación de energía determinada por métodos actinométricos. En todos los casos la estimación de la radiación absorbida se realiza utilizando modelos de absorción efectiva con funciones tipo Lambert-Beer en los cuales no se considera la cantidad de radiación dispersa por las partículas de catalizador, haciendo entonces que  $F_{la}$  sea igual a 1 considerando que toda la radiación disponible es absorbida por la suspensión del catalizador, lo cual constituye una aproximación burda.

El cálculo de la absorción de radiación por las partículas de catalizador en un proceso fotocatalítico no es una tarea fácil. Las partículas además de absorber, dispersan la radiación en todas direcciones lo que complica la predicción de la distribución de energía en el interior del fotorreactor (Arancibia *et al.*, 2002b). En principio, esto se puede hacer mediante la solución numérica de la ecuación de transferencia de radiación que incluye los efectos de absorción y esparcimiento de la radiación por las partículas. Este ejercicio ha sido realizado de manera sistemática por Cassano y colaboradores (Brandi *et al.*, 1996;1999a,b;2000) usando el método de ordenadas separadas ("discretas"). Este método sin embargo, es muy especializado y de implementación compleja. Algunos otros trabajos (Brucatto y Rizzuti, 1997a, b) han propuesto simplificaciones del problema para llegar a resultados que describen razonablemente el comportamiento experimental. Sin embargo en el caso de estos trabajos, la excesiva simplificación genera también sub o sobre-estimación de los valores de la velocidad local volumétrica de absorción de energía.

Como se mencionó antes, en las aproximaciones cinéticas más comunes para los procesos fotocatalíticos no se considera la importancia de la radiación en estos fenómenos sino que se suponen como un mero proceso de transferencia de masa (Schiavello, 1988; Serpone y Pelizzetti, 1989; Ollis y Al-Ekabi, 1993; Al-Ekabi y Serpone, 1988; Mao *et al.*, 1993; Trillas, 1994; Okamoto *et al.*, 1985) o bien que toda la radiación disponible es absorbida por la suspensión de catalizador (Curcó *et al.*, 1996a; Malato *et al.*, 1997; Giménez *et al.*, 1999). Por ello, la generación de conocimiento en cuanto al cálculo de la fracción de radiación absorbida por el catalizador es un tópico interesante. El empleo de este conocimiento en la estimación de constantes del proceso de degradación fotocatalítica y el uso de éstas para llevar a cabo una comparación más precisa entre diferentes geometrías

de captación solar en condiciones experimentales controladas es un tópico que no ha sido explorado. Por último, la aplicación de los resultados generados a problemas específicos de utilidad práctica es de gran importancia en la caracterización del proceso fotocatalítico solar.

La revisión bibliográfica realizada como parte de este trabajo mostró que dicho problema de comparación de resultados ha sido abordado solamente en el mundo por algunos grupos de investigación (Hilgendorff et al., 1992; Bahnemann et al., 1994; Blanco et al., 1994; Bockelmann et al., 1995; Curcó et al., 1996a,b; Malato et al., 1997; Giménez et al., 1999). No obstante, hasta la fecha no existen reportes de estudios sistematizados de comparación entre varias geometrías de captación solar para su aplicación en fotocatalisis. Estudios donde se lleve a cabo una caracterización, desde el punto de vista del flujo radiativo, de la eficiencia de los captadores y se lleven a cabo experimentos simultáneos bajo condiciones controladas de fotocatalisis en diferentes reactores solares. Que además se realice el cálculo de la fracción de radiación absorbida en el fotorreactor y con base en ello se determinen parámetros cinéticos del proceso de degradación fotocatalítico. Se haga una comparación minuciosa entre los dispositivos ópticos empleando los parámetros cinéticos calculados y se utilicen los resultados generados para su aplicación a un problema práctico específico.

La escasa información bibliográfica y la complejidad e interés que representa este problema llevaron a proponer el presente trabajo de investigación con los objetivos que se mencionan en la siguiente sección.

## 1.6 Objetivos

### Objetivo general

El objetivo general de este trabajo es llevar a cabo un estudio comparativo entre cuatro geometrías de captación solar a través de su eficiencia, definida en términos de flujo de radiación y la eficiencia de reacción, considerando las pérdidas de radiación causada por el esparcimiento generado por las partículas de catalizador y su aplicación en el estudio cinético del proceso de fotocatalisis de plaguicidas.

### Objetivos específicos

Los objetivos específicos que se consideran son los siguientes:

- ✓ Diseñar y construir las cuatro diferentes geometrías ópticas de captación solar que serán sujeto del presente estudio.
- ✓ Realizar la caracterización de los diferentes reactores fotocatalíticos, desde el punto de vista del flujo radiativo y bajo condiciones experimentales controladas, utilizando el sistema actinométrico uranilo-ácido oxálico.

- ✓ Realizar el estudio comparativo de la eficiencia de los reactores solares utilizando el ácido oxálico como modelo, bajo condiciones experimentales controladas.
- ✓ Llevar a cabo el cálculo de la eficiencia de cada una de las geometrías de captación como función tanto de los flujos de radiación como de la eficiencia de reacción, considerando las pérdidas de radiación debidas a la dispersión de la radiación causada por las partículas de catalizador.
- ✓ Obtener las constantes cinéticas del proceso fotocatalítico como función del flujo radiativo absorbido en el fotorreactor.
- ✓ Aplicar los resultados obtenidos a la degradación fotocatalítica de algunos plaguicidas tomados como compuestos modelo sin pretender estudiar sus productos de reacción, que son temas de investigación que quedan fuera de este trabajo.

### **1.7 Hipótesis**

Es posible realizar la comparación entre la eficiencia de diferentes geometrías de captación solar para su aplicación en la degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos bajo condiciones controladas de experimentación y considerando la absorción de energía en el sistema fotocatalítico. Este último valor puede estimarse por medio de modelos matemáticos que resultan validados a través de la experimentación. Los resultados generados de la comparación de eficiencia mediante la metodología propuesta utilizando un modelo químico simple pueden extrapolarse a procesos de degradación fotocatalítica de compuestos químicos de mayor complejidad.

## Capítulo 2

### Modelos teóricos y experimentales

El proceso de fotocatalisis se basa en la transferencia de carga a través de la interfaz formada entre un semiconductor iluminado y una solución acuosa. En esta interfaz hay una densidad local de carga diferente a la del seno de ambas fases, produciendo un campo eléctrico que actúa como fuerza impulsora en el proceso de transferencia de carga. La interfaz semiconductor-solución acuosa tiene como rasgo distintivo que la redistribución de carga se extiende significativamente tanto del lado de la solución como del lado del semiconductor.

Mediante la absorción de un fotón de energía mayor que la energía de banda prohibida ( $E_G$ ) del catalizador, un electrón de la BV se promueve a la BC, generándose consecuentemente un hueco en la primera (Serpone y Salinaro, 1999):



Las especies fotogeneradas pueden participar en reacciones redox con diversas especies químicas ya que el hueco en la banda de valencia es fuertemente oxidante y el electrón en la banda de conducción es moderadamente reductor.

En sistemas acuosos, los constituyentes más importantes son el agua, el oxígeno molecular y otras especies disueltas, eventualmente contaminantes a ser degradados en el sistema. Los huecos pueden reaccionar con las especies adsorbidas, pero normalmente son capturados por el agua o grupos oxhidrilo superficiales formando radicales hidroxilo, normalmente retenidos en la superficie del catalizador (Grela *et al.*, 2000):



Estos radicales son altamente reactivos frente a la mayoría de las moléculas orgánicas y muchas especies inorgánicas. En el caso de las moléculas orgánicas, la oxidación de los sustratos se promueve a través de reacciones de substracción de hidrógeno o de adición a dobles ligaduras para generar la formación de radicales libres que reaccionan fácilmente con el oxígeno disuelto, fragmentándose hasta alcanzar eventualmente la mineralización completa. De esta manera, este tipo de compuestos pueden oxidarse con formación de dióxido de carbono, agua y ácidos inorgánicos.

Entre tanto, los electrones en la banda de conducción, libres o atrapados en la superficie, reducen al  $O_2$  adsorbido para formar radical superóxido:





En esta forma se reduce la probabilidad de recombinación del par electrón-hueco. Además, el radical superóxido puede a su vez reaccionar con diversas especies. Alternativamente, los electrones pueden reaccionar con especies oxidantes presentes en el sistema.

Los procesos mencionados constituyen una primera aproximación al problema. Para poder realizar un análisis adecuado de los factores que determinan la dinámica de los procesos fotocatalíticos debe tenerse en cuenta que cada partícula de semiconductor es un reactor diminuto en el que tienen lugar los procesos redox fotoinducidos. Por lo tanto, alguno de los conceptos que se usan habitualmente en cinética o fotoquímica de sistemas homogéneos no son aplicables al problema.

### 2.1 Modelos aplicados para la estimación de la absorción de radiación en el fotorreactor solar

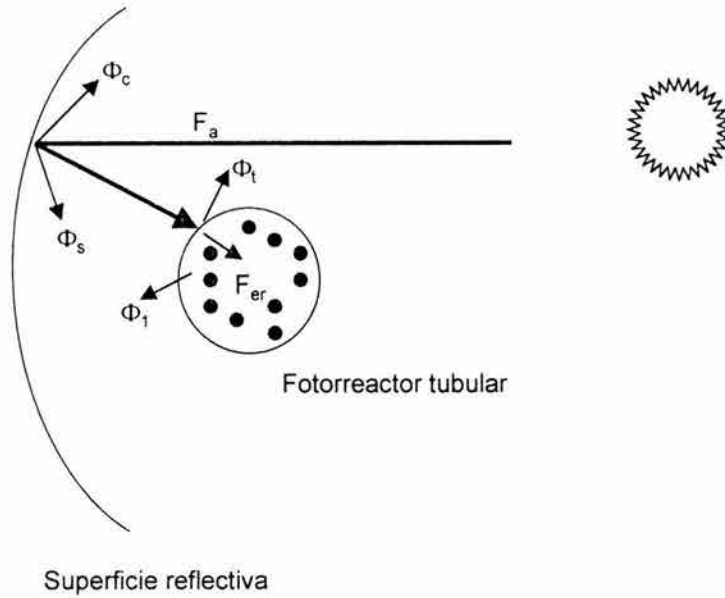
La cantidad de energía que absorben las partículas del catalizador es apenas una fracción de la radiación incidente en la superficie del captador solar ( $F_a$ ), y se ve afectada por una serie de factores de eficiencia asociados con las características físicas de los materiales con que se contruye el captador solar.

Como se muestra en la figura 2.1, de la radiación incidente  $F_a$  una fracción se pierde debido a la ineficiencia en la construcción de la superficie reflectiva ( $\Phi_c$ ), ineficiencias en el sistema de seguimiento solar ( $\Phi_s$ ), la reflectancia de la pared ( $\Phi_r$ ), la reflectividad de la pared de vidrio del fotorreactor ( $\Phi_r$ ) y la dispersión de la radiación por las partículas de catalizador ( $\Phi_1$ ).

Muchos de los factores descritos en el párrafo anterior ( $\Phi_c$ ,  $\Phi_r$ ) pueden estimarse directamente mediante experimentos espectrofotométricos. Algunos otros,  $\Phi_s$ , se pueden estimar directamente del sistema de seguimiento solar. Sin embargo, para estimar las pérdidas por dispersión es necesario recurrir a modelos matemáticos complejos, así como también a modelos experimentales que se describen en las secciones que siguen.

Estimación del flujo radiativo dentro del fotorreactor solar. Con el fin de poder determinar el valor de la radiación absorbida por el sistema fotocatalítico es necesario conocer cuál es el flujo de fotones dentro del fotorreactor solar. La determinación de este valor tendrá necesariamente que realizarse como función de la fuente de irradiación que se utilice. En el caso de una fuente policromática como el sol, a diferencia del uso de lámparas de longitud de onda fija, los cálculos que se deben realizar son bastante más complejos.





**Figura 2.1.** Representación esquematizada de los factores de pérdidas de radiación en el sistema de captación solar

El número de fotones,  $N_\lambda$ , proporcionado por una fuente monocromática de radiación de longitud de onda  $\lambda$  y energía  $E_\lambda$  está relacionada con la energía de un fotón,  $W_\lambda$ , mediante la ecuación 1.1

$$N_\lambda = \frac{E_\lambda}{W_\lambda} = \frac{E_\lambda \lambda}{hc} \quad (2.5)$$

Cuando la fuente de radiación es policromática, como es el caso de la radiación solar, el número de fotones está dado por la integral en el intervalo de longitudes de onda de la fuente:

$$N = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} N_\lambda d\lambda = \frac{1}{hc} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E_\lambda \lambda d\lambda \quad (2.6)$$

Si se supone que el espectro de radiación UV global o directa tiene una forma fija, entonces la distribución espectral de la radiación puede calcularse utilizando las siguientes relaciones:

$$G_{D,\lambda} = f_{D,\lambda} G_D \quad (2.7)$$

$$G_{G,\lambda} = f_{G,\lambda} G_G \quad (2.8)$$

donde  $G_{D,\lambda}$  y  $G_{G,\lambda}$  son las potencias espectrales directa y global, respectivamente, calculadas utilizando el factor de distribución espectral  $f_\lambda$  (ec. 1.5) y  $G_D$ ,  $G_G$  las potencias radiométricas directa y global, respectivamente, obtenidas de las mediciones realizadas en campo.

El número de fotones por unidad de tiempo y superficie ( $N_D$  y  $N_G$ ) puede calcularse, considerando las ecuaciones anteriores, mediante las siguientes ecuaciones:

$$N_D = \frac{1}{hc} \sum_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} G_{D,\lambda} \lambda \quad (2.9)$$

$$N_G = \frac{1}{hc} \sum_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} G_{G,\lambda} \lambda$$

donde  $N_D$  es el número de fotones incidentes por  $m^2$  y segundo cuando la radiación UV se mide en  $Wm^{-2}$  y  $\lambda$  en nm. Si la distribución espectral se considera constante, las ecuaciones anteriores se re-escriben de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$N_D = \frac{G_D}{hc} \sum_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} f_{D,\lambda} \lambda \quad (2.10)$$

$$N_G = \frac{G_G}{hc} \sum_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} f_{G,\lambda} \lambda$$

De esta manera la densidad de flujo radiativo,  $F$  (einstein  $s^{-1} m^{-2}$ ) para la componente directa ( $F_D$ ) y para la componente global ( $F_G$ ) se puede calcular mediante las siguientes ecuaciones:

$$F_D = \frac{N_D}{N_A} \quad (2.11)$$

$$F_G = \frac{N_G}{N_A}$$

donde  $N_A$  es el número de Avogadro ( $6.023 \times 10^{23}$ ).

Para conocer la densidad de flujo dentro del fotorreactor es necesario, primero, determinar la cantidad de energía radiante que llega hasta la superficie del colector. De acuerdo con Curcó *et al.* (1996a), la cantidad de radiación que llega hasta la superficie del colector ( $F_a$ , einstein/s) puede expresarse como:

$$F_a = \sum_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} F_{\lambda} \quad (2.12)$$

donde  $F_{\lambda}$  es el flujo fotónico ( $\text{einstein s}^{-1}\text{m}^{-2}$ ) que alcanza la superficie externa del colector solar para cada longitud de onda.  $\lambda_{\min}$  es la longitud de onda mínima de interés en el espectro de la fuente de radiación y  $\lambda_{\max}$  la longitud de onda máxima de interés en el espectro de la fuente de radiación. Puesto que los instrumentos para medición de radiación solar no generan lecturas en einsteins sino en  $\text{W/m}^2$  es necesario transformar las unidades utilizando la ecuación 1.1 y considerar el área del captador ( $S_{\text{col}}$ ,  $\text{m}^2$ ). De esta manera, la radiación que llega a la superficie del captador se transforma en:

$$F_a = \frac{S_{\text{col}}}{N_A hc} \sum_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \lambda I_{\lambda} \quad (2.13)$$

donde  $I_{\lambda}$  es la densidad de radiación ( $\text{W/m}^2$ ) a la longitud de onda  $\lambda$  que llega a la superficie del captador solar. Las mediciones radiométricas generan el valor de la radiación global ( $I_T(t)$ ,  $\text{W/m}^2$ ) que llega al sistema en un tiempo  $t$ . Es necesario conocer la distribución de esta radiación para cada longitud de onda. Esto se puede hacer utilizando el factor de distribución espectral ( $f_{\lambda}$ ):

$$\sum_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \lambda I_{\lambda}(t) = \sum_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \lambda f_{\lambda} I_T(t) \quad (2.14)$$

Los valores del factor de distribución espectral pueden conocerse de la determinación de la cantidad de energía solar disponible en cada localidad (Curcó *et al.*, 1996b).

Sustituyendo la ec. 2.13 en la ec. 2.14 se obtiene:

$$F_a = \frac{S_{\text{col}}}{N_A hc} I_T(t) \sum_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \lambda f_{\lambda} \quad (2.15)$$

Sin embargo, como se ha mencionado, sólo una parte de la radiación que llega a la superficie del captador entra hasta el fotorreactor. La relación entre la radiación que llega al colector y la que llega hasta el fotorreactor puede establecerse (Curcó *et al.*, 1996) por medio de dos factores: el factor de eficiencia ( $\phi_{\text{ef}}$ ) y el factor de

transmitancia ( $\phi_{T\lambda}$ ). El primero está relacionado con las características del sistema, como la geometría del colector y su posición con respecto al sol, los cuales son considerados independientes de la longitud de onda. El factor de transmitancia depende del material del cual están construidas las paredes del fotorreactor y del captador y es una función de la longitud de onda. De esta manera, considerando la ec. 2.15 y estos dos nuevos factores, el flujo que llega hasta dentro del fotorreactor ( $F_{er}$ , einstein/s) puede expresarse como:

$$F_{er} = \frac{\phi_{ef} S_{col}}{N_A hc} I_T(t) \sum \lambda f_{\lambda} \phi_{T\lambda} \quad (2.16)$$

El factor de transmitancia puede considerarse equivalente con la transmisividad de las paredes de vidrio de los fotorreactores por lo que puede ser determinado. El factor de eficiencia, mientras tanto, debe calcularse para cada sistema experimental. El procedimiento para su determinación será explicado en una sección posterior.

De acuerdo con lo descrito al inicio de este capítulo, una vez conocido el valor del flujo de fotones que llega hasta el fotorreactor ( $F_{er}$ ), es posible determinar la cantidad de radiación absorbida por la mezcla de reacción mediante la expresión descrita en la ec. 1.8. La estimación del valor del factor  $F_{1\lambda}$  incluido en dicha ecuación requiere de aproximaciones matemáticas complicadas por lo que, en vista de la limitada oferta de metodologías de cálculo, fue necesario implementar un modelo matemático propio para el cálculo de este factor. Esta metodología se describe a continuación.

Estimación de la fracción de radiación absorbida. La estimación de la fracción de la radiación que llega hasta el fotorreactor y que es absorbida por las partículas del catalizador no es una tarea simple. Es necesario considerar el efecto de esparcimiento de la radiación debido a la interacción de ésta con las partículas en suspensión para prevenir estimaciones erróneas (Brandi *et al.*, 2000). No obstante, matemáticamente es difícil tratar con esos efectos, sin mencionar que los valores de los parámetros físicos relevantes no siempre se encuentran disponibles. Debido a esto, en muchos casos se suponen expresiones tipo Lambert-Beer o, incluso, se da por supuesto que toda la radiación es absorbida por la suspensión. Ambas suposiciones generan aproximaciones muy pobres a la descripción del proceso (Arancibia *et al.*, 2002a,b).

Arancibia *et al.* (2002a) con la intención de simplificar los cálculos matemáticos involucrados, han propuesto una solución a la ecuación de transferencia radiativa (RTE) en función de una ecuación diferencial de segundo orden (Modest, 1993; Ishimaru, 1997):

$$\nabla^2 J(r) = K_d J(r) \quad (2.17)$$

donde  $J(r)$  representa la intensidad ( $\text{Wm}^{-2}\mu\text{m}^{-1}\text{sr}^{-1}$ ) de la radiación en el fotorreactor y  $K_d$  se define como:

$$K_d = \sqrt{3\kappa_\lambda\beta_\lambda(1-\omega g)} \quad (2.18)$$

donde  $K_d$  es la constante de transporte,  $\kappa_\lambda$  el coeficiente de absorción de la suspensión en el fotorreactor,  $\beta_\lambda$  el coeficiente de extinción de la suspensión en el fotorreactor,  $\omega$  el albedo de esparcimiento y  $g$  el parámetro de asimetría.

La constante de transporte  $K_d$  es algunas veces llamada constante de difusión, para versiones dependientes del tiempo de la ecuación 2.17 (Ishimaru, 1997). El albedo de esparcimiento se define como:

$$\omega = \frac{\sigma_\lambda}{\beta_\lambda} \quad (2.19)$$

donde  $\sigma_\lambda$  es el coeficiente de esparcimiento.

En esta ecuación aparece también el parámetro de asimetría, el cual caracteriza la forma de la función de fase:

$$g = \frac{1}{4\pi} \int p(\hat{s}, \hat{s}') \hat{s} \cdot \hat{s}' d\Omega' \quad (2.20)$$

donde  $p$  es una función de fase del esparcimiento,  $s$  es la distancia a lo largo de la dirección de propagación y  $\hat{s}$  el vector unitario de propagación.

Los valores del parámetro de asimetría son entre  $-1$  y  $1$ . En particular, para esparcimiento isotrópico es igual a cero, mientras que un valor de  $1$  significa que toda la radiación se esparce en la dirección frontal.

Para resolver la ecuación 2.17 y obtener una expresión para la radiación  $J(r)$ , es necesario considerar las condiciones de frontera correspondientes al problema. Para una frontera semitransparente se obtiene la siguiente condición de frontera (Spott y Svaasan, 2000):

$$(1-\rho)J(r_s) - \frac{2(1+\rho)}{3\beta_s(1-\omega g)} \hat{n}_s \cdot \nabla J(r_s) = 4F_\infty(r_s) \quad (2.21)$$

donde  $r_s$  es cualquier punto en la frontera,  $\hat{n}_s$  el vector unidad normal a la frontera en el punto  $r_s$  y  $\rho$  la reflectancia interna de la pared.

Considerando el caso más simple para la ecuación 2.17, cuando el flujo entrante es uniforme sobre todos los puntos  $r_b$  en cualquier sección transversal de la pared del reactor,  $F_{er}(r_b) = F_{abs}$ . En un sistema de coordenadas cilíndricas  $(r, \theta, z)$ , donde el eje  $z$  coincide con el eje del tubo del fotorreactor, esta suposición significa que la radiación incidente  $I(r)$  es independiente del ángulo  $\theta$ . También, debido a la construcción de los reactores solares, la intensidad puede considerarse independiente de  $z$ . De esta forma, la ecuación 2.21 se transforma en una ecuación diferencial ordinaria en coordenadas radiales:

$$\frac{d^2 J}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dJ}{dr} - K_d^2 J = 0 \quad (2.22)$$

La ecuación 2.22 tiene como solución las funciones modificadas de Bessel de orden cero  $I_0^B(K_d r)$  y  $K_0^B(K_d r)$ . Sin embargo, la segunda de estas funciones diverge en el origen (el centro del reactor), lo que genera una cantidad infinita de energía en ese punto. Por tanto, la solución se expresa en términos de  $I_0^B$  solamente:

$$J(r) = DI_0^B(K_d r) F_{\sigma} \quad (2.23)$$

Sustituyendo esta solución en las condiciones de frontera se obtiene:

$$D = \frac{4}{(1 - \rho)I_0^B(K_d r_0) + [(2K_d / 3\beta_{\lambda}(1 - \omega g))(1 + \rho)I_0^B(K_d r_0)]} \quad (2.24)$$

donde  $r_0$  es el radio del reactor tubular y  $I_1^B$  es la función de Bessel de orden 1, la cual es una derivada de  $I_0^B$ . Ambas funciones se encuentran tabuladas por Olver (1972).

Para obtener la cantidad total de radiación absorbida por unidad de longitud de onda es necesario integrar  $\kappa_{\lambda} J(r)$  sobre el volumen completo del reactor:

$$F_{abs} = \int_{V_r} \kappa_{\lambda} J dV = 2\pi / \kappa_{\lambda} \int_0^{r_0} J r dr \quad (2.25)$$

esta integración puede llevarse a cabo analíticamente con ayuda de la ecuación 2.22 que genera  $J r = K_d^{-1}(d/dr)(rdJ/dr)$  y, considerando que  $I_1^B$  es la derivada de  $I_0^B$ , el resultado final está dado por:

$$F_{abs} = \frac{2\pi r_0 \kappa DI_1^B(K_d r_0)}{K_d} \quad (2.26)$$



donde  $l$  es la longitud del reactor tubular. Dividiendo la expresión 2.26 entre la radiación que llega hasta el fotorreactor ( $F_{er}$ ), se obtiene la fracción de energía absorbida por la suspensión:

$$F_{ia} = \frac{4\kappa_i}{K_d} I_1''(K_d r_0) \left[ (1 - \rho) I_0''(K_d r_0) + (1 + \rho) \frac{2K_d}{3\beta_i(1 - \omega g)} I_1''(K_d r_0) \right] \quad (2.27)$$

Esta expresión se hace más manejable si se supone que toma en cuenta esparcimiento múltiple en todas direcciones, lo cual es un hecho importante en cálculos fotocatalíticos (Brandi *et al.*, 2000).

Cálculo de la distribución de flujo radiativo incidente en el fotorreactor. Un factor de importancia que debe ser considerado cuando se pretenden realizar estudios comparativos entre diferentes dispositivos experimentales para descontaminación solar es la componente de la radiación solar que cada una de las geometrías de captación es capaz de concentrar. Como se mencionó antes, los sistemas de concentración de flujo radiativo medio, usualmente involucran dispositivos de seguimiento solar y son capaces de captar la componente directa de la radiación solar. Los sistemas de concentración de flujo radiativo bajo y los sistemas de no-concentración, a diferencia de aquellos, son capaces de captar la radiación global. Si se desea comparar entre las diferentes geometrías existentes en condiciones similares de irradiación (que no necesariamente significan las condiciones ideales de trabajo para cada captador), es preciso conocer cuál es la distribución de flujo radiativo en el fotorreactor del colector para determinar su influencia de este factor sobre la eficiencia observada en los procesos de fotocatalisis.

Para obtener la distribución de flujo radiativo en el fotorreactor de los captadores solares probados se siguió la metodología propuesta por Cuevas (2003). Estos autores, para obtener la radiación absorbida en cada punto del reactor consideraron dos casos diferentes. Uno cuando el receptor tubular es iluminado directamente por el sol (CT) y el otro cuando es iluminado por un concentrador cilindro parabólico. El flujo incidente en el reactor  $F_{er}$  será diferente en cada caso.

De acuerdo a este autor, la distribución de flujo arriba del tubo es  $J_{dir} \cos(\alpha)$ . Teniendo en cuenta que  $\alpha + \theta = 180^\circ$  (ver figura 2.2), finalmente se obtiene

$$F_{er} = \left\{ \begin{array}{l} 0, 0 \leq \theta \leq \pi/2 \\ -J_{dir} \cos\theta, \pi/2 \leq \theta \leq \pi \\ J_{dir} \left[ \frac{1 - \cos\theta}{2} \right], \pi \geq \theta \geq \pi/2 \end{array} \right\} \quad (2.28)$$

Esta distribución es sólo un caso idealizado ya que no toma en cuenta la posible radiación que llegue a él por debajo, como resultados de la reflexión del suelo. La concentración de flujo producida por la distribución 2.28 en el exterior del fotorreactor tubular determinada por Cuevas (2003) se encuentra definida entonces como:

$$C_f(\theta) = \frac{F_{cr}(\theta)}{J_{dir}} + \frac{F_{sc}(\theta)}{J_{diff}} \quad (2.29)$$

Los valores de  $C_f$  obtenidos por estos autores para las dos geometrías estudiadas se muestran en la tabla 2.1.

Para el caso de un colector de canal parabólico, la distribución no tiene una forma analítica sencilla. Para este caso, Cuevas utilizó una distribución de concentración de flujo calculada por un método simplificado que se basa en modelos previamente desarrollados (Jeter, 1987). Los coeficientes de la expansión de Fourier no se pueden obtener de forma analítica, así que la determinación de estos valores se llevó a cabo numéricamente. Los resultados de los valores de distribución de flujo se muestran en la tabla 2.1.

Respecto a las geometrías CPC y CV estudiadas, la estimación se realizó utilizando un método estocástico descrito por Pérez (2003). En este caso, el cálculo del flujo de fotones que llega al reactor debe enfocarse dependiendo de la fuente de radiación. Puesto que es necesario considerar además de la componente directa la componente difusa de la radiación solar, el problema debe abordarse de manera distinta a los descritos con anterioridad. El método se basa en descomponer un problema complicado en un conjunto de problemas sencillos y en utilizar la idea de que parámetros ópticos tales como reflectancia o absorbancia son parámetros estadísticos. Por ejemplo, decir que un material posee una reflectividad del 60% equivale a decir que el 60% de los fotones que inciden sobre este material se reflejan o, lo que es lo mismo, equivale a decir que un fotón que incida sobre el material tiene un 60% de probabilidad de ser reflejado.

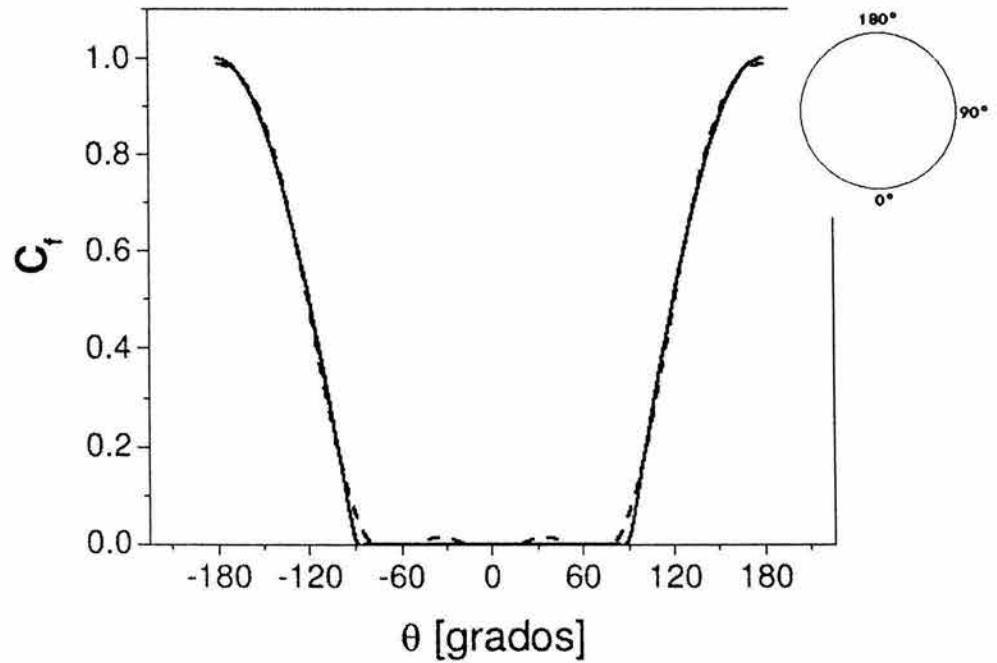
El método requiere la utilización de un algoritmo como el que se describe a continuación (Giménez y Curcó, 2001). El primer paso consiste en hacer actuar un contador que hará que el programa actúe el número de veces que se fije. El paso 2 consiste en seleccionar una longitud de onda para el fotón simulado. La selección se hace con base en el espectro solar. En el paso tres, a partir de la definición previa de un sistema cartesiano de coordenadas con centro en el centro del fotorreactor, se seleccionan unas coordenadas iniciales que van a depender de un modelo determinado. Puede suponerse que todos los fotones son emitidos en cualquier punto del disco solar. Este último modelo parece ser que es el que mejor describe la realidad y también el que más difícil resulta de incorporar en una formulación analítica del problema.

El paso cuatro consiste en determinar, a partir de geometría analítica, si el fotón llega al reactor. En caso afirmativo, actúa el contador correspondiente y se genera un nuevo fotón. En caso contrario, se decide que el fotón sale del sistema.

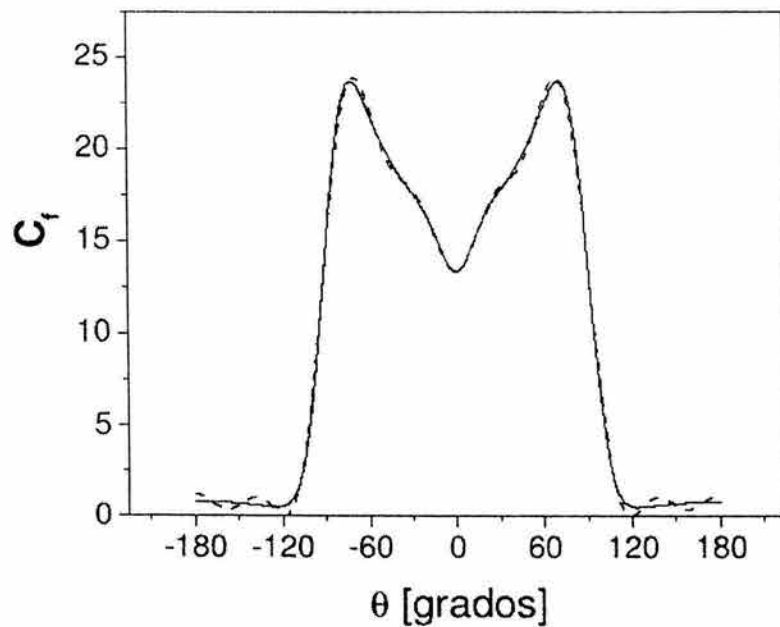
Realizando este procedimiento un gran número de veces, puede determinarse cuántos fotones llegan al reactor y además es posible determinar cómo se distribuye la radiación a lo largo de las paredes del reactor. Los resultados obtenidos utilizando este modelo para las geometrías CPC y CV se muestran también en la tabla 2.1. Las figuras 2.2 a 2.5 muestran de manera gráfica la distribución de flujo radiativo en el fotorreactor de los diferentes sistemas ópticos de captación solar de acuerdo con los resultados del método de trazado de rayos descrito.

**Tabla 2.1** Resultados del cálculo de la distribución de flujo radiativo en los fotorreactores de las distintas geometrías de colección probadas

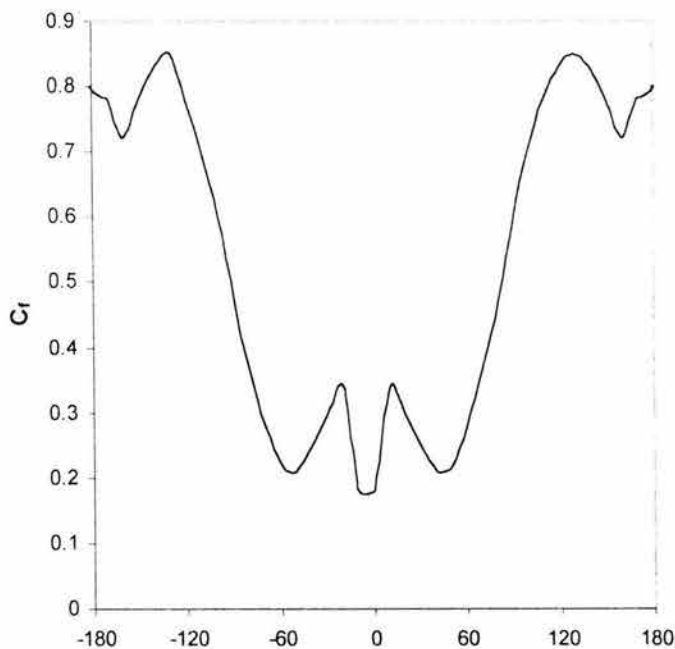
$\theta$ , grados	$C_f(\text{CT})$	$C_f(\text{CP})$	$C_f(\text{CPC})$	$C_f(\text{CV})$
0	0.00	13.0	0.10	0.18
10	0.00	14.0	0.30	0.34
20	0.00	15.0	0.50	0.30
30	0.00	16.0	0.80	0.25
40	0.00	17.5	1.00	0.21
50	0.00	18.0	1.75	0.22
60	0.05	21.0	2.50	0.28
70	0.10	22.0	0.80	0.37
80	0.15	23.0	0.50	0.47
90	0.18	18.0	0.25	0.60
100	0.20	17.0	0.50	0.70
110	0.30	16.0	0.75	0.78
120	0.60	15.0	0.77	0.83
130	0.75	1.00	0.80	0.85
140	0.80	1.00	0.90	0.83
150	0.90	1.00	1.00	0.78
160	0.92	1.00	1.00	0.72
170	0.95	1.00	1.00	0.78
180	1.00	1.00	1.00	0.80



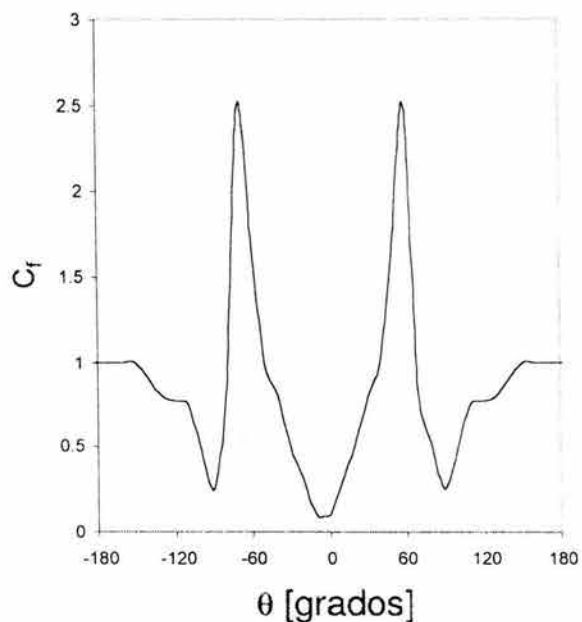
**Figura 2.2.** Distribución de flujo radiativo en el fotorreactor del captador tubular (CT), de acuerdo con los resultados del trazado de rayos (en el incerto se muestra la distribución angular en el fotorreactor)



**Figura 2.3.** Distribución de flujo radiativo en el fotorreactor del concentrador parabólico (CP), de acuerdo con los resultados del trazado de rayos (la distribución angular en el fotorreactor es la misma que la mostrada en la figura 2.2)



**Figura 2.4.** Distribución de flujo radiativo en el fotorreactor del captador V (CV), de acuerdo con los resultados de trazado de rayos (la distribución angular en el fotorreactor es la misma que la mostrada en la figura 2.2)



**Figura 2.5.** Distribución de flujo radiativo en el fotorreactor del concentrador parabólico compuesto (CPC), de acuerdo con el trazado de rayos (la distribución angular en el fotorreactor es la misma que la mostrada en la figura 2.2)

## 2.2. Actinometría química

Un actinómetro es un sistema químico o físico por medio del cual puede determinarse el número de fotones incidentes en dicho sistema (Malato, 1999). En un actinómetro químico, la conversión fotoquímica está relacionada directamente a la cantidad de fotones absorbidos. Los métodos de actinometría química han sido utilizados desde los años 30.

Un buen actinómetro debe cumplir con las siguientes especificaciones (Malato, 1999):

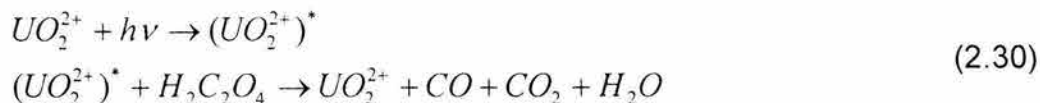
- El sistema fotoquímico debe ser simple y la reacción reproducible bajo condiciones bien definidas y fácilmente controlables. Cuando es necesario medir la radiación de fuentes policromáticas, el rendimiento cuántico debe ser conocido para un intervalo amplio de longitudes de onda.
- El rendimiento cuántico debe ser independiente de la concentración del actinómetro y de la temperatura de trabajo del sistema.
- Los reactivos y productos deben ser razonablemente estables de tal manera que no se produzcan modificaciones de la concentración en el intervalo de tiempo transcurrido entre la toma de muestra y el análisis de la misma.
- El método analítico empleado para la determinación de la concentración de los reactivos debe ser simple.
- Los reactivos deben ser fácilmente sintetizados o, aún mejor, deben estar disponibles comercialmente. Esto último es, de ser posible, mucho mejor en el caso de plantas piloto debido a la gran cantidad de reactivo actinométrico que debe prepararse.
- El sistema debe ser suficientemente sensible a baja intensidad de radiación y la evaluación de los fotones debe ser simple.

En el presente trabajo se utilizó el sistema actinométrico formado por el par uranilo-ácido acético (Curcó *et al.*, 1996a; Malato, 1999). Éste se caracteriza por: a) una cinética de orden cero con respecto a la concentración de ácido oxálico ( $r_{\text{oxálico}} = kI_T$ ) (Rabek, 1982; Vicente y Esplugas, 1983), b) la simplicidad del análisis que debe realizarse c) su rendimiento cuántico es independiente de la intensidad de la radiación (en el intervalo de trabajo) y temperatura, y d) no reacciona en ausencia de radiación. Adicionalmente, los productos utilizados se encuentran disponibles comercialmente y el rendimiento cuántico permanece prácticamente constante en un amplio intervalo de longitudes de onda como se puede observar en la tabla 2.2 (Malato, 1999). El sistema actinométrico empleado es activo en un ámbito de longitudes de onda desde 295 hasta 535 nm (ver tabla 2.2) con lo que incluye el intervalo de longitudes de onda de la banda UV de la radiación solar que



es empleada por el catalizador en el proceso fotocatalítico que será empleado en el presente trabajo, TiO<sub>2</sub> (Malato, 1999).

La reacción que tiene lugar cuando la radiación incide en la mezcla del actinómetro, es la formación de un estado excitado (UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> → UO<sub>2</sub><sup>2+\*</sup>) y otro de oxidación:



La absorción del actinómetro puede estimarse mediante la relación

$$\frac{\text{Fotones absorbidos}}{\text{Fotones incidentes}} = 1 - e^{(-\mu_\lambda l c_p)}
 \tag{2.31}$$

donde  $\mu_\lambda$  es el coeficiente de absorción de la solución de actinómetro, el cual se muestra en la tabla 2.2. El valor de  $\mu_\lambda$  permanece constante para el mismo valor de longitud de onda durante el experimento, puesto que depende solamente de la concentración de uranilo de acuerdo a la ecuación 2.30. El rendimiento cuántico ( $\Phi_\lambda$ ) de esta reacción puede variar si se consiguen altos valores de conversión de oxálico o si la relación oxálico/uranilo no es constante.

Puesto que como se mencionó antes, la reacción actinométrica entre ácido oxálico y uranilo es de orden cero respecto a la concentración del primero, la velocidad de reacción está relacionada directamente con la radiación absorbida por el actinómetro:

$$r_a = \frac{dc}{dt} = f(F_{abs})\Phi_\lambda
 \tag{2.32}$$

donde  $r_a$  es la velocidad de reacción (mol/s), y  $c$  la concentración de ácido oxálico (mol/L) en el tiempo  $t$  (s) y  $\Phi_\lambda$  el rendimiento cuántico del actinómetro químico.

La radiación absorbida puede relacionarse con la radiación que llega al fotorreactor considerando la ruta óptica que sigue la radiación y el coeficiente de absorción ( $\mu_\lambda$ , cm<sup>-1</sup>) para el medio de reacción a cada longitud de onda. Considerando las ecuaciones 1.9 y 2.16, la radiación absorbida por el actinómetro puede expresarse como:

$$F_{abs} = \frac{\phi_{of} S_{sol}}{N_a hc} J_\gamma(t) \sum_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} \lambda f_\lambda [1 - e^{(-\mu_\lambda l c_p)}] \phi_{\gamma\lambda}
 \tag{2.33}$$

siendo L la ruta óptica supuesta igual al diámetro del reactor tubular.

De acuerdo con la ecuación 2.32 la velocidad de reacción puede expresarse como una función de la radiación absorbida (ec. 2.33). Si se considera el rendimiento cuántico ( $\Phi_\lambda$ ) en cada longitud de onda, la ecuación 2.32 queda expresada como:

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{\phi_{ef} S_{col}}{V_T N_A hc} J_T(t) \sum_{300}^{546} \lambda f_\lambda [1 - e^{(-\mu_\lambda L c_p)}] \phi_{T\lambda} \Phi_\lambda \quad (2.34)$$

**Tabla 2.2** Coeficiente de absorción ( $\mu_\lambda$ ) y rendimiento cuántico ( $\Phi_\lambda$ ) del par actinométrico usado en este trabajo (Malato, 1999)

$\lambda$ (nm)	$\mu_\lambda$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Phi_\lambda$
295	19.63	0.57
305	13.27	0.56
315	9.610	0.56
325	5.790	0.54
335	3.650	0.51
345	1.670	0.51
355	0.810	0.5
365	0.410	0.49
375	0.370	0.49
385	0.370	0.52
395	0.370	0.54
405	0.370	0.56
415	0.350	0.57
425	0.340	0.58
435	0.325	0.58
445	0.258	0.57
455	0.187	0.54
465	0.110	0.47
475	0.055	0.37
485	0.029	0.29
495	0.016	0.22
505	0.009	0.18
515	0.006	0.12
525	0.004	0.08
535	0.003	0.02

donde  $V_T$  es el volumen total del sistema,  $\lambda_{\min}$  y  $\lambda_{\max}$  han sido reemplazados por 300 y 546 nm que son la longitud de onda mínima y máxima de radiación, respectivamente, en la que el actinómetro absorbe radiación.

La integración de la ecuación 2.34 genera (Curcó *et al.*, 1996a):

$$c(t) = c_0 - \frac{\phi_{ef} S_{col}}{V_T N_A h c} J_T \sum_{300}^{546} \lambda f_{\lambda} \left[ 1 - e^{(-\mu_{\lambda} L c_p)} \right] \phi_{T\lambda} \Phi_{\lambda} \quad (2.35)$$

Todos los parámetros que aparecen en la ecuación 2.35 son conocidos excepto el factor de eficiencia óptico  $\phi_{ef}$ . Todos los parámetros que aparecen en la ecuación 2.35 son constantes a lo largo del tiempo, excepto la concentración del ácido oxálico y  $J_T(t)$ . Este hecho debe considerarse cuando se realiza la integración de la ecuación. En este sentido, el parámetro  $J_T$  que aparece en la expresión integrada (ec. 2.35) se calcula como:

$$J_T = \sum_{t=0}^t J_T(t) \Delta t \quad (2.36)$$

en este caso  $\Delta t$  es el intervalo de tiempo entre las mediciones de radiación.

El factor de eficiencia para la geometría de colección solar que se desea caracterizar puede entonces calcularse de la ecuación 2.35.

### 2.3. Modelo matemático utilizado para la comparación de los resultados en las diferentes geometrías de captación

Con el fin de llevar a cabo la comparación entre diferentes dispositivos experimentales se han realizado una extensa variedad de aproximaciones. La manera más sencilla que llevan a cabo algunos autores es la comparación de los tiempos de irradiación utilizados. Esta comparación es válida cuando las condiciones de flujo radiativo empleadas son constantes. En el caso del uso de radiación proveniente del sol esta aproximación puede generar conclusiones incorrectas puesto que el empleo del tiempo de irradiación como parámetro de comparación no considera las variaciones temporales de la radiación proveniente del sol debidas a variaciones en las condiciones meteorológicas.

Para prevenir la generación de errores en la interpretación de los resultados, otros autores han propuesto el empleo de la energía acumulada como el parámetro de comparación entre corridas experimentales realizadas en diferentes dispositivos (Malato *et al.*, 1999). La energía acumulada se define como la cantidad total de energía que alcanza el reactor desde el inicio del experimento hasta un tiempo determinado por unidad de volumen (Blanco *et al.*, 2000b). Sin embargo, en el caso del uso de la energía acumulada se hace la suposición de que toda la radiación que llega hasta el fotorreactor es absorbida por el catalizador y empleada en el proceso fotocatalítico lo cual, como se ha expresado antes, no es del todo correcto. Adicionalmente, el empleo de la energía acumulada no considera diferencias entre las geometrías de los diferentes colectores ni la

diferencia entre las distintas componentes de la radiación solar que cada uno de las diferentes geometrías es capaz de coleccionar.

Para realizar la comparación entre las geometrías de captación empleadas en el presente estudio se utilizó el modelo propuesto por Brandi *et al.* (1999). Estos autores proponen en su aproximación el empleo de las siguientes hipótesis mismas que, de acuerdo con la descripción de la metodología experimental utilizada y descrita en el capítulo 3, se conservan en los experimentos realizados:

1. Se considera que en todas las geometrías estudiadas, el campo de radiación no varía a lo largo del reactor.
2. El área de colección de los diferentes captadores es equivalente.
3. Se acepta que la radiación solar puede dividirse en dos contribuciones: i) radiación directa y ii) radiación difusa.
4. La radiación difusa proveniente del disco solar hacia la tierra es uniforme para todo el ángulo de radiación directa.
5. El ángulo de la radiación directa del sol es  $\theta = 0.54^\circ$ .
6. La reflexión en las paredes de los colectores es especular con un coeficiente de reflexión uniforme.
7. Todos los reactores estudiados operan bajo idénticas condiciones excepto la velocidad de flujo.

En el caso de geometrías de colección sin reflectores (*i.e.* captadores planos o tubulares simples) las componentes que deben considerarse son únicamente la radiación directa y la radiación difusa. En el caso de geometrías que incluyan paredes reflectoras, además de las contribuciones de la radiación directa y difusa consideradas es preciso tener en cuenta que ahora la radiación es reflejada por lo que se tendrá, adicionalmente:

- Radiación directa de la radiación solar directa (DD)
- Radiación directa de la radiación difusa (FD)
- Radiación reflejada de la radiación solar directa (DR)
- Radiación reflejada de la radiación difusa (FR)

Obviamente en el caso de colectores sin paredes reflectoras, solamente los dos primeros términos descritos se considerarán. El total de la energía radiante que llega a la superficie del fotorreactor tubular en cualquier sistema puede definirse como:

llega a la superficie del fotorreactor tubular en cualquier sistema puede definirse como:

$$E_{\lambda, \text{col}}^T = Dl \int_{-\pi/2}^{\pi/2} F_{\text{er}}(\alpha) d\alpha \quad (2.37)$$

donde  $D$  y  $l$  son el diámetro y la longitud del reactor tubular y  $\alpha$  es el ángulo de incidencia de la radiación.

La eficiencia de un reactor determinado puede definirse en términos de la energía de radiación. De acuerdo con Brandi *et al.* (1999):

$$EEI = \frac{E_i^T}{E_j^T} \quad (2.38)$$

donde  $i$  y  $j$  representan dos geometrías de captación diferentes a comparar.

La aplicación inmediata de los conceptos anteriores es el cálculo de la eficiencia de los sistemas en llevar a cabo el proceso fotocatalítico. Brandi *et al.* (1999) definen la eficiencia de reacción como:

$$ER = \frac{\langle R(c_p) \rangle_i V_{r,i}}{\langle R(c_p) \rangle_j V_{r,j}} \quad (2.39)$$

donde  $\langle R(c_p) \rangle = f[k(F_{\text{abs}})^n]$ , la forma de determinar este valor se describe en la sección 2.4. Los valores de  $E_i^T$ ,  $E_j^T$  y  $F_{\text{abs}}$  se obtienen de acuerdo con lo descrito en la sección 2.2.

## 2.4 Modelos cinéticos aplicados para el cálculo de la constante de velocidad del proceso fotocatalítico

Aproximación utilizando el cálculo de radiación absorbida. Con el fin de llevar a cabo el cálculo de la constante cinética, se dará por supuesto que la velocidad local de reacción depende de la intensidad de la radiación como una función de potencia (Turchi y Ollis, 1990; Bahnemann, 1991; Blake *et al.*, 1991) y que se ajusta a una cinética de primer orden. Esto se expresa por la siguiente ecuación:

$$\frac{dc}{dt} = -k[e_i]^n c + R_m \quad (2.40)$$

(que a su vez es función de las constantes cinéticas y de equilibrio de la reacción en el sistema), del rendimiento cuántico para la generación de portadores de carga en el catalizador y del exponente  $n$ . Este exponente toma valores entre 0.5 y 1 para reacciones limitadas cinéticamente (Turchi y Ollis, 1990; Bahnemann, 1991; Blake *et al.*, 1991). La cantidad  $e_l$ , la velocidad volumétrica local de absorción de energía (por sus siglas en inglés LVREA, la energía radiativa absorbida en sitio determinado del reactor por unidad de tiempo y unidad de volumen), varía de punto a punto en el reactor. La LVREA debe expresarse en einsteins por unidad de tiempo y volumen. El siguiente paso es integrar la ecuación 2.40 sobre el volumen total del sistema ( $V_T$ ) y dividirla entre el mismo volumen para obtener la variación de la concentración de reactivo  $c$  con respecto al tiempo. Si el sistema opera sin limitaciones de transferencia de masa (*i.e.* bajo un régimen de mezclado perfecto) la integración genera (Arancibia *et al.*, 2002):

$$\frac{dc}{dt} = -c \frac{k}{V_T} \int (e_l)^n dV \quad (2.41)$$

En esta expresión  $V_T$  es el volumen del reactor el cual es solo una parte del sistema donde la LVREA es diferente de cero. Todas las suposiciones anteriores se hacen con la intención de simplificar el análisis.

La LVREA en cualquier punto dentro del reactor está relacionada con la radiación espectral  $J(r)$  por la ecuación:

$$e_l = \frac{1}{N_a h c} \int_{300}^{400} \lambda \kappa_\lambda J(r) d\lambda \quad (2.42)$$

Para determinar la radiación local con la ecuación 2.42 es necesario conocer el flujo de radiación entrante para cada longitud de onda. Este flujo puede expresarse en términos de los parámetros del captador solar y la radiación  $J(t)$  ( $W/m^2$ ) determinada con un radiómetro, por la expresión:

$$F_{cr} = J(t) f_\lambda C_g \tau_\lambda \phi_{eff} \quad (2.43)$$

El factor  $f_\lambda$  es la distribución espectral de la radiación solar normalizada a la unidad en el intervalo de longitud de onda del UV, de 300 a 400 nm. Este factor se utiliza para separar la radiación total UV medida en sus componentes para diferentes longitudes de onda. Debido a la posición del sol durante los experimentos, es apropiado usar un espectro solar estándar AM1.5 para el cálculo de  $f_\lambda$  (Hulstrom *et al.*, 1985). Los otros parámetros en la ecuación 2.43 son las propiedades del colector solar: la concentración geométrica  $C_g$ , la transmitancia del vidrio del fotorreactor  $\tau_\lambda$  y el factor de eficiencia óptica  $\phi_{eff}$ . Este factor expresa



la habilidad del captador solar para poner la energía captada en el reactor y es igual a la fracción de radiación que entra en el fotorreactor con respecto al máximo posible.

Sustituyendo las ecuaciones 2.41, 2.42 y 2.43 en la ecuación 2.40 se consigue:

$$\frac{dc}{dt} = -c \frac{k}{V_r} \int \left\{ \frac{1}{N_a hc} \int_{300}^{400} \lambda \kappa_\lambda DI_0^n(K, r) J(t) f_\lambda C_g \tau_\lambda \phi_{eff} d\lambda \right\} dV \quad (2.44)$$

Integrando la ecuación 2.44 con respecto al tiempo se obtiene una expresión para la concentración de reactivo como función de tiempo:

$$\ln \left[ \frac{c(t)}{c_0} \right] = -R(c_p) \int_0^t [J(t)]^n [V_r(t)]^{-1} dt \quad (2.45)$$

donde

$$R(c_p) = 2\pi l k \left[ \frac{C_g \phi_{eff}}{N_a hc} \right]^n \int_0^{r_0} r dr \left[ \int_{300}^{400} \lambda f_\lambda \tau_\lambda \kappa_\lambda DI_0^n(Kr) \right]^n d\lambda \quad (2.46)$$

De los datos experimentales es posible evaluar el lado izquierdo de la ecuación 2.45 así como la integral del lado derecho. Entonces, el valor de  $R_{c_p}$  se obtiene como el cociente entre ambas cantidades. Por otro lado, este parámetro puede también ser evaluado teóricamente de la ecuación 2.46 realizando la integración numéricamente.

Cálculo de la energía acumulada. Como se mencionó antes, el uso del tiempo experimental como unidad de cálculo para la comparación entre los resultados de los experimentos fotocatalíticos puede dar lugar a confusión debido a que el fotorreactor está formado por elementos iluminados y elementos no iluminados. Tampoco se considera correcto utilizar el tiempo de residencia en las zonas iluminadas del fotorreactor porque también se obtendrían resultados inconsistentes. Esto ocurre porque, cuando el tiempo es la variable independiente, las diferencias en la radiación incidente en el reactor durante el desarrollo de un experimento no son tomadas en cuenta.

Goslich *et al.*, (1997) propusieron una ecuación que resulta útil para el tratamiento de los datos obtenidos en experimentos solares reales; se trata de una relación entre el tiempo experimental (t), el volumen de la planta (Vt), la superficie del captador solar ( $S_{col}$ ) y la irradiancia ( $UV_G = Wm^{-2}$ ) medida mediante radiómetros. Malato *et al.* (2001a) propusieron la siguiente ecuación para el cálculo de la energía acumulada que es una variación a la propuesta por Goslich *et al.* (1997):

captador solar ( $S_{col}$ ) y la irradiancia ( $UV_G=Wm^{-2}$ ) medida mediante radiómetros. Malato *et al.* (2001a) propusieron la siguiente ecuación para el cálculo de la energía acumulada que es una variación a la propuesta por Goslich *et al.* (1997):

$$Q_{t,n} = Q_{t,n-1} + \Delta t \overline{UV}_{G,n} \frac{S_{col}}{V_t} \quad (2.47)$$

$$\Delta t = t_n - t_{n-1}$$

donde  $t_n$  es el tiempo experimental de cada muestra,  $\overline{UV}_{G,n}$  es el valor medio de la irradiancia ultravioleta global durante el período  $\Delta t_n$  y  $Q$  la energía acumulada (por unidad de volumen, kJ/L) incidente sobre el fotorreactor para cada muestra tomada durante el experimento. Aunque la energía acumulada está expresada en kJ/L, corresponde a la energía alcanzada en la superficie del colector y, por lo tanto, la eficiencia del captador esta incluida en ella. Consecuentemente, cuando se usa  $Q_{UV}$ , la velocidad de reacción se expresa en mg/kJ de UV incidente en la superficie del captador.

## Capítulo 3

### Arreglo experimental

Para conseguir los objetivos propuestos en este trabajo se armaron arreglos experimentales y se realizaron varias series de experimentos. Inicialmente, se montaron experimentos preliminares en los cuales se determinaron las condiciones de trabajo, así como las metodologías analíticas y los arreglos experimentales necesarios para la consecución de la información requerida. Una vez identificadas las condiciones de experimentación se planearon nuevas series experimentales, esta vez manteniendo un considerable número de variables controladas, para obtener resultados a los que pudieran ser aplicados los modelos matemáticos desarrollados. En éste y el siguiente capítulo se describen las condiciones experimentales, las metodologías analíticas y los resultados obtenidos de los experimentos realizados.

#### 3.1 Sistemas de captación solar utilizados

Concentrador de cilindro parabólico (CP). Los fotorreactores solares para descontaminación de agua fueron diseñados originalmente para su uso en concentradores parabólicos de foco lineal. Esto fue en parte debido al énfasis histórico sobre unidades tubulares para aplicaciones térmicas. Además, la tecnología CP estaba relativamente madura y el equipamiento existente podía ser fácilmente modificado para procesos fotocatalíticos. Los CP, que son considerados sistemas de concentración media, consisten en una estructura que soporta una superficie altamente reflectante y concentradora de luz UV con forma de parábola. Esta estructura tiene uno o dos motores controlados por un sistema de seguimiento solar en uno o dos ejes respectivamente, que se encarga de que el plano de apertura del colector sea siempre perpendicular a los rayos solares. En esta situación toda la radiación solar disponible sobre dicho plano de apertura va a ser reflejada y concentrada sobre el tubo absorbedor que se encuentra situado en el foco geométrico de la parábola.

Aunque se ha demostrado que los captadores en un solo eje son los más adecuados económicamente para aplicación solar térmica, ciertas particularidades de la investigación en fotocatalisis hacen a los CP en dos ejes más eficientes para determinar exactamente cuánta radiación alcanza el fotorreactor en un tiempo dado y, por tanto, permiten la evaluación certera de otros parámetros relacionados al proceso fotocatalítico. Esta precisión permite la comparación de los experimentos llevados a cabo en dispositivos de escala piloto o banco con los resultados obtenidos en fotorreactores de laboratorio donde el cálculo de la radiación incidente es más fácil. Esto hace también posible la reducción del número de variables durante las pruebas, utilizando el conocimiento adquirido por otros autores.

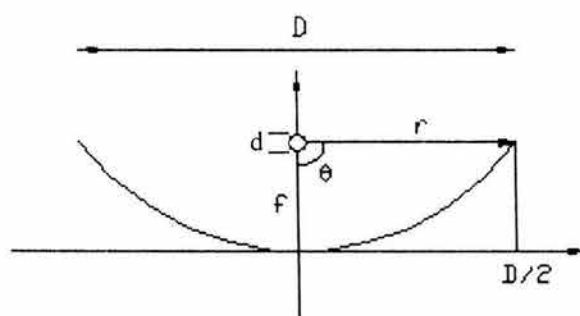
Los componentes básicos de un colector de canal parabólico para aplicaciones fotocatalíticas son: la superficie reflectiva, el tubo absorbedor (fotorreactor), el sistema de seguimiento solar y la estructura completa. De éstos, los dos últimos no difieren de los dispositivos para aplicaciones térmicas. La ecuación que define la forma parabólica de la superficie reflectante es la siguiente:

$$y = \frac{x^2}{4f} \quad (3.1)$$

donde  $f$  es la distancia focal. Si  $D$  es la apertura del captador y  $d$  el diámetro del tubo receptor, la concentración geométrica  $C_g$  del captador será:

$$C_g = \frac{D}{\pi d} \quad (3.2)$$

Una vez que todas las posibles pérdidas ópticas han sido consideradas, la relación de concentración efectiva de los CPs es usualmente entre 5 y 20. Los colectores de canal parabólico hacen uso eficiente de la radiación directa y, como ventaja adicional, la energía térmica colectada de la radiación concentrada puede ser utilizada en paralelo para otras aplicaciones. El tamaño y la longitud del reactor son pequeños y reciben una gran cantidad de energía por unidad de volumen por lo que el control de líquido que será tratado es más simple y barato y el riesgo de fugas es bajo. La figura 3.1 muestra una configuración típica de un CP. Para el caso del CP utilizado en este trabajo,  $D = 38d$



**Figura 3.1.** Representación esquemática de un concentrador cilindro parabólico (CP) en sección transversal

Concentrador de canal parabólico compuesto (CPC). Los CPC son una variedad muy interesante entre los captadores cilindro parabólico y los colectores sin concentración. Son una de las mejores opciones para aplicaciones fotocatalíticas. Los CPC proveen de la mejor óptica para sistemas de baja concentración (Blanco, 2002). Los CPC son concentradores estáticos con una superficie reflexiva que sigue una sección involuta alrededor de un reactor cilíndrico. Pueden ser

diseñados con  $C=1$  (o cercano a uno), teniendo las ventajas de los sistemas CP y los sistemas sin concentración.

Debido al diseño del reflector de estos sistemas, casi toda la radiación UV que llega a la apertura del CPC (no sólo la radiación directa sino también la difusa) puede ser captada y se encontrará disponible para el proceso en el reactor. La radiación UV reflejada por el CPC es distribuida en forma más o menos homogénea alrededor del fotorreactor tubular y, como resultado, una mayor superficie del fotorreactor se encontrará iluminada. Sin embargo, debido a la relación de concentración ningún punto del tubo recibe radiación superior a un sol de luz UV. Como resultado, la radiación UV incidente en el reactor es muy similar a la disponible en los sistemas sin concentración pero se consigue la máxima eficiencia anual con el mismo ángulo de inclinación.

La ecuación explícita para el diseño de un reflector CPC con un reactor tubular puede ser obtenida de la figura 3.2. Un punto genérico de reflexión S puede describirse en términos de dos parámetros: ángulo  $\theta$ , formado por las líneas originadas en O (centro del tubo del reactor) hacia A y R y la distancia  $\rho$ , dada por el segmento RS, esto es,

$$\begin{aligned}\theta &= \overline{OA} \sphericalangle \overline{OR} \\ \rho &= \overline{RS}\end{aligned}\quad (3.3)$$

RS es la tangente al tubo del reactor en el punto R. Un importante parámetro para la definición del CPC es el ángulo de aceptación  $2\theta_a$ , el cual es el rango angular sobre el cual la mayoría de los rayos incidentes en el captador son reflejados al fotorreactor sin que el captador sea movido de posición.

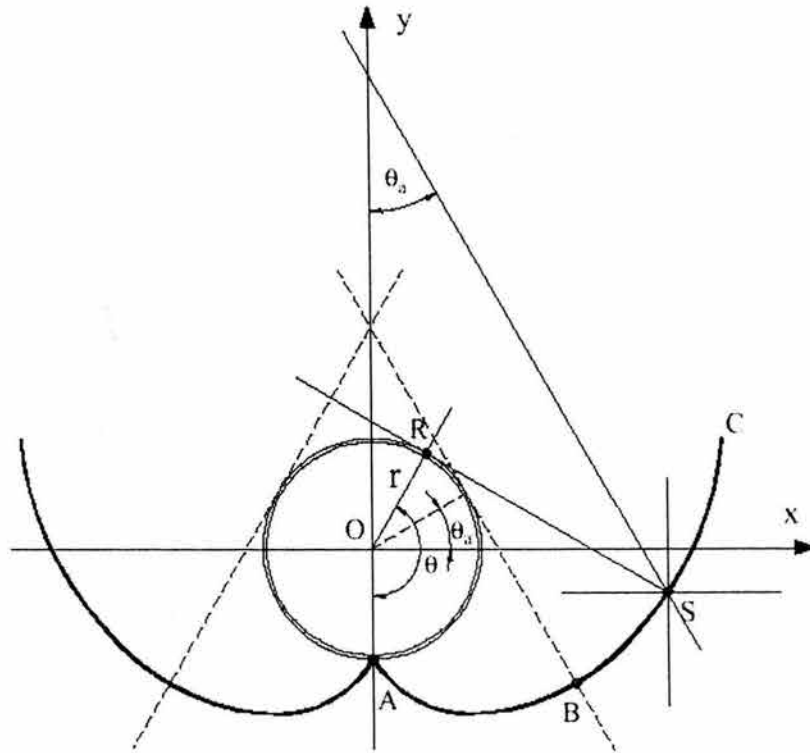
La solución matemática para la curva de la figura 3.2 se obtiene en dos porciones separadas, una involuta ordinaria desde A hasta B y una porción exterior de B a C, de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$\rho = r\theta \quad \text{para } |\theta| \leq \theta_a + \pi/2 \quad \text{parte AB de la curva}$$

$$\rho = r \frac{\theta + \theta_a + \pi/2 - \cos(\theta - \theta_a)}{1 + \sin(\theta - \theta_a)} \quad \text{para } \theta_a + \frac{\pi}{2} \leq |\theta| \leq \frac{3\pi}{2} - \theta_a \quad \text{parte BC de la curva.}$$

La relación de concentración del CPC estará dada por la relación:

$$c_s = \frac{1}{\sin \theta_a} \quad (3.4)$$

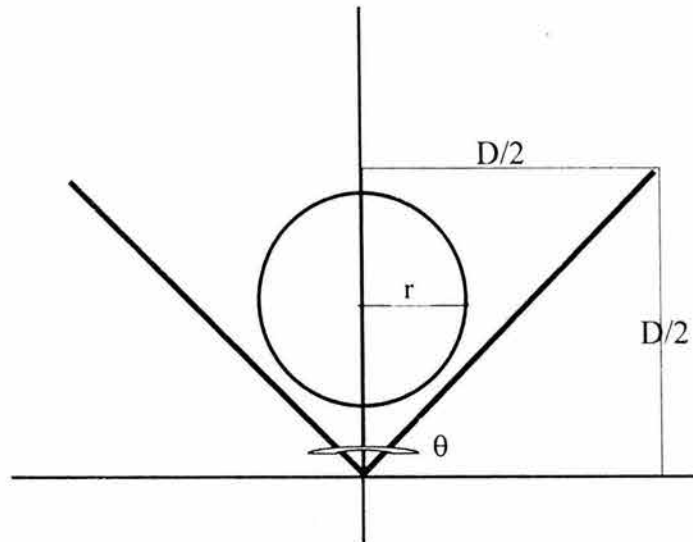


**Figura 3.2.** Representación esquemática para el diseño de un reflector CPC (Blanco, 2002)

Los valores normales para el semi-ángulo de aceptación ( $\theta_a$ ), para aplicaciones fotoquímicas se encuentran entre 60 y 90 grados. Este amplio ángulo de aceptación permite al receptor captar, tanto la luz directa como una gran parte de la difusa, con la ventaja adicional de absorber errores tanto de la superficie reflectante como de alineamiento del tubo receptor, lo que resulta importante para conseguir un bajo costo del fotorreactor. En el caso especial de  $\theta_a = 90^\circ$ ,  $CR=1$  y cada curva del CPC es una involuta ordinaria (los puntos B y C son coincidentes). Ese es el caso del CPC mostrado en la figura 3.2. Cuando esto ocurre, toda la radiación UV que alcanza el área de apertura del CPC puede ser captada y reconducida hasta el reactor. La luz reflejada por el CPC es distribuida hacia la parte posterior del receptor tubular con lo que la casi totalidad de la circunferencia del tubo receptor queda iluminada y la luz incidente en el fotorreactor es muy similar a la de una placa plana.

Concentrador V. Los captadores V (CV) son el diseño clásico de concentradores para aplicaciones con ángulo de aceptación amplio. Comparados con los CPC, el ángulo de aceptación útil de un colector V es significativamente más pequeño (Fig. 3.3). Sólo cuando el ángulo de apertura se aproxima a cero el ángulo de aceptación del CV se acerca al del CPC, sin embargo en este límite el colector se hace muy profundo y las pérdidas por reflexión se hacen excesivas (Rabl, 1985).



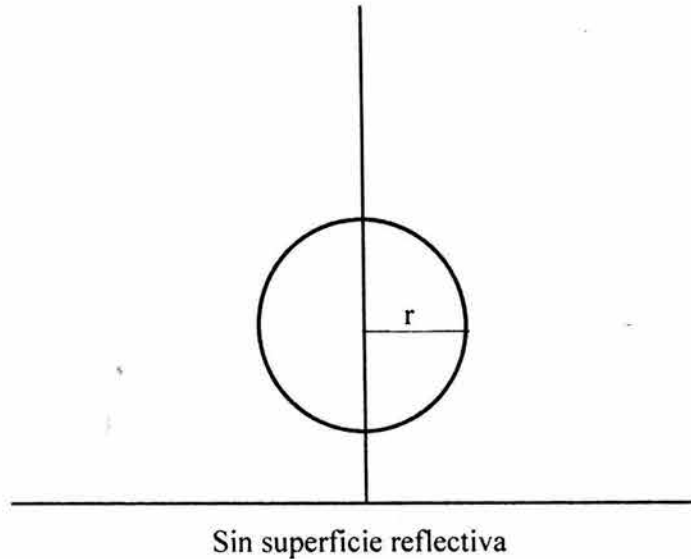


**Figura 3.3** Representación esquemática del corte transversal de un captador V

A mayor concentración geométrica deseada, mayor es la ventaja relativa de los CPC sobre los CV. El límite superior de concentración práctica de un CV es de 3, considerado como un captador sin seguimiento, con ajustes de inclinación diarios. Con ajustes únicamente en verano e invierno, el CV se encuentra limitado a valores de concentración por debajo de 2 y para sistemas completamente fijos, el CV prácticamente no genera concentración (Rabl, 1985).

Todas estas características asignadas a los captadores de tipo CV son hechas desde el punto de vista de su uso para fines de generación de potencia. En aplicaciones de fotocátalisis, la revisión bibliográfica realizada mostró que los captadores de esta geometría no han sido utilizados. A pesar de las posibles desventajas por su uso descritas antes, los colectores V pueden tener algunas características atractivas como su diseño simple, facilidad de construcción y mantenimiento, robustez y facilidad de operación.

Captador tubular, CT. Con el fin de tener una línea base de comparación adicional se propuso probar un captador solar que consistió en tubos de vidrio Pyrex sin ninguna clase de pared reflectora (ver figura 3.4) de tal manera que estos captadores fueran capaces únicamente de captar la radiación directa y difusa llegando directamente del sol sin el componente reflejado que son capaces de captar las otras geometrías ópticas probadas.



**Figura 3.4.** Representación esquemática del corte transversal del captador tubular

### 3.2 Descripción de los sistemas de captación

Parámetros de diseño. Todos los experimentos fueron llevados a cabo utilizando radiación solar en la Plataforma Solar de Centro de Investigación en Energía de la UNAM en Temixco, Morelos (N 18° 51' W 99° 14'). Las geometrías de captación solar utilizadas fueron concentrador cilindro parabólico (CP), concentrador V (CV), concentrador cilindro parabólico compuesto (CPC) y captador tubular (CT). Los principales parámetros de diseño de las diferentes geometrías se muestran en la tabla 3.1. Todas las geometrías de captación fueron instaladas sobre una torreta de seguimiento solar en dos ejes dispuestas de acuerdo con el arreglo descrito en la subsección sobre arreglo experimental para la caracterización actinométrica y los experimentos de comparación.

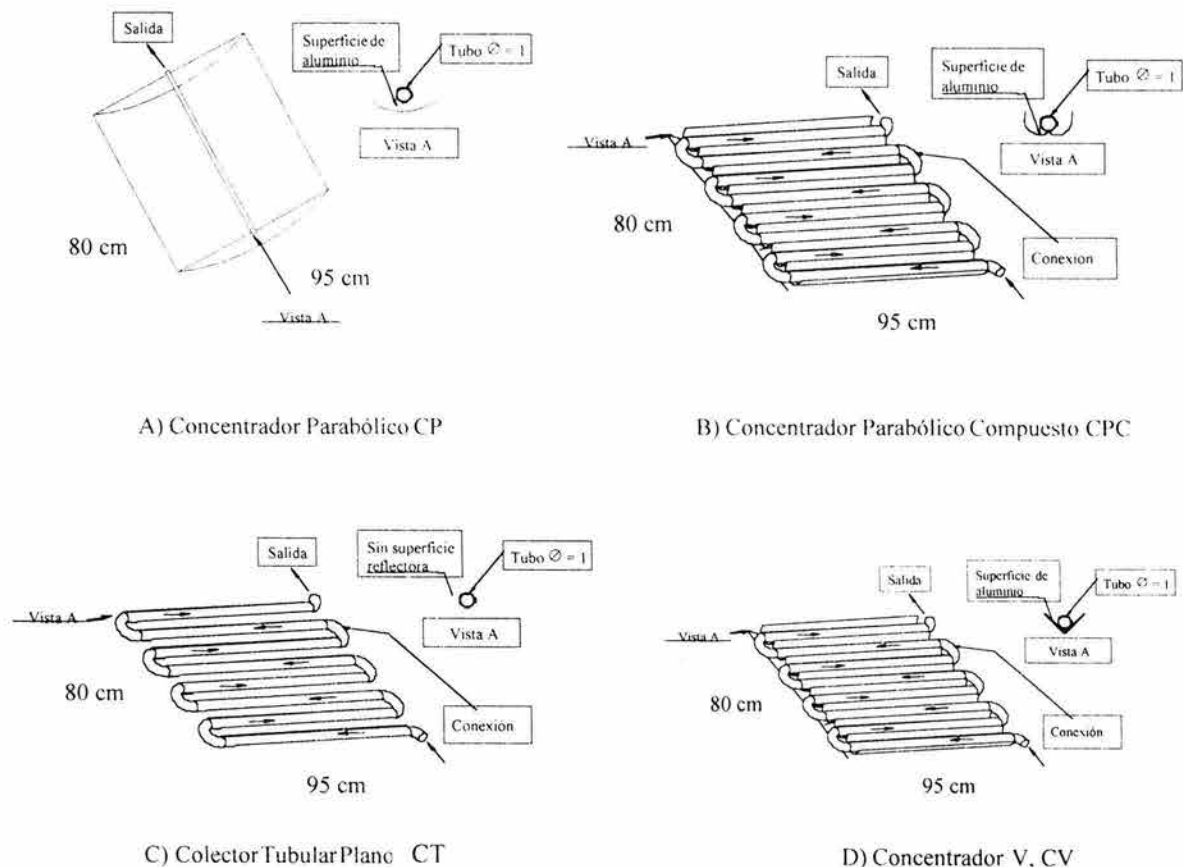
El captador de cilindro parabólico tiene 0.72 m<sup>2</sup> de área de colección, 26 cm de distancia focal, y un solo tubo Pyrex de 2.5 cm de diámetro interno ubicado en el foco del cilindro parabólico cuya superficie reflectora es de aluminio pulido mecánicamente con una reflectancia promedio de 0.8 en UV (figura 3.5). El caudal a través del fotorreactor fue ajustado a 0.312 L·min<sup>-1</sup> utilizando una bomba peristáltica. El volumen de agua tratado fue de 10 L en todos los experimentos.

El captador V tiene 0.72 m<sup>2</sup> de área de captación, semiángulo de apertura 45° y ocho tubos Pyrex de 2.5 cm de diámetro conectados en serie a través de los cuales circula la suspensión de dióxido de titanio. Estos tubos Pyrex que actúan como fotorreactores fueron situados 2 cm por arriba del vértice del captador cuya superficie reflectora es de aluminio pulido con una reflectancia promedio de 0.85

en UV. El caudal a través del fotorreactor fue ajustado a  $2.5 \text{ L min}^{-1}$  utilizando una bomba peristáltica. El volumen de agua tratado fue de 10 L (figura 3.5).

Para el CPC, cada captador ( $0.72 \text{ m}^2$  de área de captación, semiángulo de apertura  $45^\circ$ , ángulo de orilla  $90^\circ$ ) tiene ocho tubos Pyrex de 2.5 cm de diámetro conectados en serie (figura 3.5) y situados en la zona focal de la superficie reflexiva del CPC que tiene una reflectancia de 0.85. El agua fluye a  $2.5 \text{ L-min}^{-1}$  directamente de un tubo al otro y finalmente al tanque de almacenamiento para ser recirculada. El caudal a través del fotorreactor fue ajustado a  $2.5 \text{ L-min}^{-1}$  utilizando una bomba peristáltica. El volumen de agua tratada fue de 10 L.

Finalmente, el captador tubular ( $0.72 \text{ m}^2$  de área de captación) consiste en 16 tubos Pyrex de 2.5 cm de diámetro conectados en serie sin ninguna clase de pared reflectora. El agua fluye directamente de un tubo al otro y hacia el tanque de almacenamiento para ser recirculada (figura 3.5).



**Figura 3.5** Representación esquemática de las geometrías de captación probadas: A) CP, B) CPC, C) CT y D) CV.

El caudal a través de los fotorreactores fue ajustado a  $5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  utilizando una bomba peristáltica. El volumen de agua tratada fue de 10 L. La tabla 3.1 muestra algunos de los parámetros de diseño de los captadores que fueron utilizados durante los experimentos de este trabajo.

**Tabla 3.1** Parámetros de diseño de las geometrías de captación probadas

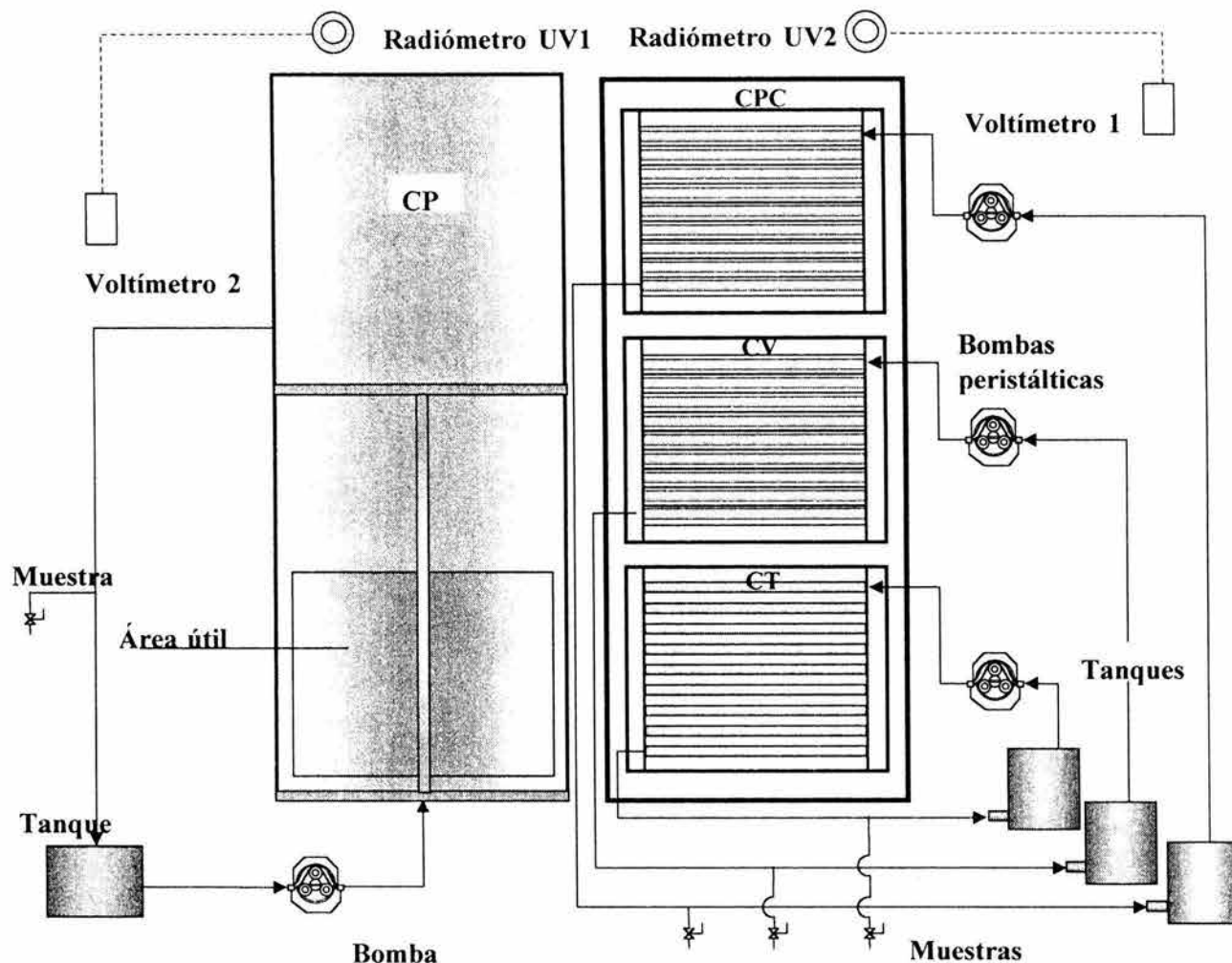
Geometría de colección	Semiángulo de apertura	Reflectancia promedio del colector	Transmitancia promedio del fotorreactor	Diámetro interno del fotorreactor (m)	Superficie de colección ( $\text{m}^2$ )
CP	$0.27^\circ$	0.8	0.8	0.025	0.72
CV	$90^\circ$	0.85	0.8	0.025	0.72
CPC	$90^\circ$	0.85	0.8	0.025	0.72
CT	$90^\circ$	-	0.8	0.025	0.72

La figura 3.6 muestra una descripción esquemática de la distribución de las geometrías de colección empleadas en los experimentos de caracterización actinométrica y de comparación realizados. Este mismo arreglo fue utilizado en la aplicación a la degradación fotocatalítica de los plaguicidas usados como compuestos modelo. Notese que el área de captación de todos los sistemas es la misma.

La figura 3.7 muestra una imagen del arreglo final utilizado en las corridas experimentales y de los captadores solares empleados.

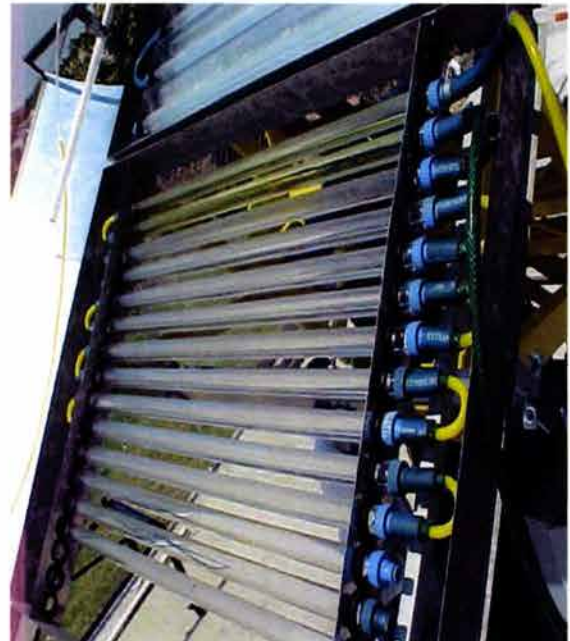
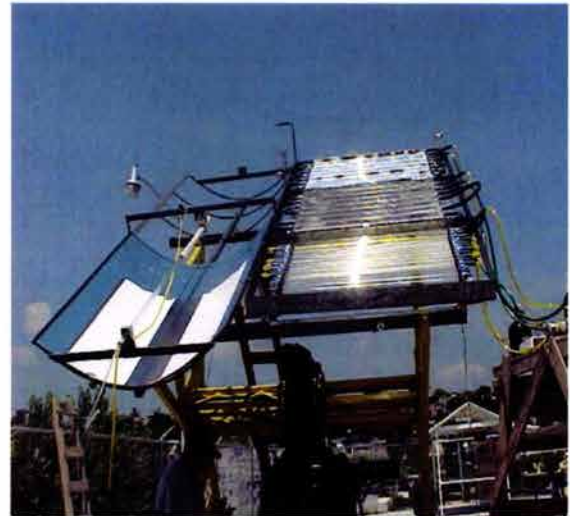
#### Aseguramiento de la calidad de los resultados

El aseguramiento de la calidad de los resultados experimentales se realizó de acuerdo a los métodos estandarizados (AWWA, 1995). Se realizó por duplicado del 50% de los experimentos, así como también de las mediciones analíticas. En este último caso, para las determinaciones utilizando cromatografía, se analizaron muestras dobles y muestras adicionadas, así como blancos de método y de limpieza de material de vidrio. En las determinaciones volumétricas, las muestras incluidas en el procedimiento de aseguramiento de la calidad de los resultados fueron analizadas por duplicado. De acuerdo también con el procedimiento, se verificó que la desviación de los valores de los resultados de los experimentos realizados por duplicado no fue superior de 5% en ninguno de los casos.



**Figura 3.6.** Esquema del arreglo experimental utilizado en la caracterización actinométrica y los experimentos de comparación





**Figura 3.7.** Imágenes del arreglo experimental y los captadores solares empleados en este trabajo



## Capítulo 4

### Diseño de experimentos y descripción de resultados

#### 4.1 Caracterización actinométrica

*Diseño experimental.* Con el fin de llevar a cabo una caracterización actinométrica adecuada de las geometrías ópticas de captación fue necesario hacer las siguientes consideraciones experimentales: En los captadores probados se ajustaron las áreas para que todas fueran iguales. Debido a que las geometrías de captación probadas son capaces de utilizar diferentes componentes de la radiación solar, esta variación también representa un parámetro que puede interferir en una comparación adecuada entre los colectores. Para controlar este efecto, los experimentos fueron realizados en una torreta de seguimiento azimutal del movimiento aparente diario del sol con el fin de trabajar en condiciones similares de flujo radiativo. Con el fin de probar la eficiencia de colección de los captadores bajo diferentes condiciones de irradiación se llevaron a cabo pruebas a diferente ángulo de incidencia de la radiación solar directa. El flujo hidráulico (tiempo de residencia) del agua residual sintética se mantuvo constante e igual para todos los captadores durante las pruebas. Los experimentos que se realizaron se resumen en la tabla 4.1.

**Tabla 4.1.** Diseño de experimentos para la caracterización actinométrica de las geometrías de captación en estudio bajo condiciones controladas

Geometría de colección	CP	CPC	CV	CT
Área de captación	Constante	Constante	Constante	Constante
Radiación incidente	Igual	Igual	Igual	Igual
Ángulo de incidencia	0°	0° 30° 48° 60°	0° 30° 48° 60°	0° 30° 48° 60°
Flujo másico	Constante	Constante	Constante	Constante

*Descripción metodológica.* Los experimentos de caracterización actinométrica bajo condiciones controladas fueron llevados a cabo en las instalaciones de la Plataforma Solar del Centro de Investigaciones en Energía de la Universidad Nacional Autónoma de México (CIE-UNAM) en Temixco, Morelos. Se preparó suficiente volumen de una disolución de ácido oxálico a una concentración de 0.05 M (preparado con  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ) y uranilo 0.01 M (preparado con  $(NO_3)_2UO_2 \cdot 6H_2O$ ) para llenar simultáneamente los cuatro colectores solares estudiados. La disolución de actinómetro se trasvasó a recipientes de vidrio color ámbar desde donde fue recirculada durante 5 minutos a través de los reactores en cada uno de los colectores manteniendo tapada la superficie de colección. El gasto a través del

fotorreactor se ajustó para igualar el flujo másico en los diferentes dispositivos experimentales utilizando bombas peristálticas. Se ajustó el ángulo de incidencia de la radiación con la ayuda de una mirilla montada sobre la torreta de seguimiento y un transportador.

Una vez ajustado el ángulo de incidencia se tomó una muestra (concentración inicial) y se destaparon los captadores. Se tomaron muestras cada 5 minutos, mismas que fueron guardadas en la oscuridad y en refrigeración hasta su análisis. Simultáneamente, con el muestreo se realizó la medición de las componentes global y directa de la radiación solar en intervalos de un minuto entre mediciones.

Ajuste de flujo másico en los fotorreactores. Con el objetivo de realizar el estudio de comparación entre los diferentes dispositivos experimentales de manera que las condiciones de exposición a la energía fueran los más similares posible, se identificó que era necesario llevar a cabo un ajuste del tiempo de residencia en cada uno de los reactores con el fin de igualar la potencia recibida en cada dispositivo. Dicho ajuste fue realizado de acuerdo con los siguientes cálculos. En un sistema donde uno de los dispositivos estudiados tiene longitud  $L_1$ , área de colección  $A_1$  y volumen de líquido expuesto  $V_1$  y otro tiene longitud  $L_2$ , área de colección  $A_2$  (suponiendo que  $A_1 = \gamma A_2$ ) y volumen de líquido expuesto  $V_2$ , si se considera que la potencia irradiada sobre cada uno de los captadores está dada como:

$$P = AG_b \quad (4.1)$$

donde  $G_b$  es la radiación incidente ( $W/m^2$ ) determinada en cualquier momento del proceso y  $A$  es el área de colección del captador, entonces la energía colectada en cada momento del proceso para el captador 1 puede expresarse como:

$$E_1 = P_1 t_1 = A_1 G_b t_1 \quad (4.2)$$

De manera similar en el caso del colector 2 la energía colectada será:

$$E_2 = P_2 t_2 = A_2 G_b t_2 \quad (4.3)$$

El flujo másico en cada uno de los colectores puede expresarse de acuerdo con

$$\dot{m} = \frac{dm}{dt} = \rho \frac{dV}{dt} = \rho A_s \frac{dx}{dt} = \rho A_s v = \rho A_s \frac{L}{t} \quad (4.4)$$

donde  $A_s$  es el área de la sección transversal de un tubo donde el caudal de agua va recorriendo los sistemas descritos.

Puesto que las condiciones de trabajo requieren que la cantidad de energía por unidad de volumen de suspensión sea igual ( $E_1=E_2$ ):

$$A_1 G_R t_1 = A_2 G_R t_2 \quad (4.5)$$

y que  $A_1=\gamma A_2$ , entonces  $t_2=\gamma t_1$ . Es decir que, puesto que el área de captación del dispositivo 1 es  $\gamma$  veces la del dispositivo 2, entonces para que en la suspensión que circula por ambos captadores incida la misma cantidad de energía, el tiempo de residencia en el captador 2 debe ser el tiempo de residencia en el captador 1 dividido por  $\gamma$ . Dicho de otra forma, la velocidad de flujo en el captador 2 debe ser igual  $\gamma$  veces la velocidad de flujo del captador 1.

El caso general mostrado en esta sección se aplicó para los dispositivos experimentales considerando las diferencias particulares entre los mismos y ajustando la velocidad de flujo en cada dispositivo mediante una bomba peristáltica.

Determinación de la concentración de ácido oxálico. Preparación de la solución valorada de  $\text{KMnO}_4$ . Se disolvieron 1.6 g de  $\text{KMnO}_4$  en 1000 mL de agua desionizada. Se decantó cuidadosamente el sobrenadante. Esta solución se valoró usando el siguiente procedimiento: se pesaron varias muestras de oxalato de sodio anhidro,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , en vasos de 250 mL. Las muestras deben pesar entre 100 y 200 mg; a cada vaso se añadió, por turno, 100 mL de agua desionizada y se agitó hasta disolución. Se añadieron 5 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado y se calentó rápidamente a  $90-95^\circ\text{C}$ . La valoración se realizó de inmediato con la solución de permanganato, agitando continuamente, hasta un color rosa pálido que perdure por lo menos un minuto. No se permitió que la temperatura bajara de  $85^\circ\text{C}$ . Para este fin, el vaso fue calentado durante la determinación. Los 100 mg de oxalato de sodio consumieron aproximadamente 30 mL de permanganato (AWWA, 1995).

Determinación de ácido oxálico en las muestras. De las muestras colectadas, después de ser filtradas para remover el catalizador residual, se tomó una alícuota de 5 mL que fueron diluidos a 50 mL con agua desionizada. Se agregaron 30 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado y la mezcla de reacción se calentó en una parrilla eléctrica hasta el inicio de la ebullición. En este momento, sin dejar de calentar, se adicionó la disolución valorada de  $\text{KMnO}_4$  gota a gota hasta que cambió la tonalidad de la mezcla de reacción de transparente a rosa. El color rosa generado debe ser capaz de permanecer por al menos un minuto en la mezcla de reacción para que se pueda considerar como el final de la valoración. Al obtener este punto final se determinó el volumen de  $\text{KMnO}_4$  utilizado mismo que se registró en bitácora para utilizarlo en los cálculos posteriores como se muestra a continuación .

La concentración de ácido oxálico se determina por medio de la relación 4.6

$$[Ox] = \frac{[KMnO_4][V_{KMnO_4}]}{V_m} \quad (4.6)$$

donde [Ox] es la concentración de ácido oxálico,  $[KMnO_4]$  es la concentración de la disolución valorada de permanganato de potasio,  $[V_{KMnO_4}]$  el volumen gastado de la disolución de permanganato de potasio y  $V_m$  es el volumen de la alícuota de muestra empleado (AWWA, 1995).

Determinación de la radiación incidente. Las componentes de la radiación ultravioleta incidente que se determinaron fueron la radiación global y la radiación difusa. El valor de la radiación directa se determinó por diferencia. Para la determinación de la radiación se utilizaron dos radiómetros UV (Eppley, modelo TUVR), los cuales fueron fijados en la torreta de seguimiento a los costados del arreglo de captadores con el fin de determinar la radiación incidente durante el transcurso de los experimentos sin necesidad de ajustes posteriores debidos al ángulo de incidencia de la radiación. Para la medición de la radiación difusa, el radiómetro fue adaptado con una pantalla para eliminar la componente directa de la radiación proveniente del sol. Las mediciones de radiación se llevaron a cabo manualmente cada minuto.

## Resultados

La tabla 4.2 muestra los valores del factor de eficiencia ( $\phi_{ef}$ ) determinados en cada geometría de captación mediante la metodología descrita en la sección 2.2. En el Apéndice B se muestra un ejemplo del cálculo de factor de eficiencia. Es importante aclarar que, para el caso del captador cilindro parabólico, esta determinación solamente se realizó para las condiciones de irradiación equivalentes a  $0^\circ$  (mientras el sistema se encontraba enfocado hacia la componente directa de la radiación solar) debido a que para esta geometría esta es la única posición en que funciona eficientemente porque su ángulo de apertura corresponde al cono solar.

**Tabla 4.2** Resultados de la caracterización actinométrica de las geometrías de captación estudiadas

Geometría de captación	$(\phi_{ef}), 0^\circ$	$(\phi_{ef}), 30^\circ$	$(\phi_{ef}), 48^\circ$
CP	0.47	0.47 (para $0^\circ$ )	0.47 (para $0^\circ$ )
CV	0.36	0.32	0.29
CPC	0.41	0.39	0.34
CT	0.31	0.31	0.24

Como se observa de la tabla 4.2, el valor más alto para el factor de eficiencia corresponde al determinado para el captador de canal parabólico, con 0.47; seguido por el determinado para el CPC, con 0.41; el del CV, 0.36 y el del CT, con 0.31. Es claro que debido a que el CP siempre trabaja con seguimiento solar, de acuerdo a la tabla 4.2 ésta es la mejor geometría ya que tiene la máxima eficiencia. En dicha tabla se comparan entonces los valores de eficiencia



determinados para el resto de los sistemas ópticos contra la eficiencia determinada para el CP trabajando con seguimiento solar.

Es notorio que conforme se varía el ángulo de incidencia de la radiación, el valor determinado para el factor de eficiencia disminuye. Por ejemplo, en el caso del CPC los valores a  $0^\circ$ ,  $30^\circ$  y  $48^\circ$  son 0.41, 0.39 y 0.34, respectivamente; una variación superior al 15%. Los porcentajes de variación respecto al ángulo de incidencia de la radiación de los valores del factor de eficiencia en las otras dos geometrías probadas es de 19 y 22% para el CV y CT, respectivamente.

Los resultados mostrados en la tabla 4.2 pueden ser racionalizados en función de la capacidad de cada una de las geometrías ópticas para captar radiación solar. Cuando el sistema de seguimiento del movimiento solar se encontraba enfocado y en funcionamiento (la prueba a  $0^\circ$ ) de tal manera que el colector de canal parabólico fue capaz de concentrar la componente de la radiación directa, fue éste el que mostró el valor más alto de eficiencia. En el resto de las geometrías, la incidencia de radiación directa genera que el valor del factor de eficiencia sea el más alto de todas las pruebas. Lo que este resultado muestra es que el CP es la geometría que más eficientemente colecta la radiación directa. El resto de los sistemas ópticos, a pesar de ser capaces de captar tanto la radiación directa como la difusa no son tan eficientes en la captación puesto que los valores de  $\phi_{ef}$  determinados menores al del CP hasta en 23%.

Al modificar el ángulo de incidencia (experimentos a  $30^\circ$ ), la componente de radiación directa que es capaz de aportar al sistema actinométrico disminuye en todos los sistemas ópticos. De esta manera, la mayor aportación al valor del factor de eficiencia está dado por la componente difusa de la radiación, con la consecuente disminución del valor del  $\phi_{ef}$ . Conforme el ángulo de incidencia aumenta (experimentos a  $48^\circ$ ), el valor de la componente directa continua disminuyendo con la consiguiente disminución del valor de factor de eficiencia.

De los resultados que se muestran es posible determinar que, de acuerdo con el modelo actinométrico utilizado, el CP es la geometría que tiene el valor más alto de eficiencia espectral. No obstante, esta alta eficiencia sólo ocurre cuando se encuentra trabajando con seguimiento solar.

## 4.2 Experimentos de comparación

*Diseño experimental.* Para el caso de los experimentos de comparación, las condiciones controladas de flujo de radiación, área de captación, tiempo de residencia, ángulo de incidencia y concentración geométrica empleadas fueron las mismas que las que se describen en la sección 4.1. El compuesto utilizado como contaminante modelo fue el ácido oxálico. Se trabajó a tiempos de irradiación de dos horas tomando muestras cada diez minutos para la determinación del contaminante remanente. Se probaron 6 diferentes concentraciones de catalizador. La medición de la radiación, tanto global como difusa, se realizó de

manera simultánea cada minuto. Las condiciones de trabajo empleadas se resumen en la tabla 4.3.

Descripción metodológica. Las pruebas de comparación entre los diferentes sistemas experimentales probados se realizó bajo las mismas condiciones de operación descritas para la caracterización actinométrica. Se preparó un volumen de disolución de ácido oxálico 0.01 M suficiente para operar los cuatro colectores simultáneamente. Una vez preparada la solución se trasvasó en cuatro recipientes diferentes cada uno con un volumen de solución de 10 L. La disolución de ácido oxálico se recirculó a través del tubo fotorreactor de cada uno de los colectores durante 3 minutos manteniendo la superficie de colección tapada. Después de este tiempo, se agregó el dióxido de titanio suficiente para obtener la concentración de trabajo (ver tabla 4.3) y se permitió a la suspensión circular por el sistema durante 10 minutos más con el fin de homogenizar la suspensión.

**Tabla 4.3.** Condiciones de experimentación probadas para la fotocatalisis del contaminante modelo (modelo oxálico) bajo condiciones controladas

Geometría de captación	CP	CPC	CV	CT
Tiempo de irradiación	Constante	Constante	Constante	Constante
Concentración de TiO <sub>2</sub> (g/L)	0.0; 0.01; 0.05; 0.1; 0.5; 1.0	0.00; 0.01; 0.05; 0.1; 0.5; 1.0	0.00; 0.01; 0.05; 0.1; 0.5; 1.0	0.00; 0.01; 0.05; 0.1; 0.5; 1.0
Radiación incidente	Igual	Igual	Igual	Igual
Flujo Másico	Constante	Constante	Constante	Constante
Angulo de incidencia de radiación	0°	0°; 30°; 48°; 60°	0°; 30°; 48°; 60°	0°; 30°; 48°; 60°

Se ajustó el gasto en cada uno de los sistemas experimentales usando el regulador de las bombas peristálticas. Al cabo de este tiempo, se tomó la muestra inicial y se destaparon los colectores. Se tomaron muestras cada 10 minutos durante los 120 minutos del proceso, las lecturas de radiación fueron realizadas de la misma manera como se describió antes, cada minuto. La metodología de determinación de ácido oxálico es la misma que se describió previamente.

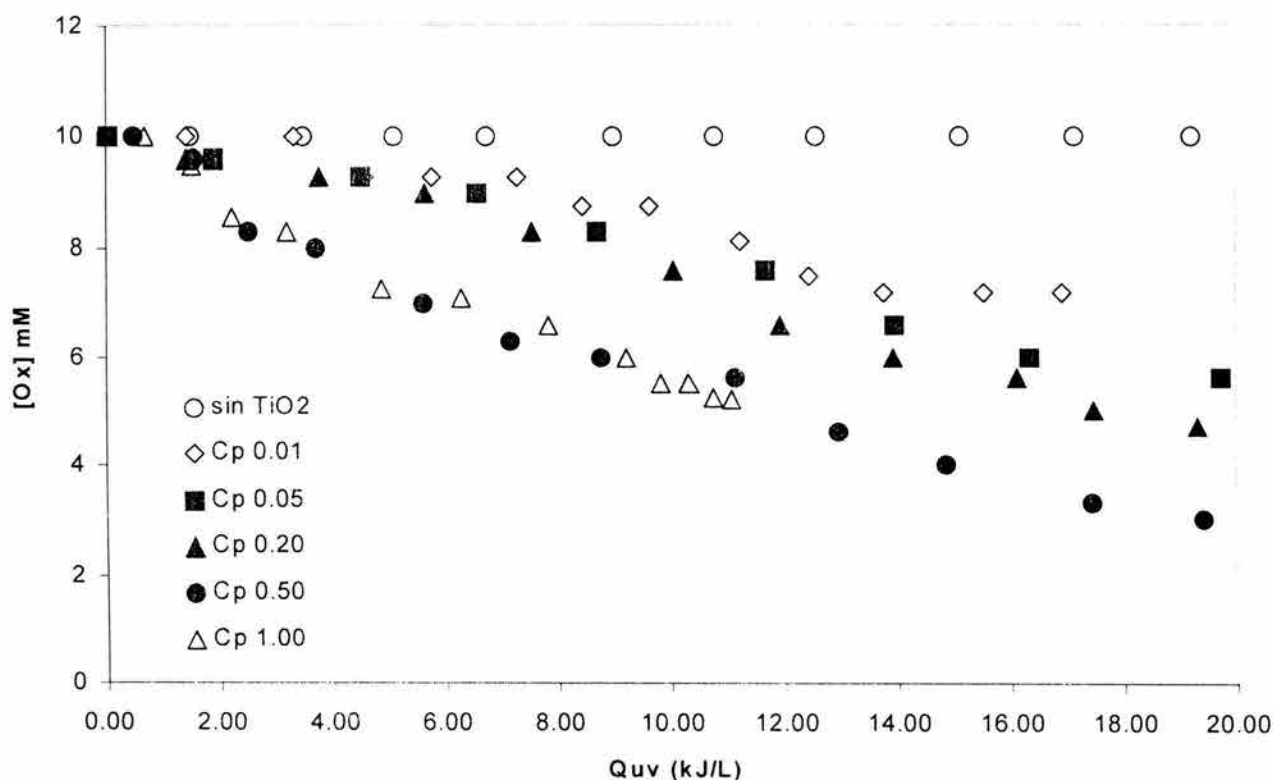
## Resultados

Efecto de la concentración de catalizador. La figura 4.1 muestra la variación de la concentración molar del contaminante modelo en función de la energía acumulada (ecuación 2.47) y de la concentración de catalizador en el CP. Es importante notar que el valor de la energía acumulada ( $Q_{UV,n}$ ) determinado para las geometrías de captación utilizadas no es el mismo a pesar de que los tiempos de irradiación son similares. La diferencia en  $Q_{UV,n}$  entre el CP y el resto de los captadores es debido a la componente de la energía solar que son capaces de captar. Como se ha



mencionado anteriormente, el concentrador de canal parabólico capta únicamente radiación directa mientras que el resto son capaces de captar tanto radiación directa como difusa. Esta premisa involucra que el primero se encontrará limitado a la cantidad de radiación directa disponible que, como también se ha mencionado, puede llegar a ser hasta el 50% del total. Por su parte, el resto de las geometrías son capaces de captar radiación global, por lo que el valor  $Q_{UV,n}$  total calculado para en estos casos será mayor al calculado para el CP. Adicionalmente, para todos los experimentos es necesario considerar que las condiciones meteorológicas en cada día de experimentación no fueron exactamente las mismas por lo que el valor de la energía acumulada puede variar como resultado de la intensidad de la radiación incidente para cada experimento.

Como se observa, en ausencia del catalizador, no se determinó variación en la concentración de ácido oxálico. Al agregar catalizador en el sistema, aún en concentraciones bajas, se observa ya una variación considerable en el valor de la concentración de hasta el 28% en aproximadamente 17 kJ/L.

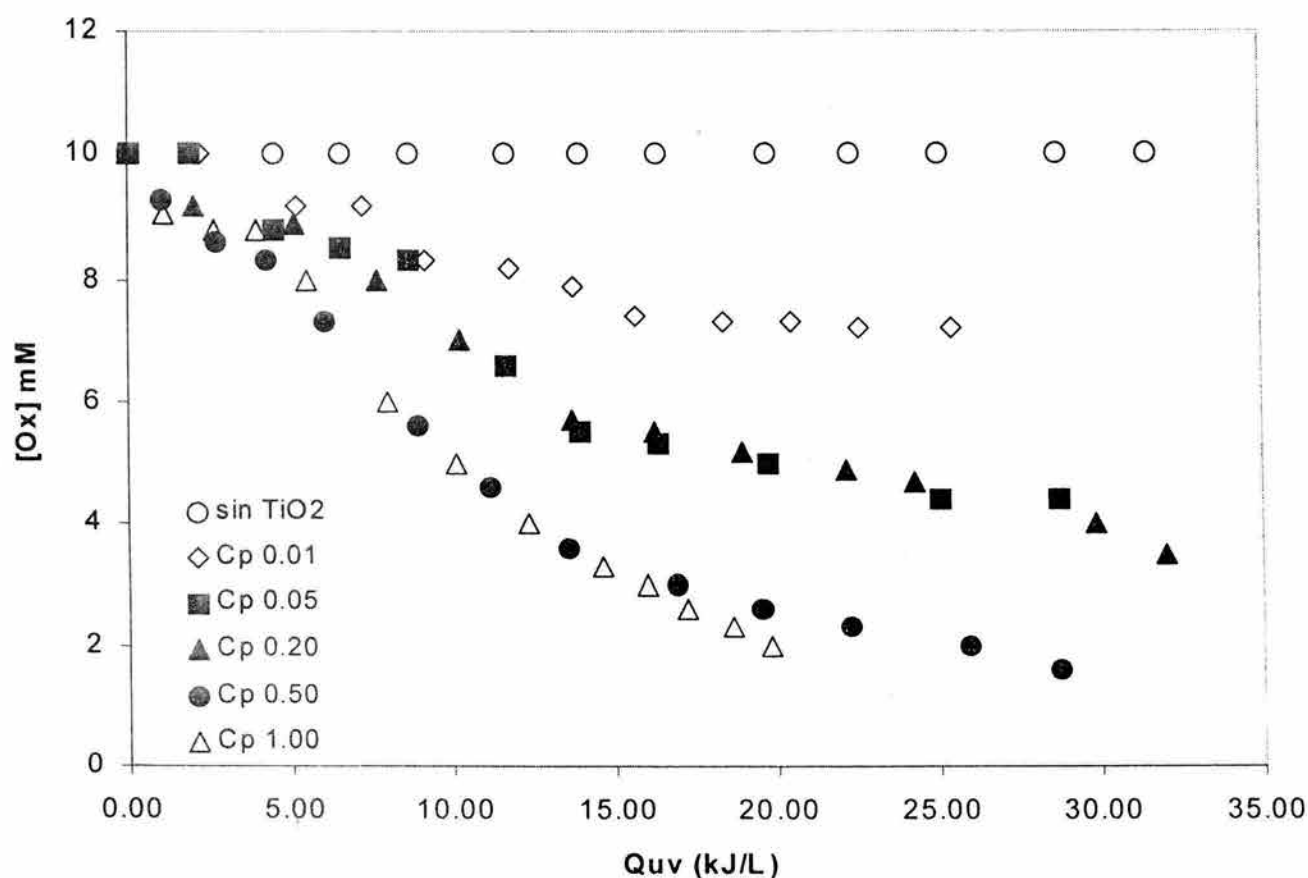


**Figura 4.1.** Variación de la concentración molar de ácido oxálico en función de la energía acumulada y de la concentración de catalizador ( $c_p$ ) en el concentrador de canal parabólico (CP)

Conforme se aumentó la concentración de catalizador, se observó mayor disminución en el valor de la concentración de oxálico. Al pasar de 0.01 a 0.2 g/L de catalizador, el porcentaje de degradación pasó de 28 a 50% para la misma

cantidad de energía acumulada (aproximadamente, 17 kJ/L). La tendencia observada se mantiene, al continuar el aumento de la concentración de catalizador el porcentaje de disminución de la concentración de oxálico aumenta hasta alcanzar su valor máximo entre 0.5 y 1 g/L. Al aumentar de 0.5 a 1 g/L de  $\text{TiO}_2$ , ya no se observó el mismo incremento en la degradación de ácido oxálico. La tendencia observada es prácticamente igual en ambos casos.

Esta misma tendencia observada para el colector de cilindro parabólico, se obtuvo para el resto de las geometrías de colección probadas. La figura 4.2 muestra la variación de la concentración de ácido oxálico, como función de la energía acumulada para las diferentes concentraciones de catalizador probadas en el colector V.



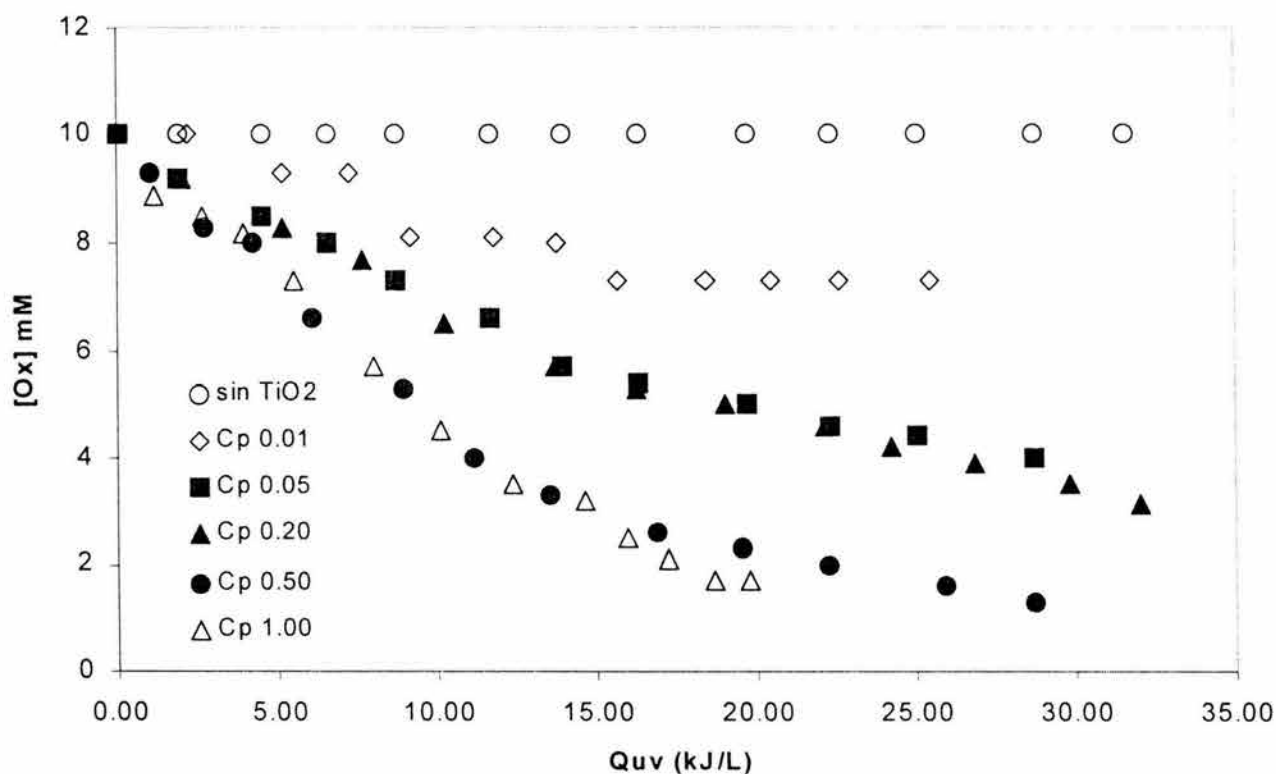
**Figura 4.2** Variación de la concentración molar de ácido oxálico en función de la energía acumulada y de la concentración de catalizador en el colector V

Al igual que para el CP, no se observa un efecto de fotólisis sobre la concentración del compuesto modelo aún después de 30 kJ/L de energía acumulada. De la misma forma, al aumentar la concentración de catalizador se observó un aumento

en la velocidad de degradación hasta alcanzar un valor máximo para concentraciones de catalizador entre 0.5 y 1 g/L.

La diferencia observada entre la disminución de la concentración en el CP y el CV es el porcentaje de degradación obtenido. Por ejemplo, mientras que la máxima disminución de la concentración de ácido oxálico determinada para el CP fue del 70% empleando alrededor de 20 kJ/L de energía acumulada, para el CV fue 80% para el mismo valor de energía acumulada.

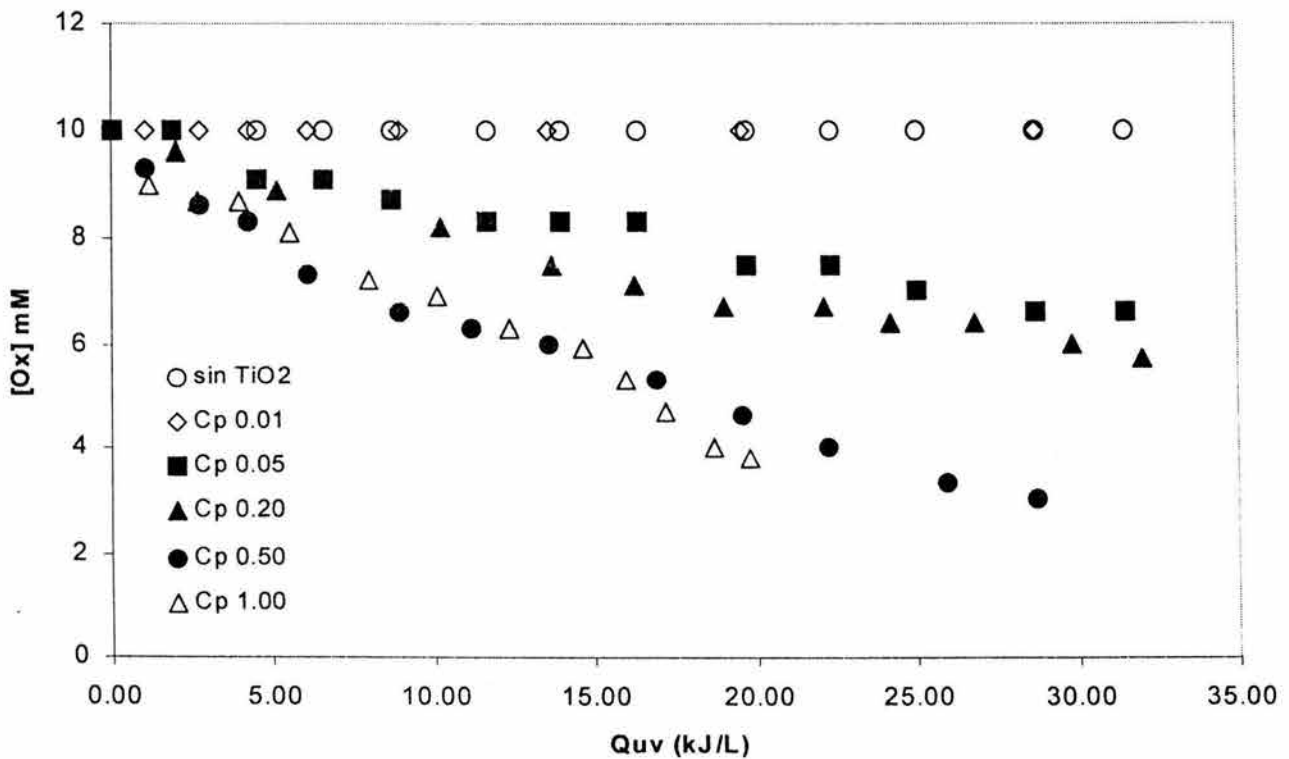
Comportamientos similares a los arriba descritos se determinaron, tanto en el CPC como en el CT, tal como se puede observar en las figuras 4.3 y 4.4, respectivamente.



**Figura 4.3** Variación de la concentración molar de ácido oxálico en función de la energía acumulada y de la concentración de catalizador en el CPC

En cuanto al porcentaje de degradación observado en cada una de las geometrías de colección, en la figura 4.5 se muestra, como ejemplo, una comparación de la variación de la concentración determinada en los cuatro colectores en función de la energía acumulada para una concentración de catalizador de 1 g/L. Como se observa, la tendencia general es similar para las cuatro geometrías. El valor más bajo de degradación fue para el CT (62% en 20 kJ/L), mientras que el valor más

alto fue determinado para el CPC (83% en 20 kJ/L). El valor de degradación estimado para el CV es muy cercano al del CPC (80%) mientras que el CP muestra una tendencia similar que podría ser comparable con estas dos últimas si se hubiera conseguido la colección de valores similares de energía acumulada. Sin embargo, debido a que el CP es capaz de captar sólo radiación directa, la cantidad de energía acumulada captada por esta geometría será siempre menor a la captada por el resto de los captadores que son capaces de captar tanto la fracción directa como la difusa de la radiación solar. La comparación entre los porcentajes de degradación conseguidos con las diferentes concentraciones de catalizador probadas son similares al discutido en esta figura 4.5.

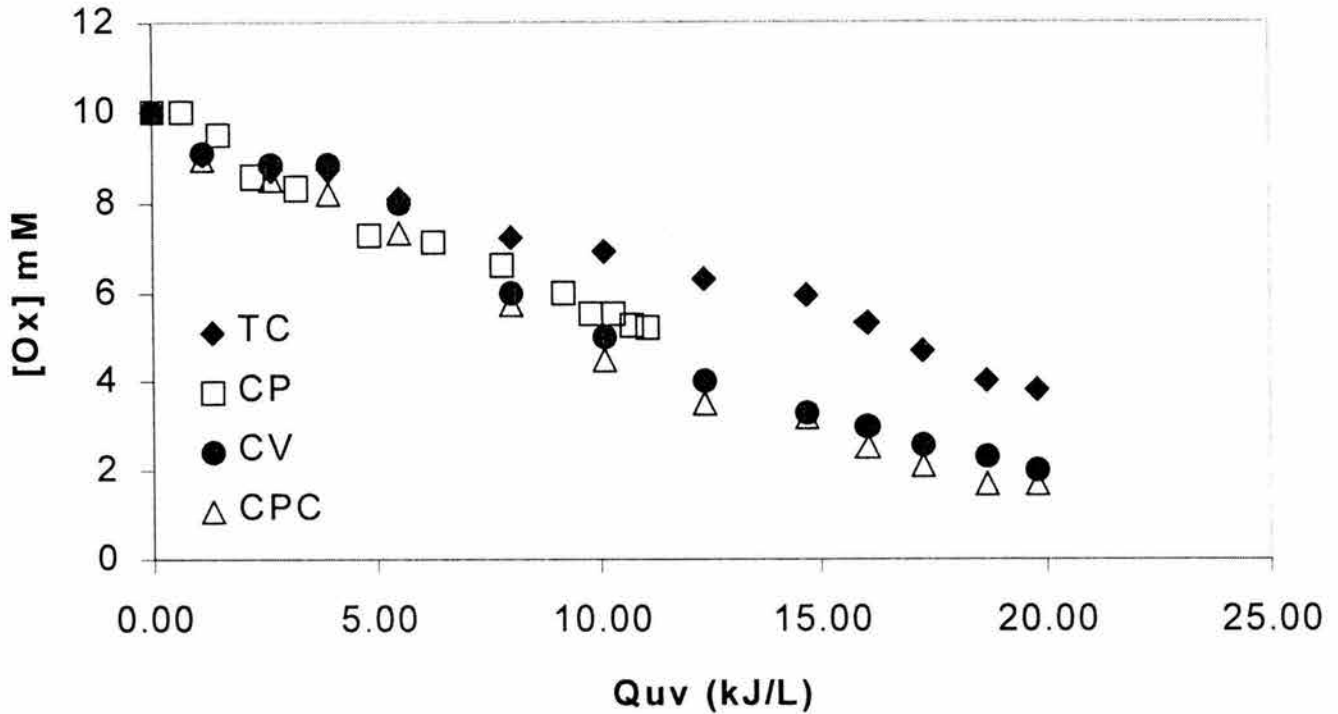


**Figura 4.4** Variación de la concentración molar de ácido oxálico en función de la energía acumulada y de la concentración de catalizador en el CT

Efecto del ángulo de incidencia. Como se dijo antes, los experimentos realizados para probar el efecto del ángulo de incidencia solamente fueron llevados a cabo con las geometrías ópticas capaces de coleccionar la componente radiación difusa de la radiación solar (CPC, CV, CT).

La comparación de los resultados obtenidos variando el ángulo de incidencia de la radiación para una misma geometría de colección muestra que la tendencia de los datos obtenidos es prácticamente igual para todos los ángulos probados como se

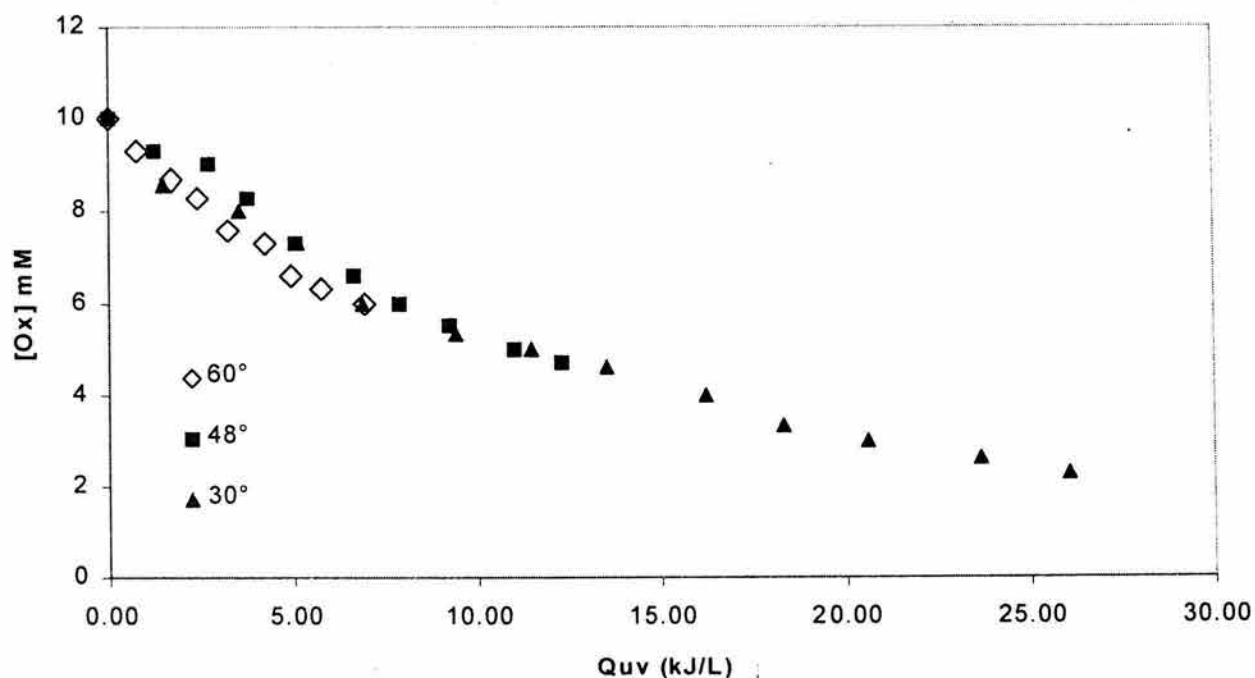
muestra, por ejemplo, en la figura 4.6 para el CPC. Como se observa en la figura, resulta muy difícil discriminar entre los datos obtenidos para valores del ángulo de incidencia de 30, 48 y 60°.



**Figura 4.5** Comparación de la variación de la concentración de ácido oxálico en las cuatro geometrías de colección probadas como función de la energía acumulada. La concentración de catalizador utilizada en esta prueba fue 1 g/L.

La única diferencia visible son los valores de energía acumulada. La diferencia entre estos valores es de aproximadamente el 50% entre cada una de las corridas experimentales: el valor de la energía acumulada en el experimento a 30° es 26 kJ/L; mientras que para 48° es 12 kJ/L y finalmente, para 60° es 7 kJ/L. Este comportamiento propone que, a pesar de que la capacidad de colección del CPC disminuye conforme el ángulo de incidencia de la radiación se acerca al valor del semiángulo de apertura, el sistema óptico continúa utilizando la radiación con la misma eficiencia tal como se muestra en la figura 3.2. De esta manera, de los resultados mostrados es posible inferir que, en el caso de los valores altos de ángulo de incidencia, se requiere únicamente de mayor tiempo de irradiación para

conseguir resultados similares que para los valores bajos de ángulo de incidencia de radiación.

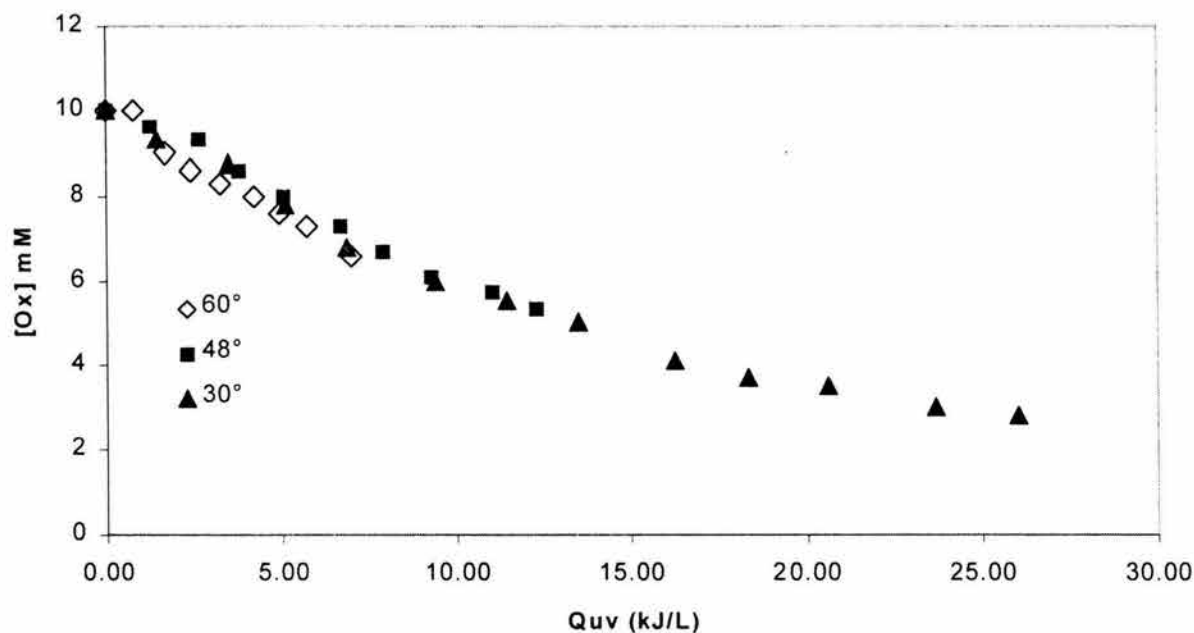


**Figura 4.6** Comparación de los resultados obtenidos variando el ángulo de incidencia de la radiación para el CPC. La concentración de catalizador utilizada es 0.5 g/L

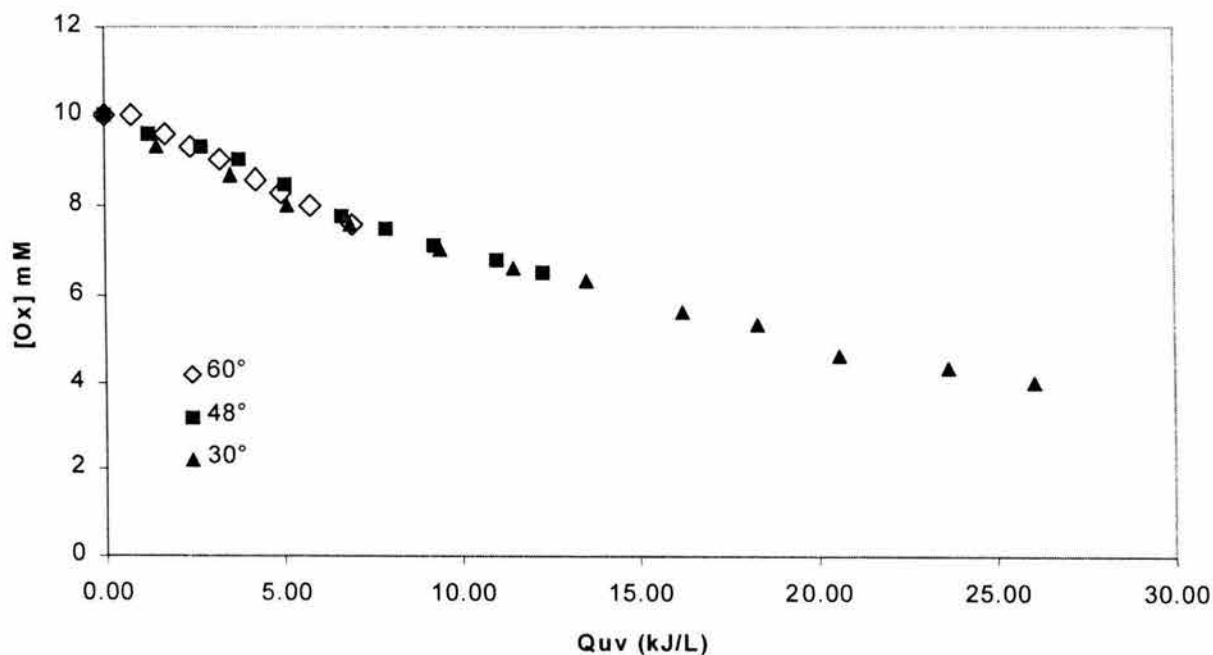
Este mismo comportamiento se observó para las otras dos geometrías de colección probadas, como se muestra en las figuras 4.7 y 4.8 para el CV y CT, respectivamente.

La figura 4.9 muestra la comparación de las tres geometrías ópticas probadas en función de la radiación acumulada para la degradación de ácido oxálico con un ángulo de incidencia de 30°. La concentración de catalizador empleada para los experimentos de variación del ángulo de incidencia fue de 0.5 g/L, determinada en los experimentos precedentes como la de mayor eficiencia en el proceso fotocatalítico. Como se observa, la tendencia de los datos obtenidos es muy similar a la mostrada en la figura 4.5 para la prueba con el ángulo de incidencia de 0°. En este caso, nuevamente la menor degradación es llevada a cabo por el colector tubular (60%), seguido por el CV (72%) y, finalmente, el CPC con el mayor porcentaje de degradación (77%). Estos valores de porcentaje de degradación son similares a los mostrados en la figura 4.5 e ilustran la capacidad de estas geometrías para realizar la colección de la radiación difusa aún a ángulos diferentes a la normal.



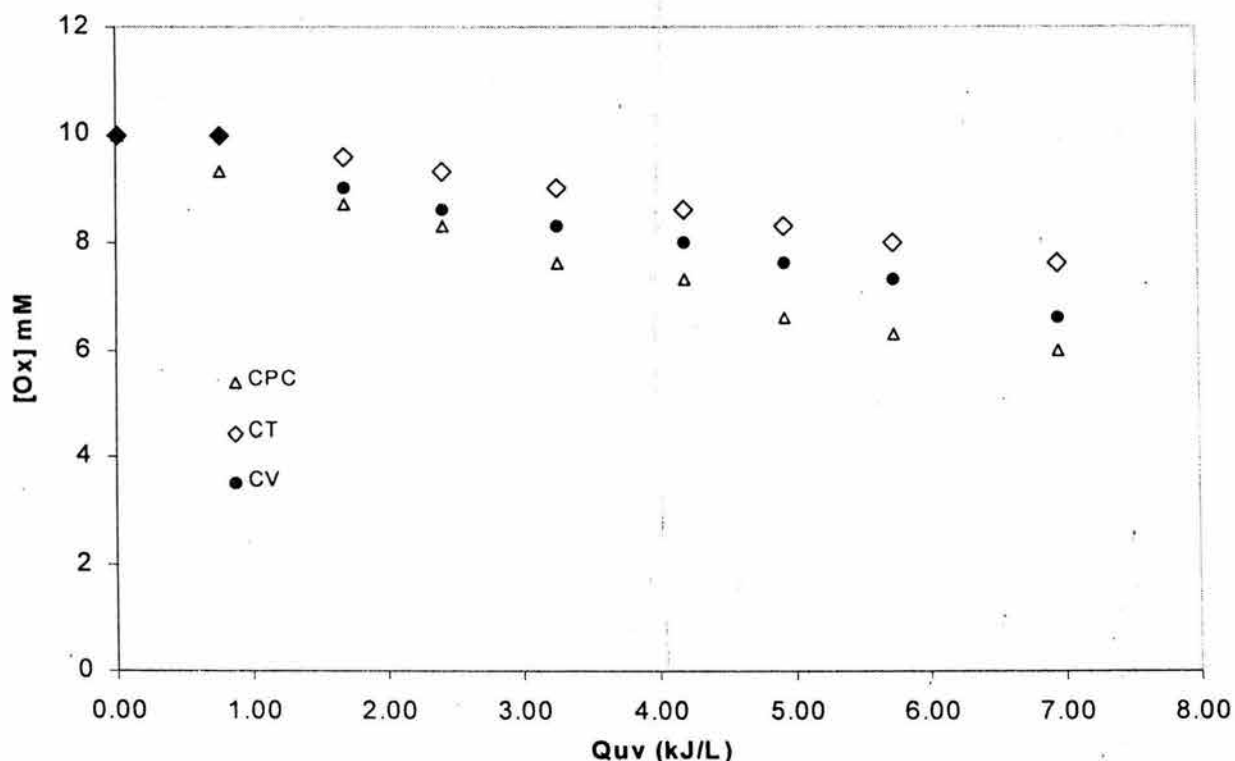


**Figura 4.7** Comparación de los resultados obtenidos variando el ángulo de incidencia de la radiación para el CV. La concentración de catalizador utilizada es 0.5 g/L



**Figura 4.8** Comparación de los resultados obtenidos variando el ángulo de incidencia de la radiación para el CT. La concentración de catalizador utilizada es 0.5 g/L

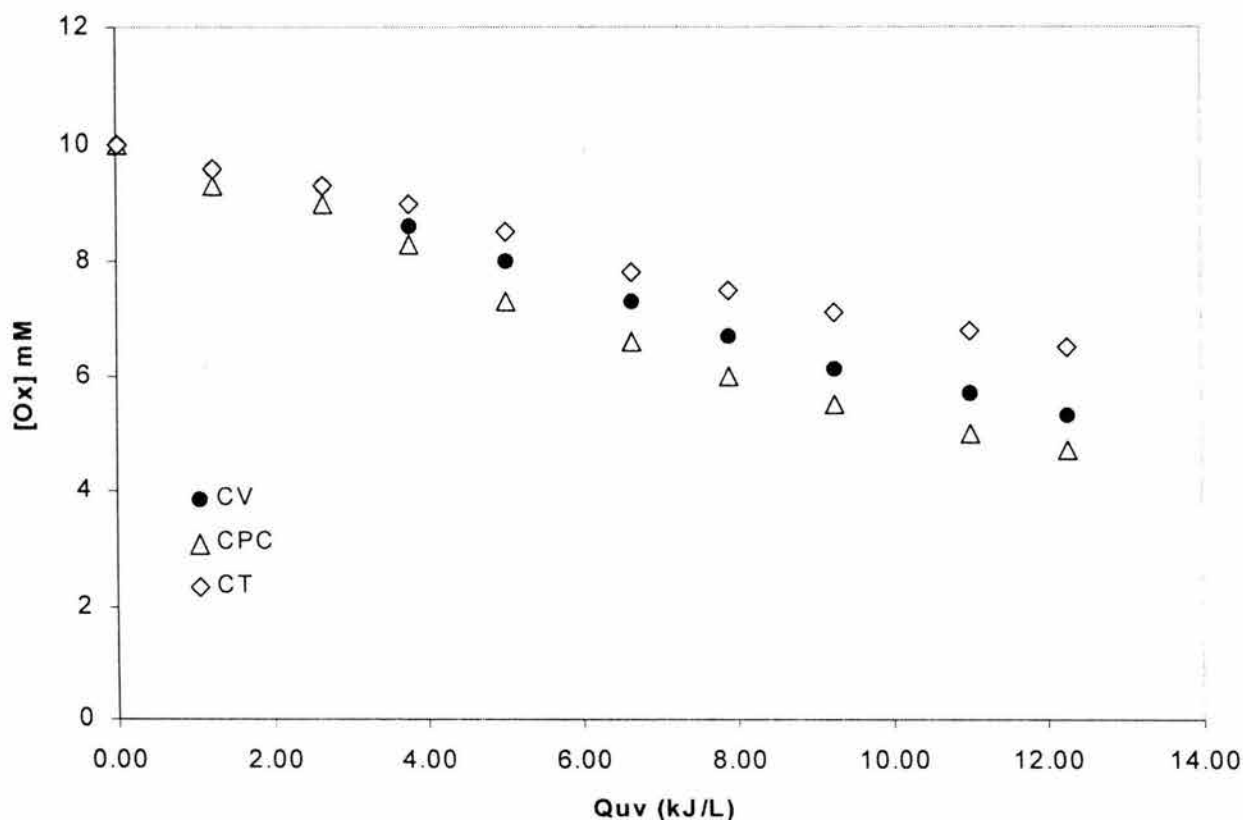
La figura 4.10 muestra la misma comparación que la realizada en la figura 4.9, en este caso para un ángulo de incidencia de  $48^\circ$ . Nuevamente, de manera general, la tendencia observada es similar a la obtenida en los experimentos a  $30^\circ$ . La mejor actuación en el proceso fotocatalítico es el CPC, seguido del CV y finalmente del CT. En este caso en particular, es posible observar una sensible disminución del valor del porcentaje de degradación obtenido para todos los casos: 35% de degradación para el CT; 47% en el caso del CV y 53% en el caso del CPC.



**Figura 4.9** Comparación de las geometrías ópticas probadas en función de la radiación acumulada para la degradación de ácido oxálico con un ángulo de incidencia de  $30^\circ$ . La concentración de catalizador empleada es 0.5 g/L

La tendencia general mostrada por todos los experimentos descritos antes se observó también para el caso de los experimentos con ángulo de incidencia de  $60^\circ$ . La disminución de los porcentajes de degradación para cada uno de los sistemas es mayor en este caso como se observa en la figura 4.10. La explicación a este fenómeno es la menor capacidad de colección que tienen todas las geometrías conforme el ángulo de incidencia de la radiación se acerca al valor del semiángulo de aceptación determinado por diseño para cada una de ellas.

Conforme la dirección de los rayos incidentes se acerca más a una dirección perpendicular a la normal con respecto a la superficie de colección, mayor será el número de fotones que salen del captador sin haber incidido sobre el receptor. Estos resultados concuerdan con los determinados durante la caracterización actinométrica de los captadores, donde para mayores valores del ángulo de incidencia se determinó un valor menor del factor de eficiencia de cada colector (ver tabla 4.3). De esta forma, es posible corroborar la sensibilidad de las pruebas actinométricas para estimar la cantidad de radiación que entra en el fotorreactor y que se encuentra potencialmente disponible para realizar el proceso de fotocatalisis en un momento determinado.



**Figura 4.10** Comparación de las geometrías ópticas probadas en función de la radiación acumulada para la degradación de ácido oxálico con un ángulo de incidencia de  $48^\circ$ . La concentración de catalizador empleada es de 0.5 g/L

Sin embargo, los resultados mostrados en la figura 4.5 parecen estar en desacuerdo con los de la tabla 4.2 pues no obstante que el CP mostró el valor de

eficiencia espectral más alto (0.47) es también el sistema óptico que generó la menor degradación de ácido oxálico (aproximadamente 50%).

Este resultado puede racionalizarse si se considera el intervalo espectral de energía que es capaz de utilizar el actinómetro comparado con el ámbito de longitudes de onda que utiliza el catalizador. Como se mencionó en la sección 2.2, el par actinométrico utilizado es activo en el ámbito de longitudes de onda desde 295 a 535 nm, es decir, una fracción UV del espectro de radiación solar y una fracción del espectro visible. La eficiencia espectral determinada con el par actinométrico para cada sistema óptico se calculó considerando dicho ámbito espectral. Sin embargo, el intervalo de longitud de onda que activa el proceso fotocatalítico, como se ha mencionado antes, comprende sólo a la radiación UV solar (295-300 nm). Para esta última, como se menciona en el capítulo 1.2, la componente difusa puede llegar a ser tan importante como la componente directa a diferencia de lo que ocurre para el intervalo espectral de actividad del par actinométrico. Por esta razón, el CP que es capaz de captar sólo radiación directa presenta el más alto valor de eficiencia en el ámbito de longitud de onda de actividad del par actinométrico mientras que para el de UV, en el que la componente directa de la radiación solar es del 50% del total, su eficiencia disminuye respecto a los otros sistemas ópticos que son capaces de captar radiación global (difusa+directa).

De acuerdo con lo anterior, a pesar que los resultados del par actinométrico son una buena aproximación a la estimación de la eficiencia de los sistemas ópticos, es deseable utilizar algún otro parámetro de comparación que no sólo considere la radiación disponible sino también el esparcimiento causado por las partículas de catalizador. Una propuesta para esta aproximación se describe en secciones posteriores.

Los resultados mostrados en esta sección ilustran la eficiencia del ácido oxálico como modelo en la comparación de las diferentes geometrías ópticas de captación solar. De acuerdo con éstos, el CPC es el sistema óptico más eficiente en la degradación del contaminante modelo (83% de degradación), seguido por el CV (80% de degradación), el CT (63% de degradación) y CP (50% de degradación). Se determinó una importante influencia de la concentración de catalizador en el proceso fotocatalítico. Para el caso del CPC, CV y CT, el ángulo de incidencia de la radiación no modifica la eficiencia en la utilización de la energía por parte de los captadores sino el flujo radiativo que cada geometría es capaz de captar.

Una vez conocida la aplicabilidad de este compuesto como modelo de comparación, se decidió comprobar los resultados obtenidos con un modelo de estructura química de mayor complejidad. Con este fin, se realizaron pruebas de aplicación de los sistemas probados para la degradación de plaguicidas, los resultados se muestran en la siguiente subsección.

### 4.3 Aplicación a la degradación fotocatalítica de plaguicidas

Fotocatálisis solar del carbarilo. Las pruebas de fotocátalisis solar del plaguicida carbarilo se llevaron a cabo empleando dos etapas. En la primera etapa, las pruebas se realizaron en los diferentes captadores evaluando el efecto de la concentración del catalizador sobre la eficiencia del proceso fotocatalítico trabajando a las condiciones de operación particulares de cada colector. En la segunda etapa, se evaluó la influencia del ángulo de incidencia sobre el proceso fotocatalítico trabajando a las mismas condiciones descritas para las pruebas de caracterización óptica y de comparación entre los captadores.

Descripción metodológica. Los experimentos de la primera etapa se llevaron a cabo en el colector de cilindro parabólico, CP, y el colector de canal parabólico compuesto, CPC. Las suspensiones, con concentración de titania entre 0.01 y 2.8 g/L y 60 mg/L de carbarilo se recircularon por el reactor y se expusieron a la radiación solar por períodos entre 2 y 5 horas. Las muestras de las corridas experimentales, de 50 mL cada una, se tomaron cada 12 minutos en el caso del CP y 60 minutos en el caso del CPC. Las muestras se analizaron para la determinación de la concentración de carbarilo.

La radiación solar global incidente durante estos experimentos se determinó usando un radiómetro UV (Eppley, modelo TUVR) capaz de medir entre 295 y 385 nm. La radiación solar directa se determinó usando mediciones corregidas de un pirheliómetro Eppley (Arancibia *et al.*, 2002).

En el caso de la segunda etapa, utilizando el montaje descrito antes, se llevaron a cabo pruebas de fotocátalisis de carbarilo en las cuatro geometrías de colección comparadas bajo condiciones experimentales controladas. En este caso se eligió la concentración de catalizador con la mejor respuesta de fotocátalisis para realizar estos experimentos y se estudió la influencia del ángulo de incidencia de la radiación sobre el proceso.

Determinación de la concentración de carbarilo. La determinación de la concentración de carbarilo en las muestras se llevó a cabo de la siguiente manera. Una vez tomadas, las muestras se filtraron usando filtros de membrana Millipore de 0.22  $\mu\text{m}$  para separar el catalizador remanente. El filtrado se analizó para la determinación de la concentración de carbarilo mediante espectroscopía UV-Vis a 288 nm de acuerdo con la metodología reportada por Cassella *et al.*, (2000). El aseguramiento de la calidad de los resultados se realizó de acuerdo con lo descrito en el capítulo 3, adicionalmente se realizó el análisis de muestras por duplicado así como muestras adicionadas y muestras blanco para la determinación de porcentajes de recuperación, coeficientes de variación de duplicados y para asegurar ausencia de contaminación cruzada en las muestras, respectivamente.

Identificación de compuestos intermedarios y finales del proceso de degradación. La identificación de los productos de transformación en las muestras obtenidas se



llevó a cabo mediante cromatografía de gases/espectrometría de masas (GC/MS, por sus siglas en inglés). Una vez tomada la muestra, se filtró usando filtros de membrana Millipore de 0.22  $\mu\text{m}$  para separar el catalizador remanente. El filtrado se extrajo tres veces consecutivas con 80 mL de cloruro de metileno para análisis de plaguicidas (J.T. Backer) y los extractos se recuperaron en un matraz redondo después de hacerlos pasar por sulfato de sodio anhidro para eliminar la fase acuosa remanente. Los extractos combinados fueron concentrados a presión reducida y a temperatura no mayor de 40° C en un evaporador rotatorio hasta un volumen final de 0.5 mL. El concentrado fue analizado por GC/MS. Se utilizó un cromatógrafo Hewlett-Packard 5890 series II acoplado con un detector de masas Hewlett-Packard 5971 series con una columna capilar Ultra 2 de 30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.33  $\mu\text{m}$ . La inyección de las muestras se realizaron con un retraso de disolvente de 3 minutos. Las condiciones de análisis del instrumento fueron: temperatura de inyección, 250°C; temperatura de la interface 200° C; programa de temperaturas del horno: temperatura inicial 80°C; incrementos de temperatura 10°C/min; temperatura final 280°C. El análisis por espectrometría de masas se llevó a cabo mediante ionización por impacto electrónico (70 eV) y los espectros se obtuvieron dentro del intervalo entre 400 y 600 amu. La identificación de los productos se realizó con ayuda de las bases de datos Wiley (275,000 espectros) y NIST (130,000 espectros).

## Resultados

Se realizaron experimentos preliminares con el fin de determinar los parámetros experimentales de mayor importancia en el proceso. Los resultados de las pruebas preliminares de degradación fotocatalítica de carbarilo en función de la energía acumulada en el CPC durante la primera serie de experimentos descrita antes mostraron que la cantidad de energía utilizada para la degradación del plaguicida, para concentraciones de catalizador superiores a 1 g/L, es mayor al doble de la requerida cuando se utilizaron concentraciones de catalizador menores a esta cantidad. Cuando se emplearon 1.4 y 2.8 g/L de catalizador se consiguieron porcentajes de degradación cercanos al 90% empleando alrededor de 140 kJ/L. Cuando se emplearon concentraciones de catalizador de 0.7 y 0.2 g/L los resultados de degradación fueron del 70% empleando apenas 50 y 35 kJ/L, respectivamente.

Estos resultados concuerdan con los obtenidos en los experimentos de comparación donde se observó que la concentración de mayor eficiencia en los procesos fotocatalíticos desarrollados se encuentra alrededor de 0.5 g/L y que al aumentar la concentración hasta 1 g/L ya no se observa mejora en la velocidad del proceso. También estos resultados están de acuerdo con lo reportado por Jiménez *et al.* (2000) quienes refieren que a concentraciones altas de catalizador en suspensión, el proceso de degradación tiende a disminuir debido tal vez a procesos de sombreado producido por las partículas de catalizador.



Los resultados obtenidos para esta misma serie de corridas experimentales preliminares en el colector de canal parabólico en función de la energía acumulada tienen una tendencia similar. En este caso, las concentraciones de catalizador probadas fueron 0.2, 0.5, 0.7 y 2.8 g/L. El comportamiento observado durante estos experimentos preliminares en el proceso de fotocátalisis para las concentraciones menores a 1 g/L es semejante a lo determinado para el CPC. En este caso, los valores obtenidos para los porcentajes de degradación son también similares a los determinados para el CPC con valores similares de concentración del catalizador y energía acumulada.

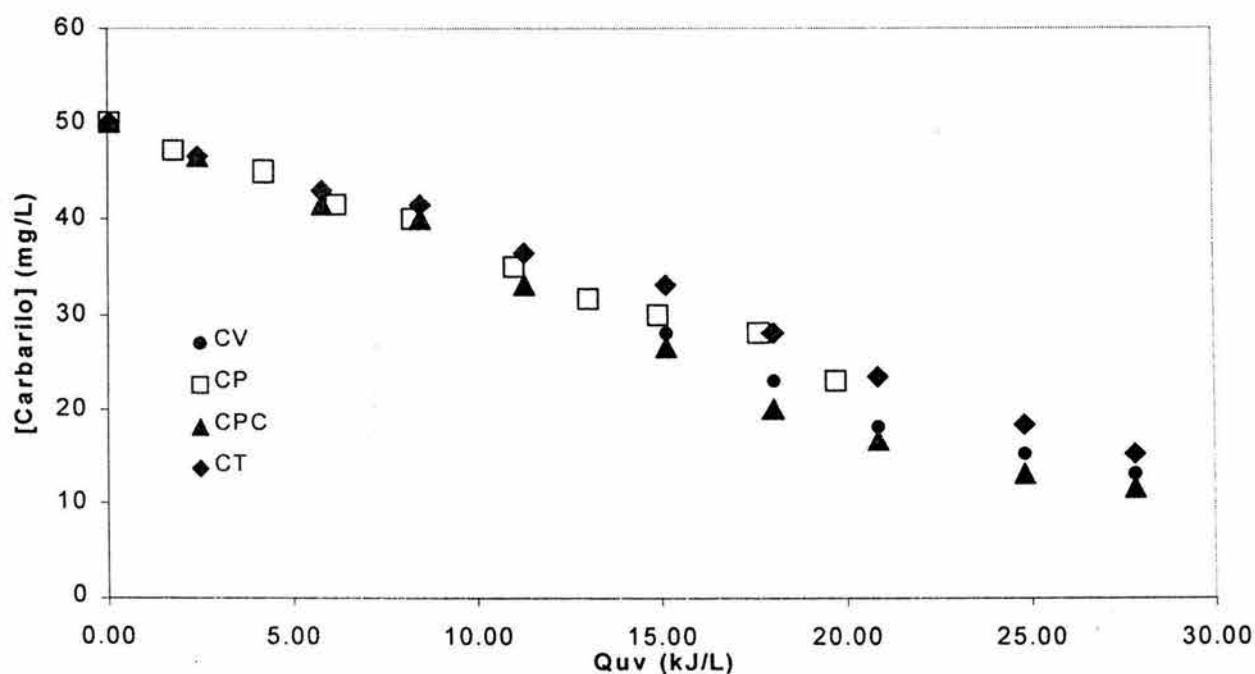
Estos resultados obtenidos en los experimentos preliminares, sin embargo, no pueden compararse entre sí sin considerar las diferencias en las condiciones de operación de los dos dispositivos experimentales utilizados. Con el fin de poder aplicar los parámetros de comparación determinados en los experimentos realizados con los diferentes sistemas discutidos, fue necesario realizar pruebas de la degradación fotocatalítica de carbarilo bajo las mismas condiciones experimentales.

La figura 4.11 muestra los resultados obtenidos de la segunda serie de experimentos descritos en la sección 4.3 para las cuatro geometrías ópticas de colección solar probadas como función de la energía acumulada con un valor de ángulo de incidencia de  $0^\circ$ . Como se observa, la tendencia general de los resultados es semejante a la de los resultados obtenidos con el ácido oxálico. Se observa una ligera ventaja del CPC por sobre el CV, que a su vez mostró un valor del porcentaje de degradación menor que el CT. El CP sigue la misma tendencia de las otras geometrías. Sin embargo, puesto que este último sólo colecta la componente directa de la energía proveniente del sol, los valores de la energía acumulada no son comparables.

Si se considera que bajo las condiciones experimentales que fueron generadas para la realización de los experimentos, la cantidad de radiación solar incidente puede considerarse como constante e igual para los cuatro colectores (de acuerdo con los resultados de las mediciones experimentales de radiación, este supuesto es razonable), entonces es posible representar los datos de la figura 4.11 en función del tiempo de irradiación, tal como se muestra en la figura 4.12.

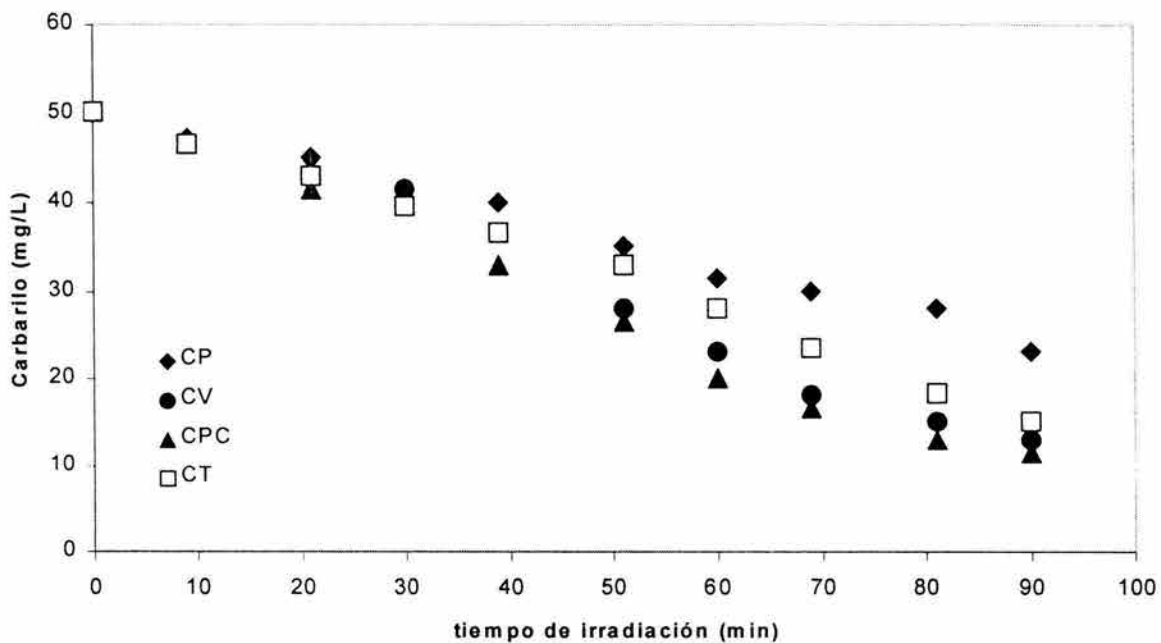
En la figura 4.12 se representan los mismos datos que en la figura 4.11 pero ahora como una función del tiempo de irradiación (90 minutos) para cada geometría óptica. Bajo esta nueva óptica, es posible apreciar la ventaja considerable que tienen las geometrías ópticas que son capaces de captar radiación global con respecto a la que únicamente es capaz de captar radiación directa. Mientras que para los primeros, las diferencias porcentuales determinadas para el valor de la degradación final son pequeñas (20% en el caso del CV; 26% en el del CV respecto al captador con la mejor actuación, CPC), en el último (CP) dicho valor de comparación frente al CPC es 50%.

La variación en el ángulo de incidencia no causó cambios en la tendencia general de los datos obtenidos para las pruebas con radiación normal al área de colección tal como se muestra en las figuras 4.13 y 4.14. De los datos presentados se observa que, independientemente de los valores del ángulo, el CPC muestra consistentemente el porcentaje más alto de disminución de la concentración, seguido de cerca por el CV y un poco más lejos por el CT. Estos resultados concuerdan con los obtenidos para la degradación de ácido oxálico en los experimentos variando el ángulo de incidencia de la radiación descritos antes.

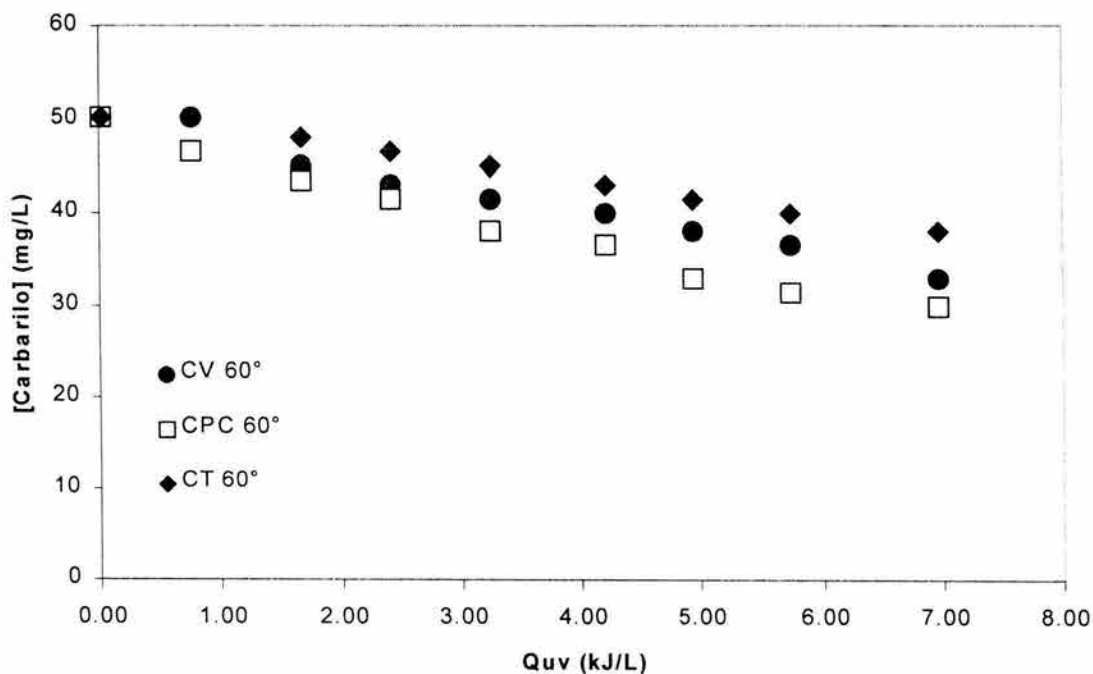


**Figura 4.11** Resultados obtenidos de la segunda serie de experimentos para las cuatro geometrías ópticas de colección solar probadas como función de la energía acumulada con un valor de ángulo de incidencia de  $0^\circ$ . La concentración de catalizador empleada es 0.5 g/L.

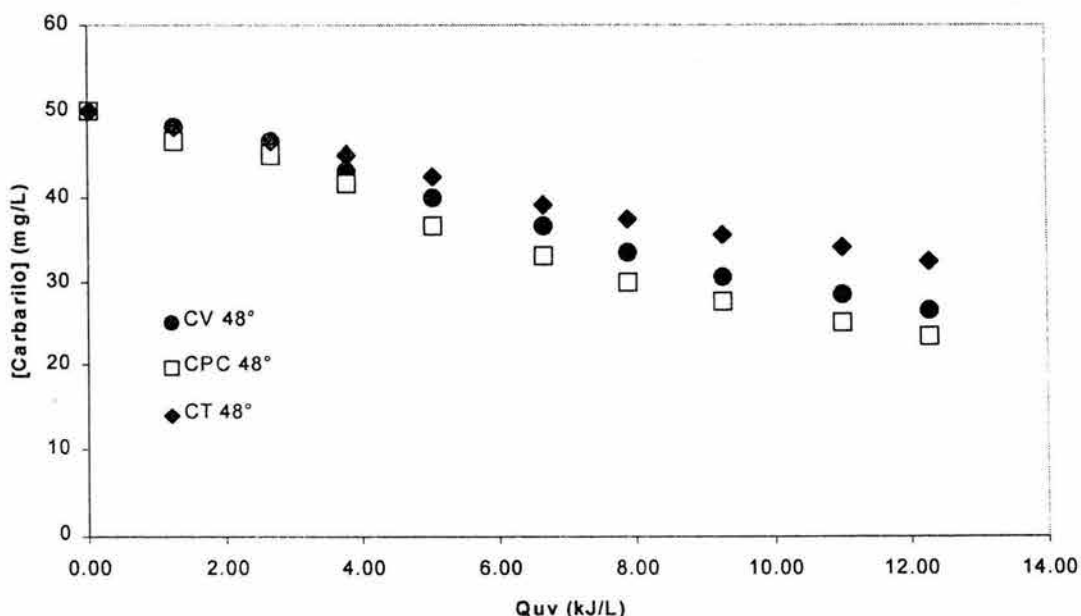
Identificación de compuestos intermedios de la degradación fotocatalítica de carbarilo. Las pruebas realizadas por cromatografía de gases/espectrometría de masas (GC/MS, por sus siglas en inglés) indicaron la presencia de cuatro productos de degradación. El espectro de masas de esos compuestos se encuentra listado en la tabla 4.4. Los cuatro compuestos identificados son el resultado de la inserción de radicales hidroxilo en la estructura del plaguicida. La figura 4.15 muestra las estructuras de los derivados de reacción identificados y la posible ruta de formación de cada uno de ellos a partir del compuesto inicial.



**Figura 4.12** Resultados obtenidos de la segunda serie de experimentos para las cuatro geometrías ópticas de colección solar probadas como función del tiempo de irradiación con un valor de ángulo de incidencia de 0°



**Figura 4.13.** Resultados obtenidos de la segunda serie de experimentos para las cuatro geometrías ópticas de colección solar probadas como función de la energía acumulada con un valor de ángulo de incidencia de 48°. La concentración de catalizador empleada es 0.5 g/L



**Figura 4.14** Resultados obtenidos para las cuatro geometrías ópticas de colección solar probadas como función de la energía acumulada con un valor de ángulo de incidencia de 60°. La concentración de catalizador empleada es 0.5 g/L

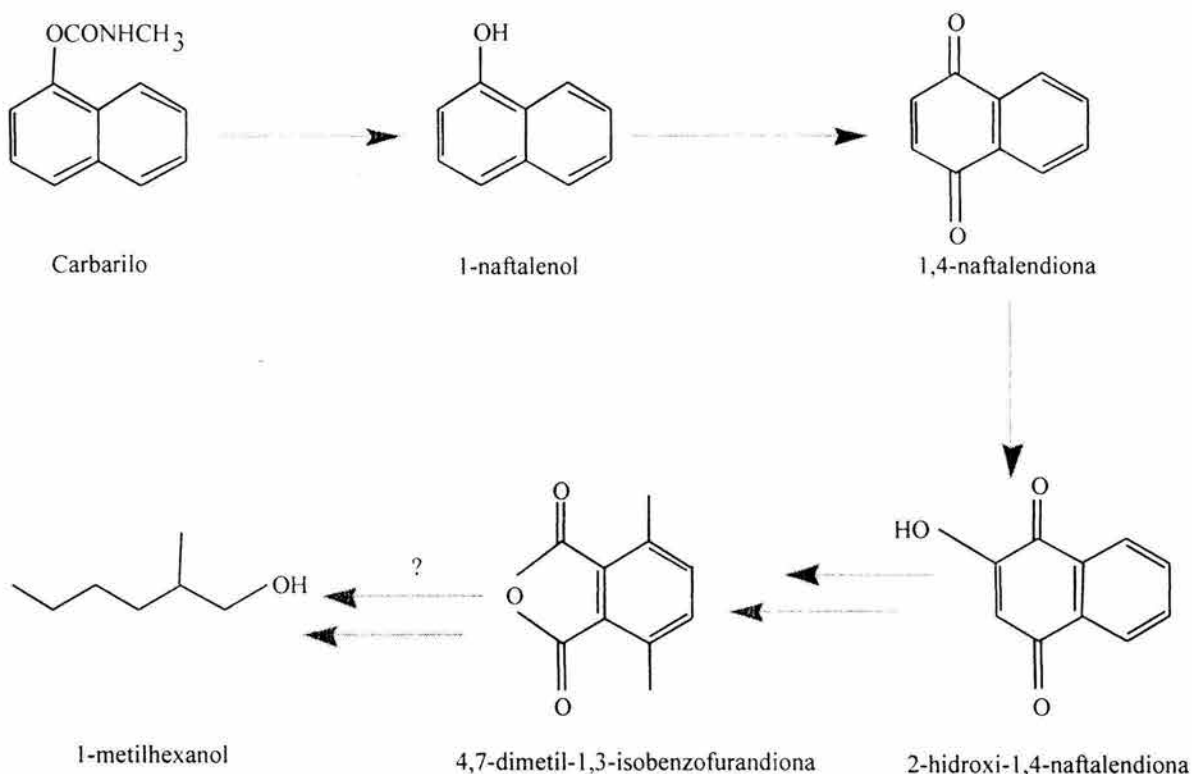
**Tabla 4.4** Productos de transformación identificados por GC/MS para la degradación fotocatalítica de carbarilo

Nombre	Tiempo de retención (min)	Peso molecular	Fragmentos principales, m/z (abundancia relativa)
1,4-naftalen-di-ona	12.0	158	50(21); 76(29); 104 (32); 130(27); 158 (100)
1-naftalen-ol	13.1	143	63(10); 72(6); 89(13); 115(83); 144(100)
2-hidroxi-1,4-naftalendiona	13.3	174	50(26); 63(13); 76(36); 89(36); 105(80); 146(33.3); 174(100)
4,7-dimetil-1,3-isobenzofurandiona	14.8	176	51(32.7); 63(8.2); 77(40.9); 91(37.7); 105(39.3); 115(9.8); 131(24.5); 147(100); 176(65.5)

Éste es un resultado interesante dado que sugiere la posibilidad de acoplamiento de la tecnología de fotocatalisis solar con otros procesos convencionales de tratamiento como degradación biológica, por ejemplo.

Los resultados de esta subsección, al igual que en la anterior, muestran que el CPC es el sistema óptico más eficiente en la degradación fotocatalítica del carbarilo, seguido por el CV, CT y, por último, CP. Igualmente se determinó que para el CPC, CV y CT, el ángulo de incidencia de la radiación no afecta el proceso fotocatalítico más que en el flujo radiativo captado por los sistemas ópticos.

**Fotocatálisis solar de aldrin.** Durante las primeras experimentaciones del proyecto, el modelo propuesto para realizar la aplicación de los resultados del estudio a la fotocatalisis de plaguicidas fue el plaguicida clorado aldrin (Bandala *et al.*, 2002). La oxidación fotocatalítica de este contaminante modelo se probó en algunos experimentos iniciales con algunas geometrías de colección solar. Los resultados obtenidos de las pruebas de fotocatalisis solar de aldrin son interesantes y se presentan en el Anexo A.



**Figura 4.15.** Estructuras de los derivados de reacción identificados y la posible ruta de formación de cada uno de ellos a partir del compuesto inicial

## Capítulo 5

### Comparación entre modelos teóricos y datos experimentales

#### 5.1 Estimación de la absorción de la radiación

Utilizando los datos descritos en la tabla 4.2 es posible realizar el cálculo de la cantidad de energía ( $F_{er}$ ) que llega hasta las paredes del fotorreactor para las diferentes geometrías de colección utilizando la ecuación 2.16. En este caso, el valor determinado será equivalente a la cantidad de energía, en einstein, que se distribuye en el perímetro interior del fotorreactor después de haber sido reflejada por la superficie reflectora del captador. La tabla 5.1 muestra los valores de  $F_{er}$  obtenidos empleando actinometría química. De la misma forma, esta tabla 5.1 muestra la diferencia porcentual de los valores del factor de eficiencia de cada una de las geometrías respecto al valor calculado para el CPC.

**Tabla 5.1.** Valores de  $F_{er}$  obtenidos mediante datos experimentales empleando actinometría química

Geometría óptica	$F_{er}$ (Einstein) $\times 10^7$ Cálculo actinométrico	Diferencia porcentual respecto al CPC (%)
CP	1.017	61
CPC	1.671	-
CV	1.079	65
CT	1.067	64

Como se observa, los valores obtenidos mediante actinometría para el CP, CT y CV son bastante parecidos entre sí. Es notoria la similitud de los valores determinados para estas geometrías los cuales se encuentran próximos a  $1.0 \times 10^7$  Einstein. Siendo el CP la geometría con el valor más bajo calculado ( $1.017 \times 10^7$  Einstein), este resultado podría ser debido a la restricción del CP de coleccionar únicamente la componente directa de la radiación solar con lo que disminuye la energía efectiva que es capaz de utilizar en el proceso fotocatalítico.

Resulta interesante notar que la cantidad de energía colectada por el CPC es la que se encontró con el mayor valor numérico de los cuatro calculados, seguido por el CV (65%) y, finalmente, por CT y CP (64 y 61%, respectivamente). Esta tendencia, igualmente, corresponde con el comportamiento observado en las pruebas de fotocatalisis de ácido oxálico y que se describen en la sección 4.2, donde se observó que la geometría del CPC es la que consigue los valores más altos de disminución de la concentración de oxálico para las mismas condiciones que el resto de los colectores, seguido del CV, CP y CT.

Es importante aclarar que, no obstante las condiciones experimentales probadas pueden ser o no las óptimas, éstas fueron elegidas con el fin de poder realizar un



estudio comparativo con la mayor cantidad de variables controladas. Los resultados obtenidos tendrán que ser referidos a las condiciones experimentales descritas y las conclusiones determinadas al final del estudio tendrán igualmente como marco de referencia las premisas mencionadas al inicio de esta sección.

Estudio comparativo entre los diferentes sistemas de captación. De acuerdo con lo descrito en la sección 2.3, es posible llevar a cabo la comparación entre dos diferentes geometrías de colección en función del total de la energía radiante que llega a la superficie del fotorreactor. La tabla 5.2 muestra los resultados de los cálculos realizados para los estudios de comparación. Se muestran los valores de  $F_{er}$  (einstein) calculados y los valores calculados de  $F_{abs}$  (einstein) obtenidos para cada concentración de catalizador utilizando la metodología descrita en la sección 2 (ecuaciones 2.25 a 2.27).

**Tabla 5.2** Valores de radiación entrante y absorbida en el fotorreactor de las geometrías ópticas probadas y a las diferentes concentraciones de catalizador presentes ( $c_p$ )

	CP (Eins <sub>UV</sub> )	CPC (Eins <sub>UV</sub> )	CV (Eins <sub>UV</sub> )	CT (Eins <sub>UV</sub> )
$F_{er}$	10,178,141	16,715,198	10,793,257	10,671,803
$F_{abs}$ ( $c_p=0.01$ g/L)	340,817	488,375	428,817	357,347
$F_{abs}$ ( $c_p=0.05$ g/L)	1,293,366	2,124,552	1,627,316	1,356,097
$F_{abs}$ ( $c_p=0.2$ g/L)	2,974,293	4,262,021	3,742,263	3,118,552
$F_{abs}$ ( $c_p=0.5$ g/L)	4,440,908	6,363,612	5,587,562	4,656,302
$F_{abs}$ ( $c_p=1$ g/L)	5,690,272	8,153,891	7,159,514	5,966,262

$C_p$  = concentración de catalizador en suspensión

Es importante notar la variación de los valores mostrados para la radiación absorbida en función de la concentración de catalizador. En estos, se observa el aumento del valor de la radiación absorbida en los intervalos de concentración baja (de 3.4 a  $29 \times 10^5$  Einstein para la variación de 0.01 a 0.2 g/L) y el comportamiento casi sin variación en los valores altos de concentración de catalizador (de 4.4 a  $5.6 \times 10^6$  Einstein para la variación de 0.5 a 1 g/L). Nuevamente, los resultados sugieren que el CPC es la geometría con la mayor cantidad tanto de energía absorbida ( $F_{abs}$ ) como energía en límite del fotorreactor ( $F_{er}$ ). Por ello, se realizará la comparación de las distintas geometrías usando al CPC como constante de comparación. La eficiencia de energía incidente (EEI) calculada para la comparación de las distintas geometrías ópticas analizadas de acuerdo con la ecuación 2.38 se muestra en la tabla 5.3.

De acuerdo con los valores calculados, después del CPC el colector de mayor eficiencia es el CV con el 80% de eficiencia respecto al primero, seguido del CT al cual se determinó un valor de eficiencia cercano al del CV (70% respecto al CPC) y por último, el CP con un valor de eficiencia de 60% con respecto al CPC. Estos resultados están de acuerdo con reportes previos en la literatura en los cuales se realizan comparaciones entre algunas geometrías ópticas de colección solar y en

los que se concluye, de acuerdo a su metodología de comparación, que el CPC es el de mayor eficiencia (Curcó *et al.*, 1996a,b; Giménez *et al.*, 1999; Malato *et al.*, 1997).

**Tabla 5.3** Valores de eficiencia de energía incidente (EEI) obtenidos

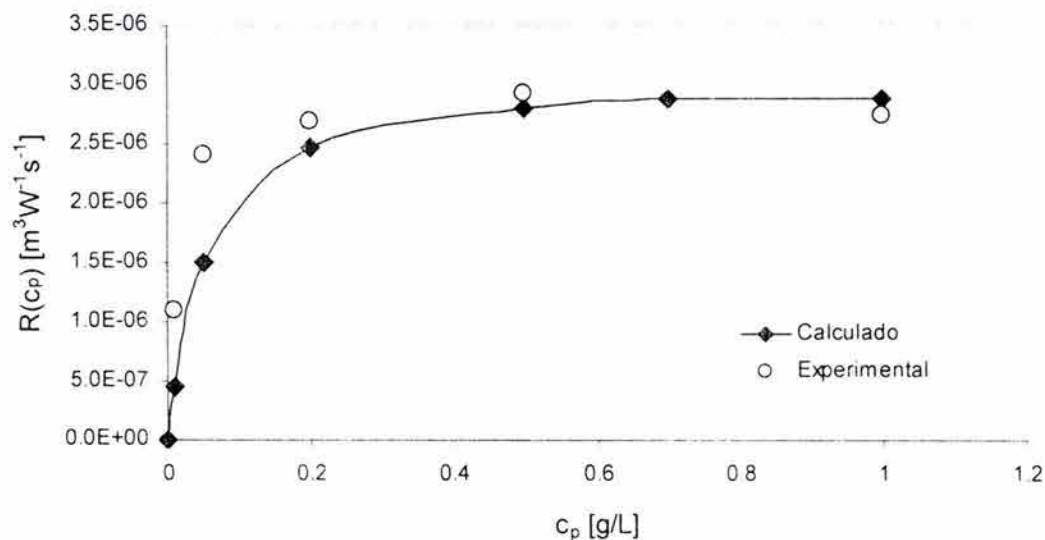
$EEI_{CPC/CPC}$	1.0
$EEI_{CP/CPC}$	0.6
$EEI_{CV/CPC}$	0.8
$EEI_{CT/CPC}$	0.7

Los resultados de esta subsección muestran que, al considerar el esparcimiento de la radiación UV generado por las partículas del catalizador ( $TiO_2$ ), los valores de eficiencia óptica determinados como Eficiencia de Energía Incidente (EEI) son diferentes a los calculados con el par actinométrico. Para el caso de la EEI, el CPC es el sistema óptico con la mayor eficiencia seguido del CV y CT (80 y 70% respecto al CPC, respectivamente) y por último el CP (60% respecto al CPC). Estos resultados concuerdan con los discutidos en el capítulo 4 para la degradación fotocatalítica tanto de ácido oxálico como de carbarilo.

## 5.2. Determinación de la velocidad del proceso fotocatalítico.

Una vez estimada la radiación absorbida por el par actinométrico en el fotorreactor de cada una de las geometrías ópticas probadas, es importante determinar la influencia de la presencia de las partículas del catalizador en el medio de reacción. Como se sabe, las partículas de catalizador en suspensión son capaces no sólo de absorber sino también de esparcir la radiación, por lo que no toda la radiación capaz de ser absorbida por el par actinométrico se encontrará disponible para ser utilizada en el proceso fotocatalítico. El cálculo de la fracción de radiación absorbible que se utiliza realmente para el proceso fotocatalítico por las partículas del catalizador se puede determinar por medio del procedimiento descrito en la sección 2.1 mediante la ecuación 2.27. Por medio de la aproximación  $P_1$  (secciones 2.1 y 2.4) es posible realizar la estimación de la velocidad del proceso considerando la cantidad de energía absorbida y esparcida por las partículas de catalizador (Arancibia *et al.*, 2002) utilizando las ecuaciones 2.45 y 2.46, de acuerdo con lo descrito en la sección 2.4. Como se muestra en esta sección, el cálculo de la velocidad del proceso puede llevarse a cabo a partir de datos experimentales así como del cálculo matemático utilizando constantes físicas. Los resultados que se muestran a continuación provienen de la validación experimental del modelo matemático propuesto para el cálculo de la fracción de radiación absorbida por las partículas del catalizador para cada una de las geometrías ópticas probadas.

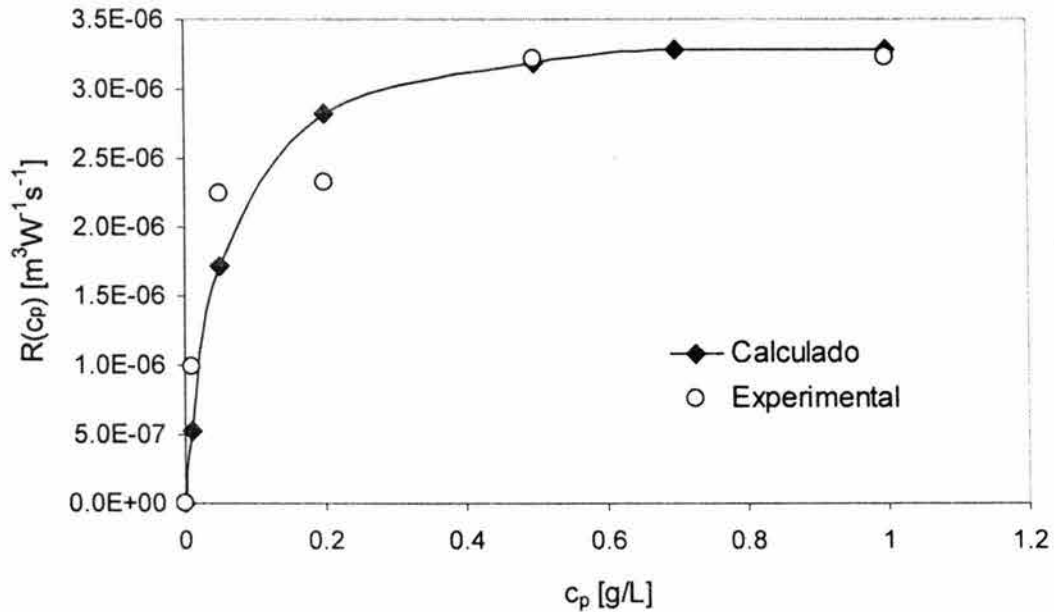
La figura 5.1 muestra los valores teóricos y experimentales de la constante de velocidad  $[R(c_p)]$  en función de la concentración de partículas de catalizador ( $c_p$ ) para el CP, así como los valores de los parámetros de ajuste  $n$  y  $k$ . Como se observa, los valores calculados describen la tendencia de los valores determinados experimentalmente (diferencia porcentual promedio = 22%). Se nota un aumento en los valores de  $R(c_p)$  para valores pequeños de concentración de catalizador con una especie de tendencia a estabilizarse conforme se incrementa el valor de la concentración de este último. Estos resultados son similares a los reportados previamente por Arancibia *et al.*, (2002b), donde se determinó un aumento sustancial para concentraciones bajas de catalizador e igualmente se determinó una tendencia a valores casi constantes de  $R(c_p)$  para concentraciones altas de  $\text{TiO}_2$  (superiores a 0.2 g/L). En este caso, al igual que en el reporte de Arancibia *et al.*, se observa una descripción razonable de los datos experimentales por parte de la aproximación matemática propuesta.



**Figura 5.1** Valores teóricos y experimentales de la constante de velocidad de proceso,  $R(c_p)$ , en función de la concentración de partículas de catalizador ( $c_p$ ) en el CP con  $k = 0.14$  y  $n = 1$

En la figura 5.2 se muestran los valores calculados de los resultados experimentales y teóricos para  $R(c_p)$  en el CV. Como se observa, en el caso del CV, el ajuste de los valores calculados con los datos experimentales con los del modelo teórico es similar al caso del CP (diferencia porcentual promedio = 18%). La tendencia observada en los datos es la misma que se describió para el caso anterior. La tendencia mostrada por los resultados discutidos hasta ahora coincide con el comportamiento de saturación descrito por Arancibia *et al.* (2002b) y que fue observado para concentraciones altas de catalizador para el cálculo de la fracción de radiación absorbida mediante la aproximación  $P_1$ .



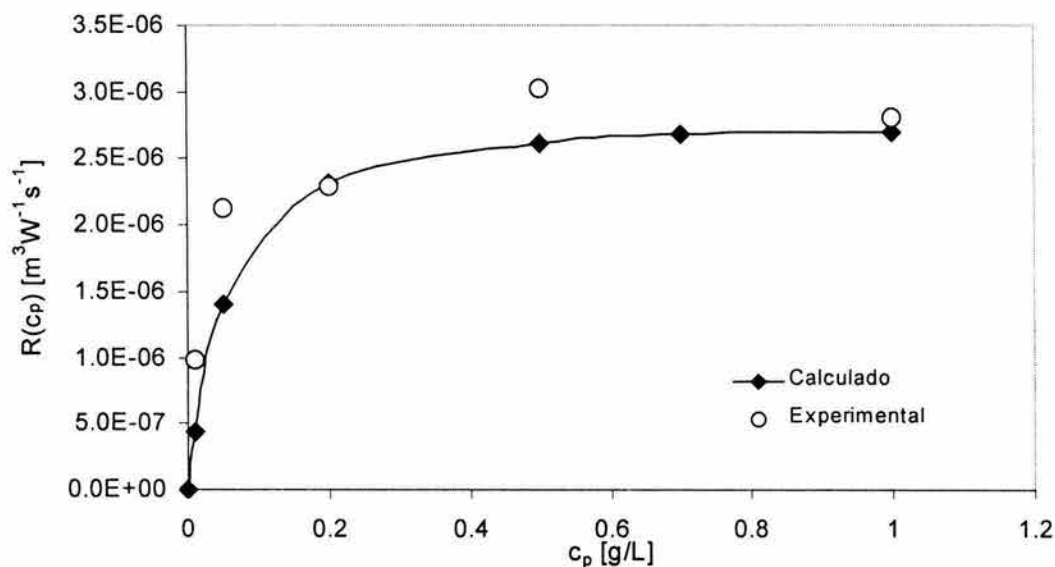


**Figura 5.2** Valores calculados de los resultados experimentales y teóricos para  $R(c_p)$  en función de la concentración de catalizador ( $c_p$ ) en el CV,  $k = 0.8$  y  $n = 1$

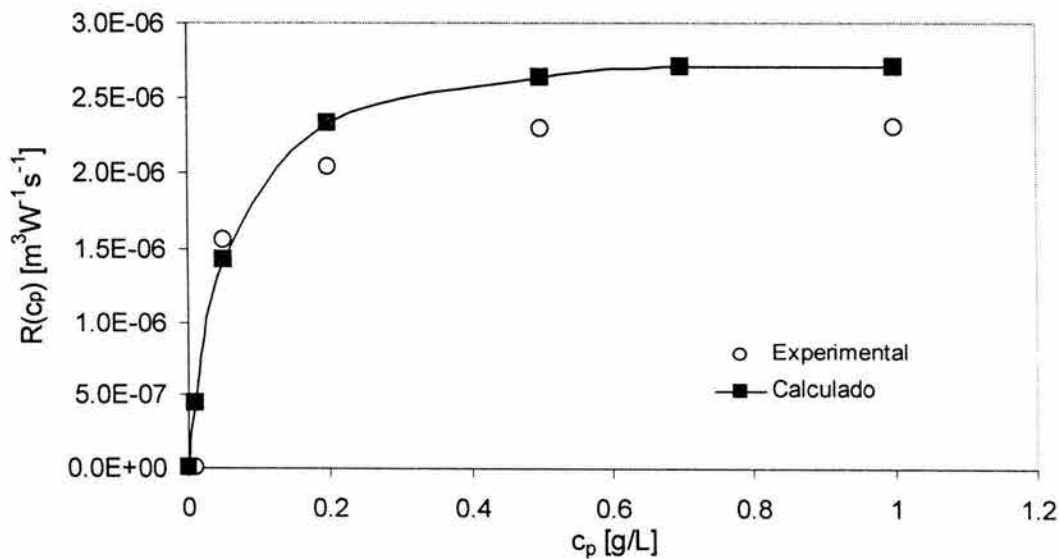
De acuerdo con estos autores, concentraciones por arriba de 1 g/L generan sombreado de las partículas de catalizador hacia el centro del fotorreactor haciendo de esta manera que la velocidad del proceso fotocatalítico no se incremente más a pesar de que el valor de la concentración de catalizador se aumente. La predicción del modelo también se ajusta con los resultados de los experimentos fotocatalíticos realizados, donde se observó que, mientras que para concentraciones bajas de catalizador el aumento del valor de la concentración generó un sensible aumento en la velocidad del proceso de fotocatalisis, el incremento de 0.5 a 1 g/L de catalizador ya no generó un aumento detectable de la velocidad del proceso.

La tendencia descrita se repite nuevamente con el CPC y el CT de acuerdo con lo mostrado en las figuras 5.3 y 5.4, aunque la desviación es mayor.

Como se observa, para el caso del CT, el ajuste de los datos experimentales y calculados es igualmente razonable (diferencia porcentual promedio = 13%). En el resto de las geometrías, los datos experimentales mostraron incremento mayor de



**Figura 5.3** Valores calculados de los resultados experimentales y teóricos para  $R(c_p)$  en función de la concentración de catalizador ( $c_p$ ) en el CPC,  $k = 0.75$  y  $n = 1$



**Figura 5.4** Valores calculados de los resultados experimentales y teóricos para  $R(c_p)$  en función de la concentración de catalizador ( $c_p$ ) en el CT,  $k = 1$  y  $n = 1$

los valores de  $R(c_p)$  hacia valores bajos de carga de catalizador mientras que en este caso, ambos, los valores teóricos y los experimentales crecen a un ritmo similar. Este comportamiento podría ser debido a la menor eficiencia de colección que presentó el CT. Igualmente, esta diferencia entre los valores calculados y experimentales se puede deber a que el cálculo teórico no consideró las diferencias entre la distribución de flujo radiativo en el fotorreactor y el flujo radiativo ideal considerado en la aproximación matemática empleada.

Como se observa, el modelo matemático utilizado describe los resultados experimentales con una diferencia porcentual promedio máxima de 18%. De acuerdo a lo que se mencionó antes, una aplicación inmediata de los valores de la constante de velocidad del proceso en la comparación de las diferentes geometrías de captación es el cálculo de la eficiencia de reacción. A continuación se muestran los resultados de la comparación de los distintos sistemas ópticos en función de este parámetro.

Comparación de los sistemas ópticos en función de la eficiencia de reacción.

El cálculo de la eficiencia de reacción (ER) para las diferentes geometrías ópticas probadas, se realizó de acuerdo con lo descrito en la sección 2.3 (ecuación 2.39). Los valores de la constante de proporcionalidad empleados para su estimación fueron los mismos que se calcularon para  $R(c_p)$  en la sección anterior y que se muestran en la tabla 5.4.

**Tabla 5.4.** Valores de  $\langle R(c_p) \rangle$ ,  $k$  y  $n$  determinados para cada geometría óptica estudiada de acuerdo con la metodología descrita en la sección 2.3

Geometría óptica	$\langle R(c_p) \rangle$	$\langle R(c_p) \rangle$	$\langle R(c_p) \rangle$	$\langle R(c_p) \rangle$	$\langle R(c_p) \rangle$
	$c_p = 0.01$	$c_p = 0.05$	$c_p = 0.2$	$c_p = 0.5$	$c_p = 1.0$
CP ( $k=0.14, n=1$ )	$4.30 \times 10^{-7}$	$1.40 \times 10^{-6}$	$2.31 \times 10^{-6}$	$2.61 \times 10^{-6}$	$2.69 \times 10^{-6}$
CV ( $k=0.8, n=1$ )	$4.59 \times 10^{-7}$	$1.50 \times 10^{-6}$	$2.47 \times 10^{-6}$	$2.79 \times 10^{-6}$	$2.87 \times 10^{-6}$
CPC ( $k=0.75, n=1$ )	$5.26 \times 10^{-7}$	$1.72 \times 10^{-6}$	$2.82 \times 10^{-6}$	$3.19 \times 10^{-6}$	$3.29 \times 10^{-6}$
CT ( $k=1, n=1$ )	$4.33 \times 10^{-7}$	$1.42 \times 10^{-6}$	$2.33 \times 10^{-6}$	$2.63 \times 10^{-6}$	$2.71 \times 10^{-6}$

Para el cálculo de este parámetro, las distintas geometrías de captación fueron comparados con respecto del CPC con el fin de poder comparar los resultados de la eficiencia de energía incidente descritos en la tabla 5.3. La tabla 5.5 muestra los valores de ER en comparación con el CPC en función de la concentración de catalizador.



**Tabla 5.5** Valores de eficiencia relativa de reacción (ER) para ácido oxálico

	$ER_{Cp = 0.01 \text{ g/L}}$	$ER_{Cp = 0.05 \text{ g/L}}$	$ER_{Cp = 0.2 \text{ g/L}}$	$ER_{Cp = 0.5 \text{ g/L}}$	$ER_{Cp = 1 \text{ g/L}}$
CPC/CPC	1.00	1.00	1.0	1.00	1.00
CP/CPC	0.81	0.81	0.81	0.81	0.81
CV/CPC	0.87	0.87	0.87	0.87	0.87
CT/CPC	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82

$C_p$ = concentración del catalizador

Como se observa, los valores de ER calculados que se muestran en la tabla 5.5 concuerdan con los resultados experimentales descritos en el capítulo 4. Se observa que el CPC es la geometría con la mayor eficiencia de reacción, seguido por el CV (87% respecto al CPC), CT (82% respecto al CPC) y, finalmente, CP(81% del valor del CPC). Igualmente, estos resultados están de acuerdo con los mostrados para la EEI en la tabla 5.3 donde se mostró el valor más alto de EEI para el CPC seguido del CV (80%), CT (70% del valor del CPC) y Cp (60% del valor del CPC).

Es interesante también notar que los valores calculados de ER son independientes de la concentración de catalizador (ver tabla 5.5) no obstante que este último parámetro tiene un importante efecto sobre la velocidad de proceso, como se mostró en la tabla 5.4.

Como se observa, tanto la EEI como la ER son parámetros adecuados para ser utilizados en la comparación entre las diferentes geometrías de captación solar. Los resultados de la utilización de estas dos figuras son consistentes y permiten identificar al sistema óptico más eficiente. A diferencia del uso del valor de eficiencia calculado actinométricamente, estos dos parámetros de comparación incluyen la estimación de la radiación absorbida y esparcida por las partículas de catalizador así como la componente de la radiación solar (directa y/o difusa) que cada geometría óptica es capaz de captar.

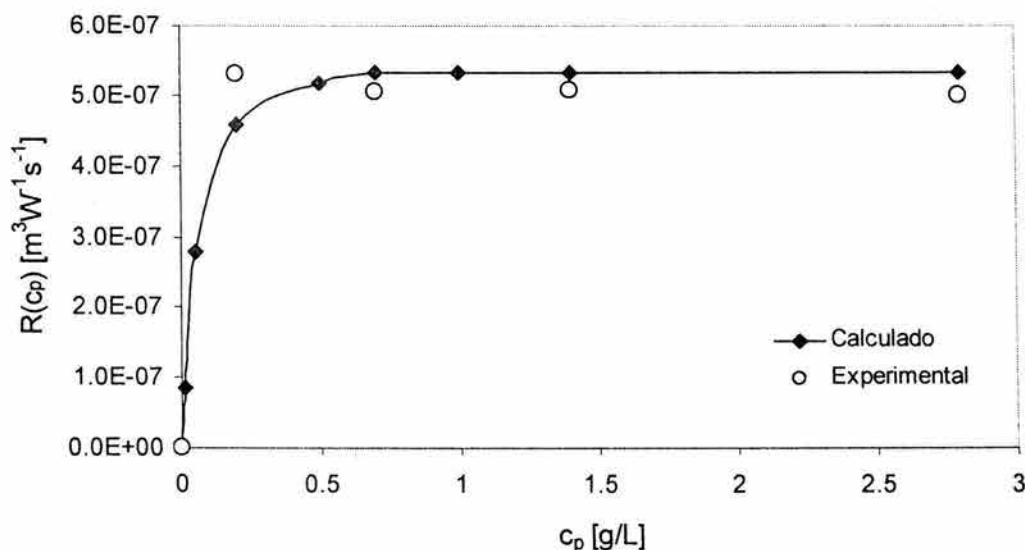
Los resultados de la comparación utilizando como contaminante modelo una molécula de gran simplicidad estructural como el ácido oxálico ha sido satisfactorio, sin embargo para fines prácticos resulta interesante la aplicación del modelo descrito para el estudio comparativo entre sistemas ópticos pero empleando un contaminante modelo de mayor complejidad estructural. A continuación se muestran los resultados de la aplicación del modelo en la degradación fotocatalítica del plaguicida carbarilo.

### 5.3 Estudio comparativo aplicado a la degradación de plaguicidas

La aplicación del cálculo de la radiación absorbida para la estimación de la constante de velocidad en la degradación del plaguicida generó también resultados interesantes. La figura 5.5 muestra el ajuste de los datos calculados de los resultados experimentales respecto a los determinados del modelo teórico para

la degradación de carbarilo en el CPC. Como se observa, los datos calculados de la aproximación matemática describen la tendencia de los datos calculados de los resultados experimentales (diferencia porcentual promedio 7%).

Los resultados experimentales mostrados en la figura 5.5 corresponden a las corridas experimentales preliminares descritas en la sección 4.3. Para este caso, el ámbito de concentraciones de catalizador empleado fue mayor que el utilizado en los experimentos de degradación de ácido oxálico, por lo que en la figura 5.5 se muestra el comportamiento de los valores calculados de  $R(c_p)$  para ese intervalo de concentraciones de  $TiO_2$ .



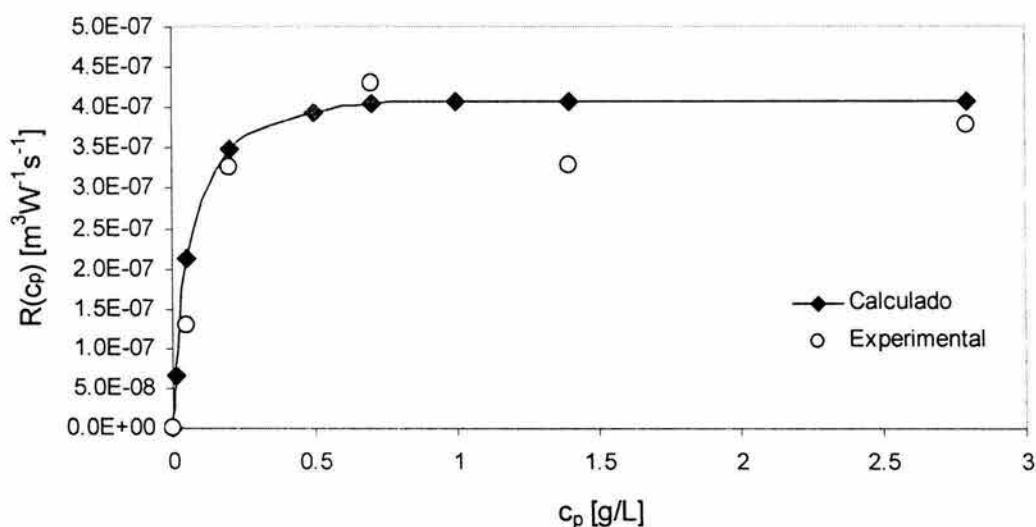
**Figura 5.5** Ajuste de los datos calculados para obtener la constante de velocidad del proceso  $R(c_p)$  de los resultados experimentales respecto a los determinados del modelo teórico para la degradación de carbarilo en el CPC,  $k = 0.59$  y  $n=1$

De acuerdo con los cálculos teóricos, el valor de la velocidad del proceso para el caso de estos experimentos continúa aumentando hasta valores de concentración de catalizador de alrededor de  $0.7$  g/L. Sin embargo, la tendencia general de estos datos experimentales son similares a los reportados en un trabajo anterior de este mismo grupo (Arancibia *et al.*, 2002b) en los cuales la tendencia parece ajustar mejor considerando una cinética de orden diferente de uno. En este caso, al igual que en los resultados descritos por estos autores, se observa un máximo para concentraciones bajas de catalizador y después un comportamiento asintótico característico.

La figura 5.6 muestra la comparación entre los datos calculados de  $R(c_p)$  a partir de resultados experimentales y su ajuste utilizando la aproximación teórica propuesta para el CP. Al igual que en los resultados descritos en la sección 5.2 para el ácido oxálico, la comparación de ambas series de datos resulta razonable,

el valor de la diferencia porcentual promedio es de 21%. El comportamiento es similar al observado antes en el caso del oxálico. Al igual que en el caso del CPC, se observa una tendencia lineal para concentraciones intermedias de catalizador y al final, para concentraciones altas de catalizador, un comportamiento asintótico. Este comportamiento predicho por el modelo teórico se verifica con los datos experimentales obtenidos.

La tabla 5.6 muestra los valores de  $\langle R_{c_p} \rangle$ ,  $k$  y  $n$  obtenidos en la aplicación del modelo matemático propuesto para determinar la velocidad de proceso para la aplicación a la fotocátalisis de carbarilo. Los valores obtenidos son, de manera general, casi un orden de magnitud menores que los determinados para el ácido oxálico y que se describen en la sección anterior. Esta diferencia podría ser debida a que estos son resultados de experimentos preliminares en los cuales no se verificó que se trabajara bajo condiciones controladas, tal como se describió en la sección 4.2.



**Figura 5.6** Ajuste de los datos calculados para obtener la constante de velocidad del proceso  $R(c_p)$  de los resultados experimentales respecto a los determinados del modelo teórico para la degradación de carbarilo en el CP,  $k = 0.45$  y  $n = 1$

Los resultados del cálculo de la eficiencia de reacción (ER) entre los captadores mostrados de acuerdo con la metodología descrita en la sección 2.3 se muestran en la tabla 5.7.

**Tabla 5.6.** Valores de  $\langle R(c_p) \rangle$ ,  $k$  y  $n$  determinados para las dos geometrías ópticas estudiada de acuerdo con la metodología descrita en la sección 2.3

Geometría óptica	$\langle R(c_p) \rangle$	$\langle R(c_p) \rangle$	$\langle R(c_p) \rangle$	$\langle R(c_p) \rangle$	$\langle R(c_p) \rangle$
	$c_p = 0.05$	$c_p = 0.2$	$c_p = 0.7$	$c_p = 1.4$	$c_p = 2.8$
CP ( $k=0.45, n=1$ )	$2.2 \times 10^{-7}$	$3.49 \times 10^{-7}$	$4.06 \times 10^{-7}$	$4.07 \times 10^{-7}$	$4.07 \times 10^{-7}$
CPC ( $k=0.59, n=1$ )	$2.78 \times 10^{-7}$	$4.58 \times 10^{-7}$	$5.32 \times 10^{-7}$	$5.07 \times 10^{-7}$	$5.07 \times 10^{-7}$

Como se observa en la tabla 5.7, los valores de la ER determinados son alrededor de un orden de magnitud más bajos que los mostrados en la tabla 5.5 para la degradación fotocatalítica del ácido oxálico. Esta disminución en la eficiencia de reacción puede deberse a factores intrínsecos de la estructura molecular de los diferentes compuestos empleados, como por ejemplo la capacidad de absorción de radiación de cada compuesto en particular, o bien, a otros asociados con la operación de los sistemas experimentales. En el primer caso, la diferencia de estructura química entre el ácido oxálico y el carbarilo es notoria. Para el caso del carbarilo, se observó su capacidad de absorción de radiación UV (Segovia, 2004), con lo cual es posible considerar un efecto de competencia entre las moléculas del modelo y las partículas de catalizador por la radiación UV presente en el fotorreactor. En el segundo caso, la manipulación del caudal para asegurar la equivalencia de flujo másico en los fotorreactores puede causar efectos sobre, por ejemplo, la formación de cúmulos de partículas de catalizador, que tiene influencia directa sobre la eficiencia del proceso.

Al igual que en los resultados de la tabla 5.5, el valor de la ER resultó ser independiente de la concentración de catalizador y muestra al CPC como el sistema de mayor eficiencia de reacción en la fotocatalisis del carbarilo y al CP a continuación (ER = 76% del valor del CPC) como se muestra en la tabla 5.7.

**Tabla 5.7** Valores de eficiencia relativa de reacción (ER) para carbarilo

	$ER_{c_p = 0.05 \text{ g/L}}$	$ER_{c_p = 0.2 \text{ g/L}}$	$ER_{c_p = 0.7 \text{ g/L}}$	$ER_{c_p = 1.4 \text{ g/L}}$	$ER_{c_p = 2.8 \text{ g/L}}$
CPC/CPC	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
CP/CPC	0.76	0.76	0.76	0.76	0.76

## Capítulo 6

### Conclusiones

1. Se realizó la caracterización de los diferentes concentradores basándose en la radiación absorbida por un sistema actinométrico. Los resultados mostraron que la eficiencia calculada para los captadores de canal parabólico, parabólico compuesto y captador V es aproximadamente del mismo orden de magnitud. El CP mostró que, a las condiciones experimentales empleadas para los experimentos actinométricos, es capaz de captar energía con mayor eficiencia (23% superior) respecto a los otros sistemas. No obstante, este último resultado es para un intervalo de longitudes de onda mayor al de la radiación UV, cuando sólo se considera éste último (por ejemplo para el caso del proceso fotocatalítico) la incapacidad del CP para captar radiación global se convierte en su principal debilidad.
2. Se encontró que el cambio en el ángulo de incidencia de la radiación sobre la superficie de las geometrías de captación probadas generó una variación en la eficiencia de captación determinada a partir de las pruebas actinométricas. Se observó una disminución hasta del 15% en el mejor de los casos, del factor de eficiencia calculado. La mayor variación fue la observada en el CP el cual, una vez que el ángulo de incidencia es diferente de  $0^\circ$ , no es capaz de captar energía solar. A pesar de este cambio en los valores de eficiencia, se observó que la variación en el ángulo de incidencia no generó variación en la tendencia general del comportamiento de la cinética de los procesos fotocatalíticos en ninguno de los colectores sin concentración.
3. Los resultados de la comparación de la eficiencia de los diferentes sistemas ópticos probados para el proceso fotocatalítico sugieren que, para las condiciones de operación a las que se realizaron los experimentos de este trabajo, el valor más alto de eficiencia en el proceso fotocatalítico fue para el CPC, seguido del CV, el CT y, finalmente, el CP. Los resultados observados para la degradación de ácido oxálico mostraron una tendencia similar para las cuatro geometrías. El valor más bajo fue determinado para el CT, mientras que el valor más alto fue para el CPC, el valor de degradación estimado para el CV es cercano al del CPC mientras que el CP muestra una tendencia comparable con estos dos últimos.
4. Las tendencias de los datos de concentración de ácido oxálico, durante los experimentos de degradación fotocatalítica con diferentes ángulos de incidencia, fueron iguales en las tres geometrías sometidas a esta prueba (CPC, CV, CT), siendo la energía acumulada la única variable que presentó una disminución de su valor con el consecuente impacto sobre el valor final de la concentración del modelo.
5. Respecto a la degradación de los plaguicidas, carbarilo y aldrín, fue posible llevar a cabo la degradación fotocatalítica de los contaminantes probados



consiguiendo porcentajes de remoción superiores al 90%. Fue posible la identificación de algunos de los compuestos intermediarios del proceso así como la disminución de la toxicidad generada por los mismos.

6. El empleo de los dos parámetros de comparación propuestos, la eficiencia de energía y de reacción (EEI y ER, respectivamente) demostró que es posible generar un sistema robusto y de gran utilidad en la comparación entre los sistemas experimentales.
7. El modelo matemático utilizado (aproximación  $P_1$ ) para la estimación de la radiación absorbida, fue validado experimentalmente mostrando ser un sistema adecuado para el cálculo de magnitudes cinéticas básicas para la caracterización y escalamiento del sistema como la radiación absorbida, la fracción de energía esparcida y la velocidad del proceso.
8. La metodología desarrollada durante el presente proyecto de investigación es un importante modelo de comparación entre diferentes sistemas experimentales que podrá ser utilizado como fundamento para determinar la influencia de los parámetros involucrados en el proceso fotocatalítico.

### Perspectivas

Se sugiere que para estudios posteriores se continúe la realización de pruebas de comparación utilizando contaminantes modelo de estructura química diferente con el fin de validar el método de comparación con sistemas químicamente diferentes así como corroborar la influencia que tienen características intrínsecas, como la absorción de radiación UV, en la eficiencia del proceso fotocatalítico.

Probar la aplicabilidad del modelo propuesto para la estimación de la radiación absorbida en geometrías ópticas de captación solar diferentes a las estudiadas en este trabajo y que tengan aplicación potencial en el proceso fotocatalítico es un tópico interesante que se propone estudiar en el futuro.

Es importante continuar la caracterización del sistema de captación V el cual, hasta el momento, no había sido aplicado en fotocatalisis y que ha demostrado tener potencial para este tipo de utilización, como lo demuestran los resultados de este trabajo.

El uso de los valores determinados para la velocidad del proceso en el escalamiento del mismo es una tarea que sería también interesante llevar a cabo en investigaciones futuras.



El modelo de comparación propuesto y desarrollado en este trabajo de tesis doctoral permitió la determinación de las características de cada una de las geometrías probadas bajo condiciones experimentales controladas. La realización de estudios de comparación donde alguna o algunas de las variables controlables sea utilizada como independientes podrá permitir la generación de información sobre el comportamiento de estos sistemas ópticos en condiciones más cercanas a la realidad. Ésta es una tarea interesante para ser realizada en el futuro.

**APÉNDICE A**  
**DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE ALDRÍN**

## Solar photocatalytic degradation of Aldrin

Erick R. Bandala<sup>a,\*</sup>, Silvia Gelover<sup>a</sup>, Maria Teresa Leal<sup>a</sup>,  
Camilo Arancibia-Bulnes<sup>b</sup>, Antonio Jimenez<sup>b</sup>, Claudio A. Estrada<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, Paseo Cuauhnahuac 8532, Jiutepec, Morelos 62550, Mexico

<sup>b</sup> Centro de Investigación en Energía—UNAM, Privada Xochicalco S.N. A.P. 34, Temixco, Morelos 62580, Mexico

### Abstract

Photocatalytic degradation of the pesticide Aldrin dissolved in water was carried out, in one case, using concentrated solar radiation and, in another case, using non-concentrated solar radiation. In these experiments, the effects of catalyst concentration, oxidant agent concentration, and solar irradiation were tested. In experiments without irradiation, strong adsorption of the pesticide over titanium dioxide was observed in the first few minutes of contact in the presence of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>). These results can be explained by means of Coulombic interactions between the catalyst surface and the pesticide molecules. During the photodegradation process, results show a residual degradation (photolysis) in both the cases, when no catalyst was added. In the case of the non-concentrated solar system, the achieved results suggest that the use of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> increased the degradation rate. For concentrated sunlight, an increase of the Aldrin concentration was observed during the first few minutes of irradiation. This can be explained as a desorption process that is triggered by a change in surface charge of the catalyst in the presence of hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) during irradiation. When photocatalysis was performed with TiO<sub>2</sub> alone, no Aldrin was detected in the water solutions throughout the entire experiment. This result was unexpected; however, it might be explained by the adsorption of the pesticide on the catalyst surface and by the absence of the oxidant's effect. Three transformation products (TPs) of the degradation process were identified: dieldrin, chlordene and 12-hydroxy-dieldrin. The results presented here are in agreement with previously reported results for photocatalytic degradation of other chlorinated pesticides using lamps as radiation sources.

© 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Photocatalysis; Photocatalytic oxidation; Pesticide treatment; Aldrin photodegradation; Solar photocatalysis

### 1. Introduction

There has been a steady increase in the production and use of chemicals for agricultural activities in the past decades. This trend has generated an increase in public awareness of the effects of these compounds on the earth and in water ecosystems. Due to their chemical characteristics, pesticides, in general, are a type of pollutant that demonstrate variable persistence to photochemical, chemical, and biochemical degra-

ation. The environmental lifetime of some of these pesticides tends to be long [1]. The application of synthetic pesticides to control weeds, insect pests, and fungal diseases has been routine in agriculture for the past century [2]. It has been shown that residues of these synthetic pesticides are the cause of many adverse health effects. Moreover, several kinds of pesticides have been used in many indiscriminate and haphazard ways in the past [3].

The United Nations has reported that from the total amount of pesticides used in agriculture, less than 1% actually contacts the crops. The rest ends up in the soil or in the air, but mostly, in the water. The lack of these

\* Corresponding author. Tel./fax: +52-73-194-281.  
E-mail address: ebandala@tlaloc.imta.mx (E.R. Bandala).

pollutants' biodegradability, along with their continuous accumulated use, is a considerable problem and a critical issue with potentially detrimental and unpredictable consequences for the future. Despite the undesirable characteristics of pesticides, the global sale of these products increases each year, and predominantly in developing countries, which contribute to more than 70% of the total pesticide consumption. Included among these developing countries, Mexico has its own environmental problems regarding the presence of pesticides in its water bodies and in its underground water as well. Although the pesticide production has decreased in this country, a sizeable amount of 6000 t from just four pesticides alone was produced in 1999. Furthermore, the apparent pesticide consumption during the same year exceeded 6700 t [4]. In total, the volume of all pesticides used in Mexico, only for agricultural use, has raised from 16,400 t in 1995 to 23,300 t in 1999 [5], an increase in consumption of 36% in just 4 years.

The widespread presence of these organic chemicals in water has motivated interest to find alternative environmental-friendly solutions for the treatment and/or removal of their residues. Many technologies for pesticide removal have been studied and reported. These include adsorption, filters, biological treatment, and advanced oxidation processes (AOPs). Nevertheless, tertiary treatment of drinking water as done in treatment plants, such as inverse osmosis or adsorption with activated carbon, seems not to be efficient and effective enough for the removal of these highly persistent pollutants. In the last few years, solar photodegradation processes have been proven to be an excellent alternative for pesticide degradation in the field of AOP. This technology degrades the pesticides in polluted water; however, the efficiency of the process is heavily dependent on the chemical nature of the pesticides being treated [6].

Aldrin belongs to the organochloride pesticide group. Although it is included in the list of restricted pesticides in Mexico, it is one of the most widely occurring pesticides in surface water in this country. Photocatalysis of other pesticides from this same family have already been investigated [6,7–9]. Nevertheless, to the best of our knowledge, no studies concerning the solar photocatalytic degradation of Aldrin have yet been published [15]. Due to the environmental importance, as well as the extensive

presence of Aldrin in surface and underground water, the proposal of new alternatives for the removal of this xenobiotic is an important issue that calls for extensive investigation and needs to be solved. The purpose of this work is to demonstrate the application of concentrated and non-concentrated solar radiation on the photocatalytic degradation of Aldrin in water.

## 2. Experimental method

### 2.1. Materials and reagents

Chemicals used in this work, such as the catalyst titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) (>99% anatase, particle size 180 Å, specific surface area 23 m<sup>2</sup>/g) and hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) (30%, stabilized), were obtained from Aldrich and Baker, respectively, as reactive grade products. Aldrin (95% purity) was obtained from Chem Service. Methylene chloride, hexane, and acetone of Burdick and Jackson pesticide grade were used as received.

### 2.2. Procedure

#### 2.2.1. Adsorption over $\text{TiO}_2$

Adsorption tests were performed using a Philips and Bird 7790-400 test apparatus. Synthetic samples were prepared adding 2.5 mg of Aldrin to 500 ml of water in flasks protected from light. Different quantities of  $\text{TiO}_2$  were added to each flask: 0.0, 0.5, 1.0, 2.0, and 3.0 g/l. The suspensions were mixed at 100 rpm over a 48 h period. The experiments were run with monitoring of the Aldrin concentration at the intervals of 0, 1, 3, 5, 24 and 48 h.

#### 2.2.2. Irradiation experiments

Experiments were carried out using two different solar collectors. First, a parabolic trough solar concentrator (PC), able to concentrate radiation to a level of 41 suns, as described by Jiménez et al. [10]. Secondly, a tubular flat plate collector (FPC) for the non-concentrated sunlight experiments. See Fig. 1 for schematic diagrams of these devices. The FPC was tilted 18° (equal to local latitude), and a set of six Pyrex tubes was affixed to the plate. Each tube was 5.0 cm inner diameter, 0.45 m in length, with a UV transmissivity of 85%.

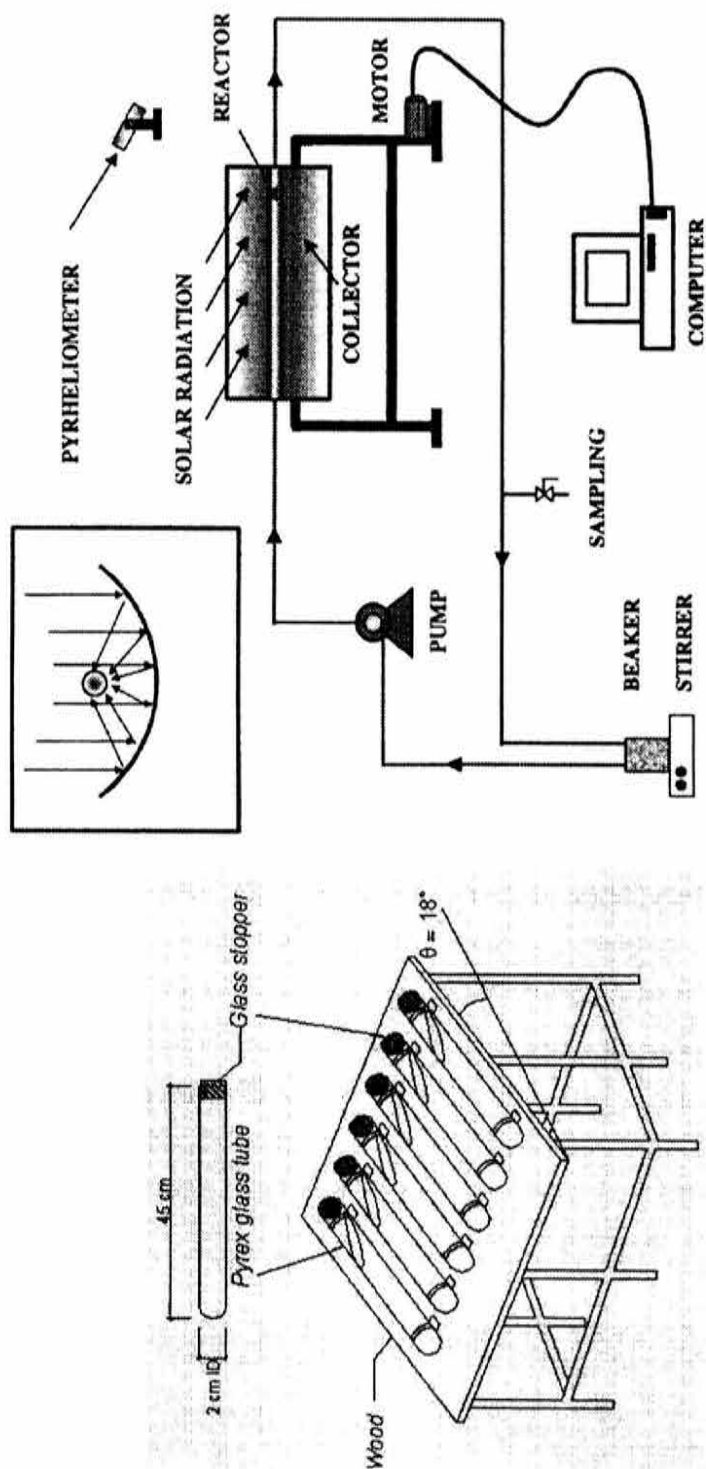


Fig. 1. Schematic representation of the FPC and the PC used in this work.

Table 1  
Experimental conditions (FPC)

Experimental run	Aldrin (mg/l)	TiO <sub>2</sub> (g/l)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)
E1	5	–	–
E2	5	0.2	–
E3	5	0.2	3.00
E4	5	0.2	6.00

When using the PC system, the working suspension was prepared as follows: 2.5 l of water was spiked with Aldrin [ $C_0 = 5$  mg/l, determined by GC–ECD (electron capture detector) analysis], additionally, 2.0 g/l of TiO<sub>2</sub> was added. For some of the experiments 3 g/l of hydrogen peroxide were added. The mixture was kept in the dark for 48 h prior to irradiation, and then circulated through the PC system. The suspension was allowed to be in contact with air during irradiation.

For the FPC system, the experimental conditions are summarized in Table 1. Each mixture was homogenized in the dark for 5 min. Each tube was covered with a glass stopper in order to prevent contamination and extensive evaporation of the sample. The tubes were then exposed to sunlight. During irradiation they were stirred every 60 min to reduce TiO<sub>2</sub> deposition. All the experiments were performed two times.

### 2.3. Sample handling

Samples were taken every 4 h, in the case of the FPC setup, and every 30 min or less, in the case of the PC experiments. Once taken, samples were immediately filtered using a 0.22  $\mu$ m Millipore membrane to separate the catalyst. Then the samples were analyzed for Aldrin concentration after performing a liquid–liquid extraction using methylene chloride. Extracts were concentrated under reduced pressure at a temperature below 45 °C in a rotatory evaporator. These concentrates were filled to a level of 1.0 ml by a gentle nitrogen flow. The solution was then injected in a gas chromatograph Hewlett-Packard 5890 series II, which was coupled to an ECD. A 30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.33  $\mu$ m capillary RTX-5 column was employed. Additionally, any catalyst remaining after filtration was extracted with methylene chloride. Then, that extract was concentrated and analyzed for the presence of Aldrin using the same conditions as described above in order to complete the mass balance of the system.

During the Aldrin analysis, quality-control assurance was performed by means of spiked and surrogate samples. The surrogate used was 4,4-dichlorobiphenyl, as required by the USEPA method 8081B. The quality-control criteria adopted for the acceptance of the experimental results were those recommended in the USEPA standard method mentioned above.

The identification of transformation products (TPs) from the final effluent was carried out by means of gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS). A Hewlett-Packard 5890 series II gas chromatograph was used coupled with a quadrupole mass spectrometer, Hewlett-Packard 5971 series. A 30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.33  $\mu$ m capillary ultra 2 column was employed. The sample injection was carried out with a 3 min solvent delay. The MS analysis was carried out with ionization by electron impact (70 eV), and the spectra were recorded within the interval of 40–600 amu. Identification of the products was done with the aid of the Wiley (275,000 spectra) and the NIST (130,000 spectra) database library.

### 2.4. Evaluation of solar radiation

Global solar ultraviolet (UV) data sets were obtained using a total UV radiometer (Eppley, TUVR), which is able to measure in a wavelength range between 295 and 385 nm. Direct solar radiation was determined using an Eppley pyrliometer. Accumulated energy is defined as the total amount of radiative energy reaching the reactor since the beginning of a experiment up to a given time by unit volume. This quantity was determined by means of Eq. (1) as proposed by Malato et al. [11]:

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t_n UV_{G,n} [A/V],$$

$$\Delta t_n = t_n - t_{n-1} \quad (1)$$

where  $t_n$  is the experimental time for each sample,  $UV_{G,n}$  the average solar UV irradiation  $UV_G$  during the time interval  $\Delta t_n$ ,  $A$  the collector area,  $V$  the total volume, and  $Q_{UV,n}$  the accumulated energy (kJ/l). When  $Q_{UV}$  is used as the variable describing the process, the reaction rate is expressed in units of mg/kJ of UV incident on the collector surface.

The resulting data were used to obtain the value of incoming energy through a factor ( $\Phi_{ef}$ ), which was obtained for each device by means of actinometrical



procedures as previously published in Sánchez et al. [16].

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Aldrin adsorption in experiments without irradiation

Fig. 2 shows the behavior of pollutant concentration in batch tests in the presence of different titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) concentrations.

As shown, an important adsorption occurs as soon as the pesticide and the  $\text{TiO}_2$  make contact. Other results, not included in Fig. 2, revealed that complete adsorption was achieved within 15 min. Afterwards, the Aldrin concentration, in solution, remained relatively constant for the remainder of the experiment. Further changes, such as changes in pH (10) or changes in ionic strength (by applying NaCl 0.1 M) did not cause Aldrin desorption, as it was not detected in the aqueous phase. When samples of  $\text{TiO}_2$  were extracted with methylene chloride, only 70% of the initial Aldrin was recovered.

These results could be explained by the electronic interaction between the pesticide molecules and the active sites on the titanium dioxide surface. Aldrin is an organic compound, whose chemical structure includes six chlorine atoms per molecule (see Fig. 5).

Each one of these halogen atoms possesses three pairs of non-bonding electrons in its valence band. Therefore, a high electronic density is caused around the carbon structure that can promote strong electrostatic bonding between the halogen atoms and the positive active sites on the catalyst surface.

A behavior similar to the above has been observed for amino acids by Horikoshi et al. [12], who analyzed L-alanine, L-serine, and L-phenylalanine. They found that there is a high correlation between each amino acid's adsorption on  $\text{TiO}_2$  and the electronic density due to the chemical structure of the amino acid. These authors propose that this association is due to Coulombic interactions between the carboxylic group in the amino acid (the part of the structure with the highest electronic density) and the solid surface.

#### 3.2. Solar photocatalytic degradation

Fig. 3 shows the behavior of pesticide concentration as a function of the energy reaching the photo-reactor ( $Q_{\text{UV},n}^*$ ) for the experiments using non-concentrated solar radiation.  $Q_{\text{UV},n}^*$  is the accumulated energy including the efficiency factor associated with the collector geometry ( $\Phi_{ef}$ ) previously described by Curcó et al. [17]. As can be seen, even though the solution received around 100 kJ/l of sun energy, no significant Aldrin concentration reduction was observed when the pollutant was irradiated without use of the

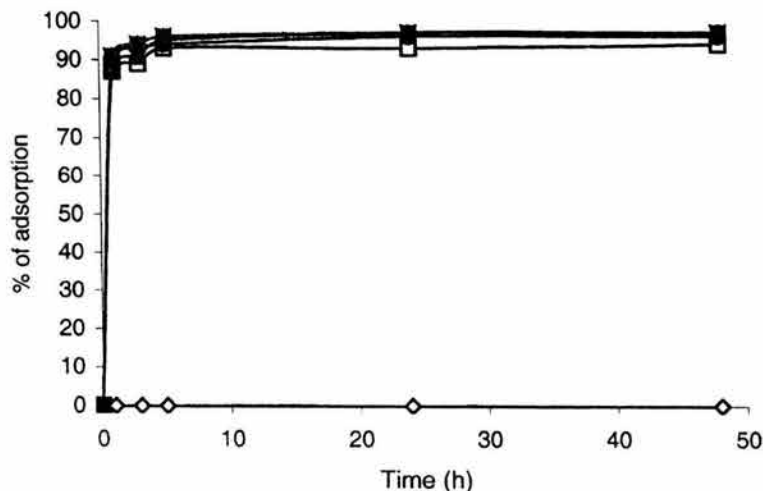


Fig. 2. Pesticide adsorption in titanium dioxide in non-irradiated experiments for several catalyst concentrations: 0.0 g/l  $\text{TiO}_2$  (diamonds); 0.5 g/l  $\text{TiO}_2$  (open squares); 1.0 g/l  $\text{TiO}_2$  (closed triangles); 2.0 g/l  $\text{TiO}_2$  (open circles); 3.0 g/l  $\text{TiO}_2$  (closed squares).

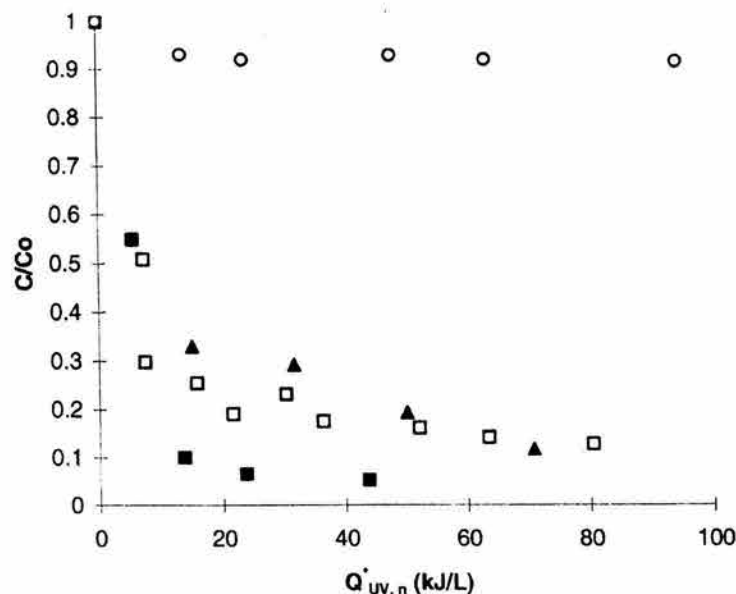
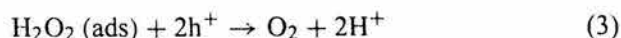


Fig. 3. Aldrin disappearance as a function of energy reaching the photo-reactor under non-concentrated sunlight for tested conditions: without TiO<sub>2</sub> (open circles); TiO<sub>2</sub> alone (open squares); TiO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3 g/l) (closed triangles); TiO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (6 g/l) (closed squares).

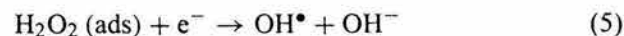
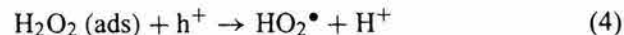
photocatalyst. Fig. 3 also illustrates the effect upon the rate of solar photocatalysis at different concentrations of hydrogen peroxide. When only titanium dioxide was used with no hydrogen peroxide added, a degradation of around 80% was achieved using nearly 80 kJ/l of accumulated energy.

The use of 3.0 g/l of the oxidant agent H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> seemed to improve the degradation process, as it required 70 kJ/l to reach the same degradation as obtained when using TiO<sub>2</sub> alone. The trend was confirmed by using a higher concentration of hydrogen peroxide as indicated in Fig. 3. The best performance was achieved when using 6.0 g/l of oxidant: 90% degradation was reached with just 43 kJ/l of energy. This amounts to a reduction of 12% in the energy requirements, in the first case, and 54% in the latter case. In other words, the use of hydrogen peroxide allows a reduced irradiation time or, perhaps, the use of additional technologies in conditions of poorer irradiation. The obtained results agree with previous reports of the improvement of photocatalytic reaction when using electron acceptors. As it has been stated earlier [19], one of the practical problems with using TiO<sub>2</sub> as a photocatalyst is the electron-hole recombination (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>), which could represent a major energy-wasting step in order to achieve a high quantum yield. One strategy

for inhibiting e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> recombination is to introduce irreversible electron acceptors within the reaction. The use of inorganic peroxides has been demonstrated to enhance the rate of degradation because they trap the photo-generated electrons more efficiently than O<sub>2</sub> [18]. Previous studies have shown that H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> can act both, as an efficient electron scavenger and as an efficient hole trap as well [20]:



Some authors [21] have proposed that H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photodecomposition involves the formation of radical species, which can react with adsorbed organic molecules:



It is a common practice to exhibit the reduction of concentration *versus* irradiation time as in Table 2. In the case of the experiments using non-concentrated light, since all runs were done simultaneously, the comparison is valid. Nevertheless, when the experiments are done on different days this is not true. An Aldrin concentration reduction of 85% was observed after nearly

Table 2  
Decrease of Aldrin concentration as a function of irradiation time for non-concentrated solar radiation

Irradiation time (h)	$C/C_0$			
	Without $\text{TiO}_2$	$\text{TiO}_2$ alone	$\text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ (3 g/l)	$\text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ (6 g/l)
0	1	1	1	1
4	0.93	0.5		0.5
8	0.92	0.29	0.32	0.1
12		0.25	0.29	
16	0.93		0.19	0.065
20		0.19		0.052
24	0.92	0.16	0.078	
28		0.14	0.063	
32	0.91	0.12	0.06	

28 h of irradiation with titanium dioxide alone. When 3.0 g/l of hydrogen peroxide were applied, a degradation of 90% was obtained in the same time frame. Moreover, a pesticide degradation of 93% was reached in only 20 h when using 6.0 g/l of  $\text{H}_2\text{O}_2$ , i.e. 7 h less than in the experiment with no hydrogen peroxide.

Fig. 4 shows the behavior of Aldrin concentration under concentrated solar energy irradiation. As can be seen, the effect of solar energy without any

catalyst, i.e. photolysis, is more significant under concentrated sunlight conditions when compared with experiments with non-concentrated radiation. In the latter case, only a slight variation was observed in the pesticide concentration. The Aldrin concentration was reduced by 15% after nearly 360 kJ/l of accumulated energy were applied within the PC system.

In the case of photocatalytic experiments, where no  $\text{H}_2\text{O}_2$  was added to the system, no pesticide was detected within the aqueous samples. Surrogate recovery levels for these samples were between 40 and 120%, which are considered acceptable. Therefore, the failure of pesticide detection cannot be associated with the sample extraction procedure. The strong adsorption of the pesticide onto the catalyst is one way to explain the unexpected behavior. The catalyst was recovered and extracted with methylene chloride without any Aldrin detection.

A significant decrease in the amount of dissolved Aldrin was observed before irradiation, when 3.0 g/l of  $\text{H}_2\text{O}_2$  were used. However, after 120 min of irradiation (262 kJ/l of accumulate energy), 90% degradation of Aldrin was achieved. The amount of Aldrin detected was only around 5% in the aqueous phase. An important item to note is that an increase in

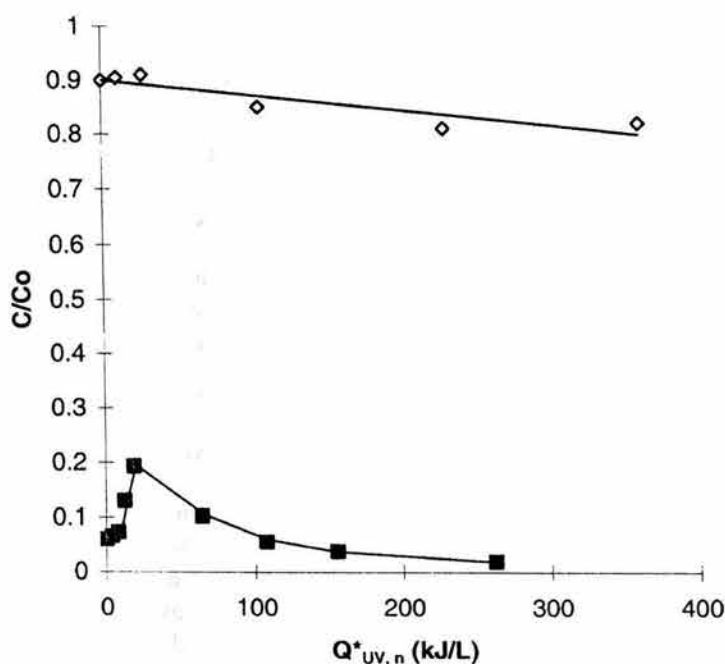


Fig. 4. Aldrin disappearance under concentrated sunlight: without  $\text{TiO}_2$  (diamonds);  $\text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$  (3 g/l) (squares).

dissolved Aldrin reached around 20% of the initial concentration within the earliest stages of the experiment. The increase could be explained by a process of desorption of Aldrin from the catalyst surface. As soon as irradiation starts, the surface charge changes due to the interaction between the radiation and the catalyst. These surface changes may trigger the desorption process, with a consequent increase in the concentration of dissolved Aldrin, to the point where the  $C/C_0$  rate reaches its maximum value. After this point, the photocatalytic degradation process seems to play the dominant role.

The behavior described above must take place due to the effect of the oxidant agent used. We think that the  $H_2O_2$  may become associated with active sites on the  $TiO_2$  surface and with pesticide molecules. Once this association occurs, the photocatalytic reaction can proceed through hole scavenging methods initiated by the hydroxyl groups that are generated on the surface. Subsequently, the process is followed by an attack on the pesticide molecules by the  $OH^\bullet$  radicals as proposed by Regazzoni et al. [22] for the photocatalysis of salicylic acid that is adsorbed by  $TiO_2$ .

In order to confirm the observed process of adsorption, an additional set of experiments was carried out. The experimental conditions tested are shown in Table 3. In this table,  $t$  represents the amount of time during which mixtures remained in contact prior to performing the catalyst separation and extraction with methylene chloride for Aldrin determination. As for the UV column, an asterisk (\*) indicates irradiation of the mixture with UV radiation under controlled conditions (40 W) for the duration of 40 min prior to performing the catalyst separation.

As proposed, the presence of the oxidant has some effect on the pesticide adsorption. As can be seen from Table 3, when  $TiO_2$ , Aldrin, and hydrogen peroxide are together, the last two compounds are adsorbed on the semiconductor surface. Probably, preference is given to hydrogen peroxide over Aldrin adsorption due to a higher oxygen– $TiO_2$  affinity versus the chlorine– $TiO_2$  affinity. Without an oxidant, no Aldrin was detected in the solution (the same as observed in the photocatalytic experiments using concentrated radiation). In contrast, when hydrogen peroxide was added to the mixture, the pesticide was detected in solution. In fact, the higher is the oxidant concentration, the higher is the detection of dissolved Aldrin in the sample.

Time is another important variable to take into account. Refer to test runs 3 and 4 shown in Table 3. For samples under the same conditions but with different time of contact, the sample with the shorter contact period, test 3, showed a pesticide chromatographic response three times higher than the sample with the longer time of contact. For the experiment without the oxidant but extracted after 10 min, as shown in test 2, a low concentration of Aldrin was detected, whereas for experiments without  $H_2O_2$ , Aldrin was neither detected after 24 h of contact nor after irradiation.

When the mixture was irradiated, hydrogen peroxide homolysis started. The equilibrium of the proposed  $TiO_2$ –peroxide–Aldrin interaction changed and released the Aldrin molecules to the aqueous phase. When no oxidant was added, this effect could not be achieved, and only a poor Aldrin concentration was released to the aqueous phase. After hydrogen peroxide homolysis, then the photo-generated hydroxyl

Table 3  
Experimental conditions and results for adsorption experiments

Experiment	Aldrin	$TiO_2$	$H_2O_2^a$	Time ( $t$ )	UV	Aldrin (CR <sup>b</sup> )
1	Yes	No	No	–	No	$4.5 \times 10^6$
2	Yes	Yes	Yes	10 min	No	$0.5 \times 10^6$
3	Yes	Yes	Yes	10 min	*	$1.0 \times 10^6$
4	Yes	Yes	Yes	24 h	*	$0.3 \times 10^6$
5	Yes	Yes	6%	24 h	*	$0.5 \times 10^6$
6	Yes	Yes	No	24 h	*	ND <sup>c</sup>

<sup>a</sup>  $H_2O_2$  concentration was 3%, except when otherwise is indicated.

<sup>b</sup> Chromatographic response.

<sup>c</sup> Not detected.

Table 4  
Variation of Aldrin concentration under concentrated sunlight

Circulation time (min)	C/C <sub>0</sub>		
	Without TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> alone	TiO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (3 g/l)
0	0.9	ND <sup>a</sup>	0.064
5		ND	0.064
10	0.905	ND	0.072
15			0.13
20	0.91		0.192
25		ND	0.086
30	0.85	ND	0.102
60		ND	0.054
90	0.81	ND	0.038
120		ND	0.018
180	0.82	ND	

<sup>a</sup> Not detected.

radicals could react with Aldrin molecules and produce different kinds of intermediates: those generated by the hydroxyl insertion, and those produced by dehalogenation of the pesticide. Whereas, the •OH insertion produces hydrophilic intermediates, dechlorination of Aldrin may produce hydrophobic intermediates that could remain adsorbed on the TiO<sub>2</sub> surface. Chloride determination in the samples (qualitative data not included) confirms significant dechlorination; nevertheless, no dehalogenated intermediates were identified by GC–MS.

Table 4 shows the Aldrin behavior as a function of circulation time, for concentrated sunlight at different titanium dioxide and hydrogen peroxide concentrations. As stated before, without the oxidant addition, no Aldrin was detected; whereas, a 90% degradation of Aldrin was obtained when 3.0 g/l of oxidant was added for 120 min of irradiation. As can be seen in both Fig. 4 and Table 4, an increase of the C/C<sub>0</sub> ratio

is observed in the initial minutes of the experimental run.

The degradation determined for Aldrin agrees with previous reports for other organochloride pesticides. Zaleska et al. [13] reported that the degradation of lindane, DDT, and methoxychlor ranged between 50 and 99% in aqueous solutions containing 40 mg/l of each pesticide, when treated separately. The authors described the elimination of the pesticides after 150 min of irradiation time, using a 150 W mercury lamp. In the same way, a degradation of 84% of lindane was observed in 1 day tests using sunlight-concentration systems [14]. The authors reported the use of PCs, similar to the one used in this work, for a lindane concentration of up to 35.9 mg/l.

### 3.3. Transformation products

The GC–MS technique indicates the presence of the parent compound and three TPs, by means of spectral comparison. The mass spectra of these compounds are listed in Table 5, and their structures are shown in Fig. 5. At the end of the experimental runs, low concentrations of Aldrin were identified by mass spectrometry. The other TPs identified were dieldrin, chlordene and 12-hydroxy-dieldrin.

The first two compounds have also been identified as Aldrin derivative products in biological degradation processes [3]. The toxicity of most of these identified TPs is lower than that reported for Aldrin, which could allow biological treatment after the photocatalytic process. This could be an interesting subject for future study. Although a high degradation rate of Aldrin was observed within the photocatalytic process, no dehalogenated TPs were identified, instead, only highly oxidized structures. This result could

Table 5  
Mass spectrum data of identified TPs

Name	Retention time (min)	Molecular weight	Main fragments, <i>m/z</i> (relative abundance)
Aldrin	43.6	361	66 (100), 79 (40.4), 101 (28.2), 154 (17.4), 170 (3.9), 186 (6.5), 220 (4.3), 258 (11.2), 263 (31.7), 293 (8.6), 298 (10)
Dieldrin	44.0	377	79 (100), 81 (42), 108 (20), 237 (8.6), 261 (10.8), 263 (11.7), 265 (10.8), 345 (6.5), 349 (3.9)
12-Hydroxy-dieldrin	39.75	393	37 (13), 62 (39), 196 (32.6), 206 (20.8), 232 (100), 267 (39.5), 303 (67.4), 307 (15.2), 338 (17.4)
Chlordene	40.6	334	78 (100), 95 (62.5), 196 (13.15), 237 (42.7), 272 (39.4), 315 (4)



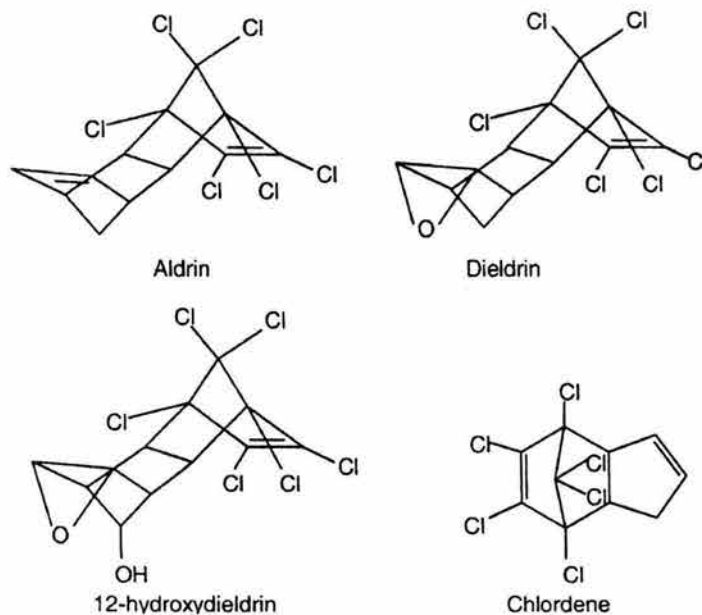


Fig. 5. Chemical structure of identified TPs.

mean that, at the actual irradiation conditions, Aldrin degradation is highly efficient, but longer irradiation times are necessary to obtain the mineralization of the pollutant.

#### 4. Conclusions

Degradation of Aldrin was performed using titanium dioxide as a catalyst in one case, using concentrated solar radiation and, in another case, using non-concentrated solar radiation. A residual degradation (photolysis) was observed, in both the cases, when no catalyst was added. An important adsorption of the pesticide on the catalyst was observed.

The addition of hydrogen peroxide as an oxidant agent improved the reaction rate in both the cases, as has been reported for photocatalysis of other organic and inorganic pollutants. The results obtained for Aldrin degradation are comparable to literature reports for photodegradation of other organochloride pesticides using lamp cylindrical reactors.

Although the addition of hydrogen peroxide reduces the energy requirements, and thus permits the utilization of such a system under low solar radiative levels, there is no information concerning the quality of the

degradation for each case. This points out to the need of further research to clarify this subject.

Each one of the tested solar collectors was capable of similar degradation of Aldrin; however, they differ in their applicability. The non-concentrated system is cheaper and simpler but needs larger collection areas. In contrast, the concentrated system is capable of quicker degradation with smaller collection areas, but it requires additional technical knowledge, as well as higher operation and maintenance costs.

The GC–MS analysis of final samples allowed the identification of trace concentrations of the parent pesticide and three TPs, dieldrin, 12-hydroxy-dieldrin and chlordene, which are common degradation products of Aldrin with lower toxicity values (in the case of the first two products.) So far, no dehalogenated TPs have been identified, despite the high degradation rates that were observed during the experimental runs. This could mean that higher accumulated energy is necessary to complete the mineralization of the pesticide.

#### Acknowledgements

This work was funded by the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, México (grant 37636-U). The



authors wish to thank A. Paredes, I. Gómez and R. Galindo for their help in the experimental runs and J.M. Chacón for his help in the development of the technical figures.

## References

- [1] L.A. Albert, Proceedings of the Second International Symposium on Sustainable Agriculture, México, D.F., 1998 (in Spanish).
- [2] A.B. Lawrence, B. Williams, A. Fairbrother, *Environ. Toxicol. Chem.* 15 (4) (1996) 427.
- [3] E.R. Bandala, J.A. Octaviano, V. Albiter, L.G. Torres, in: G.B. Wickramanayake, R.E. Hinchey (Eds.), *Designing and Applying Treatment Technologies*, Battelle Press, Columbus, OH, USA, 1998, p. 177.
- [4] Mexican Association of Chemical Industry (ANIQ), Annual Report of the Mexican Chemical Industry, México, D.F., 2000 (in Spanish).
- [5] National Institute of Statistics, Geography and Informatics (INEGI), Monthly Industrial Report, México, D.F., 2000 (in Spanish).
- [6] S. Malato, J. Blanco, A.R. Fernandez-Alba, A. Agüera, *Chemosphere* 40 (2000) 403.
- [7] H. Hidaka, K. Nohara, J. Zhao, N. Serpone, E. Pelizzetti, *J. Photochem. Photobiol. A* 64 (1992) 247.
- [8] A. Bianco-Prevot, E. Pramauro, M. de la Guardia, *Chemosphere* 39 (3) (1999) 493.
- [9] A. Bianco-Prevot, M. Vicenti, A. Bianciotto, E. Pramauro, *Appl. Catal. B* 22 (1999) 149.
- [10] A.E. Jiménez, C. Estrada, A.D. Cota, A. Roman, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 60 (2000) 85.
- [11] S. Malato, J. Blanco, C. Richter, B. Milow, M.I. Maldonado, *Chemosphere* 38 (5) (1999) 1145.
- [12] S. Horikoshi, N. Serpone, J. Zhao, H. Hidaka, *J. Photochem. Photobiol. A* 118 (1998) 123.
- [13] A. Zaleska, J. Hupka, M. Wiergowski, M. Biziuk, *J. Photochem. Photobiol. A* 135 (2000) 213.
- [14] S. Malato, J. Blanco, C. Richter, M. Vincent, *Solar Energy* 56 (5) (1996) 401.
- [15] D.M. Blake, National Renewable Energy Laboratory, Technical Report NREL/TP-510-31319, November 2001.
- [16] M. Sánchez, E.R. Bandala, M.T. Leal, C. Estrada, Proceedings of the XXV National Association of Solar Energy Meeting, México, D.F., 2001, p. 477 (in Spanish).
- [17] D. Curcó, S. Malato, J. Blanco, J. Gimenez, P. Marco, *Solar Energy* 56 (5) (1996) 387.
- [18] S. Malato, J. Blanco, C. Richter, B. Braun, M.I. Maldonado, *Appl. Catal. B* 17 (1998) 347–356.
- [19] E. Pelizzetti, V. Carlin, C. Minero, M. Grätzel, *New J. Chem.* 15 (1991) 351.
- [20] I. Ilisz, Z. László, A. Dobi, *Appl. Catal. A* 180 (1999) 25.
- [21] V. Augugliaro, E. Davi, L. Palmisano, M. Schiavello, A. Scalfani, *Appl. Catal.* 65 (1990) 101.
- [22] A. Regazzoni, P. Mandelbaum, M. Matsuyoshi, S. Schiller, S.A. Bilmes, M.A. Blesa, *Langmuir* 14 (4) (1998) 868.

**APÉNDICE B**  
**EJEMPLOS DE CÁLCULO**

### Cálculo del factor de eficiencia

El cálculo del factor de eficiencia se llevó a cabo de acuerdo con el modelo propuesto por Curcó *et al.*, (1996a,b) que se describe en la sección 2 de este trabajo. Como se indica en dicha sección, la relación matemática que predice la variación de la concentración del ácido oxálico durante los experimentos actinométricos es la siguiente:

$$C_T = C_0 - \frac{\phi_{ef} S_{mod} n_{mod}}{V_T N_a hc} W_T \sum_{300}^{540} \lambda f_{\lambda} (1 - e^{-\mu\lambda}) \phi_{\lambda} \Phi_{T\lambda} \quad (B-1)$$

de esta relación, el valor del factor de eficiencia se puede expresar como

$$\phi_{ef} = \frac{(C_T - C_0) V_T N_a hc}{S_{mod} n_{mod} W_T \sum_{300}^{540} \lambda f_{\lambda} (1 - e^{-\mu\lambda}) \phi_{\lambda} \Phi_{T\lambda}} \quad (B-2)$$

En la tabla B-1 se muestra el formato de una hoja de cálculo donde se realizaron las operaciones para determinar el valor de  $\phi_{ef}$ . Una vez realizados los experimentos con el actinómetro y que se determinaron los valores de la concentración de ácido oxálico a diferentes tiempos de experimentación así como la cantidad de radiación solar medida para esos mismos tiempos, se generó una matriz de cálculo como la que se muestra en la tabla B-1. En la columna 1 (C1) se incluyeron los valores de longitud de onda para los cuales es activo el par actinométrico. La columna 2 (C2) contiene los valores del factor de distribución espectral para la misma región de longitudes de onda (Curcó *et al.*, 1996a,b). En C3 se encuentran los valores del coeficiente de absorción del par actinométrico mientras que en C4 los valores de la eficiencia fotónica del mismo. C5 son los valores del factor de transmitancia. C6 y C7 son los resultados de la determinación de la concentración de ácido oxálico y la radiación acumulada, respectivamente. La columna C8 muestra los valores calculados para el producto  $-\mu D$  ( $-4.8 * C3$ , considerando el diámetro del fotorreactor igual a 4.8 cm). En C9 se muestran los valores del cálculo del exponencial  $e^{-\mu\lambda}$ . En la columna 10 (C10) se muestran los resultados de la operación  $(1 - e^{-\mu\lambda})$ . La columna C11 muestra los resultados de la operación  $\lambda f_{\lambda} (1 - e^{-\mu\lambda}) \phi_{\lambda} \Phi_{T\lambda}$  ( $C1 * C2 * C4 * C5 * C10$ ). Al final de la columna C11 se muestra el valor de la sumatoria de todos los valores contenidos en esta columna para el intervalo de longitudes

de onda propuesto, posteriormente bajo este valor en la misma columna se muestra el valor obtenido de la operación  $W_T \sum_{300}^{540} \lambda f_{\lambda} (1 - e^{-\mu d}) \phi_{\lambda} \Phi_{T\lambda}$ . La celda denominada dividendo en la columna C2 es el resultado de la operación  $(C_T - C_0) V_T N_a h c$  ( $[0.0494 - 0.0404] * 170 * 6.02 \times 10^{23} * 6.63 \times 10^{-34} * 3 \times 10^{17}$ ), la denominada divisor es el resultado de la operación  $S_{mod} n_{mod} W_T \sum \lambda f_{\lambda} (1 - e^{-\mu d}) \phi_{\lambda} \Phi_{T\lambda}$  ( $98761267.45 * 1.22 * 2$ , considerando  $S_{mod} = 1.22$  y  $n_{mod} = 2$ ). Finalmente, en la última celda de C2 se muestra el resultado del cociente del dividendo entre el divisor.

Tabla B-I. Cálculo del factor de eficiencia  $\phi_{ef}$  de los datos actinométricos

C1 lamnda	C2 f	C3 alfa	C4 effot	C5 fitrans	C6 c	C7 WT	C8 alfaD	C9 e(alfaD)	C10 1-e(-alfaD)	C11 lamda*f*effot*fitrans
300	0.001375	13	0.55	0.7338	0.0494	0	-62.4	7.94373E-28	1	0.166480875
310	0.00631	13	0.55	0.74496	0.048	172756	-62.4	7.94373E-28	1	0.801468941
320	0.013105	13	0.55	0.75612	0.0462	337439	-62.4	7.94373E-28	1	1.743975658
330	0.017716	8	0.55	0.76728	0.0439	614872	-38.4	2.10422E-17	1	2.467153545
340	0.019208	5	0.55	0.77844	0.042	817776	-24	3.77513E-11	1	2.796075522
350	0.020648	2.7	0.55	0.7896	0.0404	1018671	-12.96	2.35258E-06	0.999997647	3.138447321
360	0.024171	1.3	0.55	0.80076			-6.24	0.001949856	0.998050144	3.824851175
370	0.026008	0.65	0.55	0.81192			-3.12	0.044157168	0.955842832	4.10743876
380	0.024858	0.39	0.55	0.82308			-1.872	0.153815723	0.846184277	3.618424125
390	0.028971	0.37	0.55	0.83424			-1.776	0.169314051	0.830685949	4.306442538
400	0.043274	0.37	0.55	0.846			-1.776	0.169314051	0.830685949	6.690474953
410	0.047135	0.37	0.55	0.846			-1.776	0.169314051	0.830685949	7.469598959
420	0.046025	0.37	0.55	0.846			-1.776	0.169314051	0.830685949	7.471589527
430	0.047172	0.35	0.55	0.846			-1.68	0.186373976	0.813626024	7.679105409
440	0.054951	0.34	0.55	0.846			-1.632	0.195538107	0.804461893	9.050379825
450	0.059268	0.31	0.55	0.846			-1.488	0.225823852	0.774176148	9.607394527
460	0.060053	0.24	0.55	0.846			-1.152	0.316004129	0.683995871	8.791825757
470	0.060916	0.17	0.47	0.846			-0.816	0.442196909	0.557803091	6.35006796
480	0.059879	0.09	0.37	0.846			-0.432	0.649209377	0.350790623	3.155991606
490	0.060366	0.04	0.29	0.846			-0.192	0.825306868	0.174693132	1.26774723
500	0.059887	0.022	0.22	0.846			-0.1056	0.89978449	0.10021551	0.558509478
510	0.05825	0.014	0.18	0.846			-0.0672	0.935008181	0.064991819	0.294013767
520	0.058636	0.08	0.12	0.846			-0.384	0.681131427	0.318868573	0.987031486
530	0.060175	0.06	0.08	0.846			-0.288	0.749761592	0.250238408	0.540139933
540	0.041641	0.04	0.02	0.846			-0.192	0.825306868	0.174693132	0.066464708
sum										96.95109358
dividendo	183290129.1									98761267.45
divisor	240977492.6									
fief	0.76061099									

### Cálculo de la constante de velocidad del proceso $R(c_p)$

La estimación de la constante de velocidad del proceso  $R(c_p)$ , definida en la sección 2, se realizó siguiendo el procedimiento propuesto por Arancibia *et al.* (2002). A continuación, en la tabla B-2 se muestra un ejemplo del cálculo.

**Tabla B-2.** Cálculo de la constante de transporte  $K_d$

C1 Cp	C2 logonda	C3 k	C4 sigma	C5 beta	C6 k*cp	C7 sig*cp	C8 beta*cp	C9 omega	C10	C11	C12	C13 Kd
0.02	295	8356.2	26934.8	35291	167.124	538.696	705.82	0.763220084	353878.385	1	353878.385	594.8767814
	305	8531.4	27098.6	35630	170.628	541.972	712.6	0.760555711	364768.5384	1	364768.5384	603.9607093
	315	8797.2	27079.8	35877	175.944	541.596	717.54	0.754795551	378740.5733	1	378740.5733	615.4190225
	325	8921.6	27551.4	36473	178.432	551.028	729.46	0.755391666	390477.0202	1	390477.0202	624.8816049
	335	8995.3	28332.7	37328	179.906	566.654	746.56	0.759020039	402931.8701	1	402931.8701	634.7691471
	345	8340.2	30018.8	38359	166.804	600.376	767.18	0.782575145	383906.0782	1	383906.0782	619.6015479
	355	6435.3	32956.7	39392	128.706	659.134	787.84	0.836634342	304199.2051	1	304199.2051	551.5425687
	365	3045.3	37261.7	40307	60.906	745.234	806.14	0.924447366	147296.2885	1	147296.2885	383.791986
	375	950.5	39818.5	40769	19.01	796.37	815.38	0.976685717	46501.1214	1	46501.1214	215.6411867
	385	379.3	41053.7	41433	7.586	821.074	828.66	0.990845461	18858.64428	1	18858.64428	137.3267792
	395	239.1	42005.9	42245	4.782	840.118	844.9	0.994340159	12120.9354	1	12120.9354	110.0951198
	405	192.8	42580.2	42773	3.856	851.604	855.46	0.995492484	9895.96128	1	9895.96128	99.47844631

En la tabla B-2 se inició por establecer la concentración de catalizador en el fotorreactor (C1), el intervalo de longitudes de onda utilizado (C2), los valores de los coeficientes de absorción (C3), esparcimiento (C4), extinción (C5) así como los valores de estos mismos coeficientes afectados por la concentración de partículas de catalizador (C6, C7, C8) y los valores del albedo de esparcimiento (C9). Para el cálculo de la constante de transporte mediante la relación  $K_d = \sqrt{3\kappa_\lambda \beta_\lambda (1 - \omega g)}$ , en la columna C10 se calculó  $3\kappa_\lambda \beta_\lambda$  ( $3 * C6 * C8$ ). El valor de  $g$  para esparcimiento isotrópico es 0 por lo que el término  $(1 - \omega g)$  es igual a 1 para todos los valores de  $\omega$  (C11). En la columna C12 se llevó a cabo el producto  $3\kappa_\lambda \beta_\lambda (1 - \omega g)$  y en la columna 13 se calculó la raíz cuadrada de ese producto, el cual es el valor de  $K_d$ .



En la tabla B-3 se ilustra la siguiente parte del cálculo para obtener  $R(c_p)$ . De acuerdo con la siguiente expresión

$$R(c_p) = 2\pi k \left[ \frac{C_g \phi_{ef}}{N_a hc} \right]^{\alpha} \int_0^{r_0} r dr \int [\lambda f_{\lambda} \tau_{\lambda} \kappa_{\lambda} D I_0^B (K_d r_0)]^{\alpha} d\lambda \quad (B-3)$$

una vez calculado  $K_d$ , se calculó el valor de  $K_d r_0$  ( $0.00125 * C1$ ). Las columnas C3 y C4 muestran los valores de las funciones de Bessel de orden cero y uno, respectivamente. En la columna C10 se muestran nuevamente los valores del factor de distribución espectral en el intervalo de longitudes de onda de interés.

**Tabla B-3.** Cálculo de la constante de velocidad del proceso  $R(c_p)$

C1 <i>Kd</i>	C2 <i>Kdro</i>	C3 <i>I0</i>	C4 <i>I1</i>	C5 <i>4kapa/Kd*I1</i>	C6 <i>1-ro*I0*Kd</i>	C7 <i>o)(2Kd/3beta(1-w)*I1</i>	C8	C9 <i>F1lamnda</i>	C10 <i>flamnda</i>
594.8767814	0.743595977	1.14308502	0.398094415	0.447360751	1.028776518	0.246048413	1.274824931	0.350919362	0.000102
603.9607093	0.754950887	1.147644597	0.405014537	0.457690835	1.032880138	0.251729959	1.284610097	0.356287746	0.000417
615.4190225	0.769273778	1.153508416	0.413799833	0.473209928	1.038157575	0.260265461	1.298423035	0.364449733	0.002342
624.8816049	0.781102006	1.158446085	0.421103286	0.480976242	1.042601476	0.264536933	1.30713841	0.367961219	0.005
634.7691471	0.793461434	1.163698084	0.428782339	0.486101228	1.047328276	0.267355676	1.314683952	0.369747594	0.007417
619.6015479	0.774501935	1.155680247	0.417022566	0.449069453	1.040112223	0.246988199	1.287100422	0.34890009	0.008401
551.5425687	0.689428211	1.122404905	0.365604574	0.3412647	1.010164415	0.187695585	1.19786	0.284895313	0.009655
383.791986	0.479739983	1.058370702	0.24683726	0.156687693	0.952533632	0.086178231	1.038711863	0.150848082	0.020648
215.6411867	0.269551483	1.018247305	0.136003522	0.047957943	0.916422574	0.026376869	0.942799443	0.050867598	0.024171
137.3267792	0.171658474	1.007380392	0.086145764	0.01903494	0.906642353	0.010469217	0.917111157	0.020755316	0.026008
110.0951198	0.1376189	1.004740505	0.068972477	0.011983324	0.904266455	0.006590828	0.910857283	0.013156094	0.024858
99.47844631	0.124348058	1.003869505	0.062294278	0.009658644	0.903482554	0.005312254	0.908794809	0.01062797	0.028971

Con los valores de  $K_d r_0$  y los valores de las constantes, como el número de Avogadro, la constante de Planck y la velocidad de la luz se determinó el valor de  $R(c_p)$  como se muestra en la tabla B-4.

**Tabla B-4.** Cálculo de la constante de velocidad del proceso  $R(c_p)$ , continuación.

C10	C11	C12	C13	C14	C15
<i>flamda</i>	<i>mdafitaucapaK</i>	<i>D</i>	<i>sumatoria</i>	<i>Cgfiel/NhC</i>	<i>R(cp)/k</i>
0.000102	3.633251819	6.599332657	20.38032405	5.88E-08	3.61E-03
0.000417	15.98200405	6.420613723	88.90657809		
0.002342	97.90221736	6.190341527	537.7851861		
0.005	223.0121958	6.037744684	1218.391716		
0.007417	350.8357178	5.900558921	1911.450673		
0.008401	367.8202743	6.286592258	2069.717896		
0.009655	290.1596085	8.036178045	1804.367987		
0.020648	198.1041548	15.19568755	1528.472618		
0.024171	40.19961779	33.29733438	367.3892011		
0.026008	11.1649862	55.72260002	107.5841527		
0.024858	5.518534587	70.63666047	53.89964683		
0.028971	4.800547029	78.59701767	47.09914943		
			9755.445128		

En la columna C11 se muestra el resultado del producto  $[\lambda f_\lambda \tau_\lambda \kappa_\lambda]$ . D se calculó de acuerdo a la relación

$$D = \frac{4}{(1 - \rho)I_0^B(K_d r_0) + (2K_d / [3\beta_\lambda (1 - \omega g)(1 + \rho)I_1^B(K_d r_0)])}$$

de los valores calculados en las tablas B-1 y B-2.

En C13 se muestra el resultado del producto  $[\lambda f_\lambda \tau_\lambda \kappa_\lambda DI_0^B(K_d r_0)]^\alpha$  (C11\*C12\*C2\*C3), el valor de  $\alpha$  fue considerado igual a

1. La columna C14 muestra el resultado del cociente  $\frac{C_g \phi_{ef}}{N_a hc}$  y la C15 los valores de  $R(c_p)/k$  ( $2 * \pi * C13 * C14$ ). Para

determinar el valor de  $R(c_p)$  es necesario considerar el valor del parámetro de ajuste  $k$ , el producto de este valor y  $R(c_p)/k$  será  $R(c_p)$ .

**APÉNDICE C**

**RESULTADOS DE LA BÚSQUEDA BIBLIOGRÁFICA  
SOBRE DEGRADACIÓN DE PLAGUICIDAS  
MEDIANTE FOTOCATÁLISIS**

## Resultados de la búsqueda bibliográfica sobre degradación de plaguicidas mediante fotocátalisis.

La descontaminación fotocatalítica es en la actualidad una de las más exitosas aplicaciones de los PAO. Corroborar el hecho la variedad de instalaciones y proyectos que están actualmente en operación (Ajona y Vidal 2000; Mukherje *et al.* 1999; Well, 1997; Blanco *et al.*, 2000b). Esto no sólo es debido a que la fotocátalisis es una excepcional demostración de la aplicación de los POAs a la conservación ambiental, sino que, al contrario de la mayoría de los procesos fotoquímicos, su versatilidad permite que sea empleada con mezclas complejas de contaminantes. Durante la última década, el número de referencias y patentes relativas a la descomposición de sustancias tóxicas y peligrosas en agua y aire mediante fotocátalisis heterogénea puede ser contada por miles (Blake, 2000).

En cuanto al grupo de los plaguicidas, en él se incluye una amplia gama de sustancias químicas. Algunos de ellos son solubles en agua, otros se usan en suspensión, disueltos en compuestos orgánicos o en polvo. No obstante, la mayoría de ellos se disuelven, suspenden o emulsifican en agua antes de aplicarse y la cantidad de agua residual que producen varía dependiendo de la naturaleza y la manipulación que se hace en los diferentes procesos, como el enjuagado y limpieza de los tanques de los equipos de pulverización, vertido de los sobrantes de las aplicaciones, reciclado de los envases, entre otros.

Los plaguicidas se han mostrado como uno de los mejores campos de aplicación de la tecnología de descontaminación mediante fotocátalisis que aparece como una técnica ideal ya que se puede emplear con disoluciones de baja concentración de compuestos puros o con suspensiones de formulaciones comerciales multicomponentes. Además de la gran cantidad de residuos de plaguicidas generados en la agricultura, existe también una enorme cantidad de residuos provenientes de las industrias que producen los ingredientes activos y, especialmente de las empresas donde los componentes activos y otros compuestos del formulado son almacenados, mezclados, envasados y empaquetados.

El número de plaguicidas que se han ensayado mediante fotocátalisis con  $\text{TiO}_2$  supera el centenar. Entre ellos los más ampliamente estudiados corresponden a los organoclorados, organofosforados, carbamatos, tiocarbamatos y triazinas, entre otros. La información contenida en este apéndice ha sido recopilada con la intención de reunir la mayoría de la información disponible en la literatura científica sobre la tecnología de fotocátalisis con  $\text{TiO}_2$  aplicada a la descontaminación de agua conteniendo estos compuestos.

Tabla C-1. Trabajos publicados sobre tratamiento de plaguicidas mediante fotocátalisis con TiO<sub>2</sub>.

Plaguicida	Referencias	Plaguicida	Referencias	Plaguicida	Referencias
<b>Aldrin</b>	Bandala et al., 2002	<b>Diclorofenol</b>	D'Oliveira et al., 1993b; Jardim et al., 1997; Manilal, 1992; Ollis et al., 1991a; Trillas et al., 1994, 1996.	<b>Pendimetalin</b>	Mansour, 1997; Moza et al., 1992.
<b>Acrinatrin</b>	Malato et al., 2000a			<b>Pentaclorofenol</b>	Barbeni, 1984; Jardim et al., 1997; Malato, 1998, 1999a; Manilal, 1992; Martin et al., 1995; Minero et al., 1993, 1996a
<b>Alaclor</b>	Chiron et al., 1997; Moza et al., 1992.				Ollis et al., 1991a
<b>Aldicarb</b>	Muszkat et al., 1992, 1995.	<b>Dicloropiridina</b>	Serra et al., 1994; Texier, 1999a, 1999b.		
<b>Asulam</b>	Parreño et al., 1994.	<b>Diclorvos</b>	Tseng, 1991. Kyriacou et al., 1997	<b>Permetrin</b>	Pelizzetti, 1985; Sabin, 1992; Serpone et al., 1995;
<b>Atrazina</b>	Tanaka et al., 1992.	<b>Dicofol</b>	Chen et al., 1996, 1997.		
<b>Azinfos-metil</b>	Bellobono, 1995	<b>Diquat</b>	Hasegawa et al., 1998; Lu et al., 1993; Lu et al., 1995; Mak et al., 1992, 1993, Hisanaga et al., 1990. Chiron et al., 1997. Kinkenno et al., 1995.	<b>Phorate</b>	Tseng, 1991.
<b>Bendiocarb</b>	Chiron et al., 2000; Herrmann, 1999; Minero et al., 1996b; Muszkat et al., 1992, 1995; Pelizzetti, 1987, 1990a, 1990b, 1991, 1992, 1993. Sullivan et al., 1994;			<b>Pirimetaniil</b>	Chiaranzelli et al., 1995;
				<b>Pirimifos-metil</b>	Hidaka et al., 1992a, 1992b. Doong et al., 1997; Chen et al., 1996; Agüera et al., 2000, Herrmann

Plaguicida	Referencias	Plaguicida	Referencias	Plaguicida	Referencias
	Texier, 1999a, 1999b. Dominguez, 1998. Hasegawa, 1998.				et al., 1999b
<b>Bentazon</b>	Chiron et al., 1997; Herrmann 1999c; Kinkennon et al., 1995; Pelizzetti et al., 1989; Pelizzetti et al., 1993	<b>Dimetoato</b>	Domínguez et al., 1998.	<b>Procimidona</b>	Hustert et al., 1997.
		<b>Diuron</b>	Kinkennon et al., 1995; Munee r et al., 1998.	<b>Prometon</b>	Herrmann, 1999c; Pelizzetti et al., 1990b, 1993.
		<b>DMMP</b>	O'Shea, 1997a.		
<b>Benzofuran</b>	Herrmann et al., 1998.	<b>3,4-DPA</b>	Pathirana, 1997	<b>Prometrin</b>	Muszkat et al., 1992, 1995.
<b>Benzopyran</b>	Muszkat et al., 1995	<b>EPTC</b>	Mogyoródi et al., 1993. Vidal et al., 1991	<b>Propaclor</b>	Pelizzetti et al., 1990b, 1993.; Muszkat et al., 1995.
<b>BHT</b>	Muszkat et al., 1992.	<b>Fenitrotion</b>	Chiron et al., 1997, 2000.	<b>Propanil</b>	Sturini, 1997.
<b>Bromacil</b>	Muszkat et al., 1992; 1995.		Hasegawa et al., 1998. Herrmann, 1999c,	<b>Propazina</b>	Muszkat et al., 1992, 1995.
<b>Bromoxynil</b>	Muszkat et al., 1992; Texier, 1999a; 1999b.		Kerzhentsev et al., 1996; Tanaka et al., 1992.	<b>Propetrina</b>	Pelizzetti et al., 1992.
<b>Butilato</b>	Mogyoródi et al., 1993; Vidal, 1991.	<b>Fenobucarb</b>	Hasegawa, 1998.	<b>Propoxur</b>	Herrmann, 1999c.
<b>Carbaril</b>	Bianco et al., 1999a			<b>Propizamida</b>	Lu et al., 1995, 1999. Chiarenzelli et al., 1995; Hasegawa, 1998; Takeda,



Plaguicida	Referencias	Plaguicida	Referencias	Plaguicida	Referencias
					1998; Torimoto et al., 1996.
<b>Carbetamida</b>	Brun, 1995; Percherancier et al., 1995.	<b>Fenuron</b>	Richard et al., 1996.	<b>Simazina</b>	Hasegawa, 1998.; Pelizzetti et al., 1990b. 1992; 1993.
<b>Carbofurano</b>	Mansour, 1997; Tennakone, 1997.	<b>Imidacloprid</b>	Agüera et al., 1998; Chiron et al., 1997; Fernández et al., 1999;	<b>2,4,5-T</b>	Barbeni et al., 1987; Chiron et al., 1997; Ollis et al., 1991a; Pelizzetti et al., 1993.
<b>Cianobenzoato</b>	Muszkat et al., 1995				
		<b>Iprobenfos</b>	Texier et al., 1999a; 1999b.	<b>2,3,6-TBA</b>	Bianco Prevot et al., 1999b.
<b>Cicloato</b>	Mogyoródi et al., 1993; Vidal, 1991.	<b>soprotiolane</b>	Hasegawa, 1998.	<b>Terbutilazina</b>	Mansour et al., 1997.
<b>Cloroxinil</b>	Muszkat et al., 1992				
<b>Clorpirifos</b>	Chiarenzelli et al., 1995.	<b>Isoproturon</b>	Mansour, 1997	<b>Terbutrin</b>	Muszkat et al., 1992.
<b>Clorsulfuron</b>	Maurino et al., 1999			<b>Tetraclorofenol</b>	Pelizzetti et al., 1985
				<b>Tetraclorvinfos</b>	Herrmann, 1999 c; Kerzhentsev et al., 1993
<b>2,4-D</b>	Chiron et al., 1997; 2000; D'Oliveira, 1993 a; Herrmann et al., 1998; 1999c; Lu et	<b>Lindano</b>	Vidal, 1991. Chazed, 1997; Chiron et al., 1997.	<b>Tetradifon</b>	Chiron et al., 1997; Hasegawa, 1998.
	et	<b>Malation</b>	Guillard et al.,	<b>Thiram</b>	Maurino et al., 1999.

Plaguicida	Referencias	Plaguicida	Referencias	Plaguicida	Referencias
	al., 1995, 1997; Martin et al., 1995; Müller, 1998; Pichat et al., 1993a; 1993 b; Trillas et al., 1995; Sun et al., 1995. Domíngu ez, 1998;	<b>Manuron</b>	1995; Guillard et al., 1996; Herrmann, 1999c; Malato et al., 1996. Sabin , 1992; Vidal, 1994.	<b>Tifensulfuron- metil</b>	Nishida et al., 1994.
<b>DBS</b>				<b>Tiobencarb</b>	Nishida et al., 1994.
				<b>Tioçarbaril</b>	Chiarenzelli et al., 1995.
			Doong et al., 1997; Mak et al., 1992; 1993; Muszkat et al., 1995.	<b>Triadimefon</b>	Herrmann, 1999c
<b>DCB</b>	Muszkat et al., 1992.	<b>MCC</b>	Tanaka, 1999.	<b>Triclorofenol</b>	Barbeni et al., 1987; D'Oliveira et al., 1993; Jardim et al., 1997; Ollis et al., 1991a; Pelizzetti et al., 1985; 1993;
		<b>Metamidofos</b>	Doong et al., 1997; Hisanaga et al., 1990; Malato et al., 1999b		
<b>DCDD</b>	Pelizzetti et al., 1988		Mansour, 1997.		
		<b>Metamitron</b>			
<b>DDT</b>	Borello et al., 1989; Chazed et al., 1997; Chiron et al., 1997; Herrmann , 1999c; Pelizzett i et al., 1985; 1993; Sabin, 1992; O'Shea et al., 1997a.	<b>Metolaclor</b>	Chiron et al., 1997; Muszkat et al., 1992.	<b>Triclopyr</b>	Tanaka et al., 1994; Poulius, 1998.
		<b>Metobromuron</b>			
		<b>MIPC</b>	Tanaka et al., 1999.	<b>Trietazina</b>	Muszkat et al., 1992; Pelizzetti et al., 1990b.
		<b>MMPU</b>	Muszkat et al., 1992.		
<b>DEMP</b>	Chen et al., 1996.	<b>Molinato</b>	Mogyoródi et al, 1993;		
		<b>Monocrotofos</b>	Vidal, 1991.		

<b>Plaguicida</b>	<b>Referencias</b>	<b>Plaguicida</b>	<b>Referencias</b>	<b>Plaguicida</b>	<b>Referencias</b>
<b>DEP</b>	Tanaka et al., 1992; Muneer et al., 1998;	<b>Monuron</b>	Augliaro, 1993;	<b>Vernolato</b>	Mogyoródi et al., 1993; Vidal, 1991.
<b>Diazinon</b>	Hisanaga et al., 1990.	<b>MPMC</b>	Pramauro et al., 1993;	<b>Vinclozolina</b>	Hustert et al., 1997.
<b>Dicloran</b>	Doong et al., 1997; Hasegawa, 1998.; Mak et al., 1992; Mansour, 1997. Chiarenzelli et al., 1995.	<b>MTMC</b>	Tanaka, 1999.	<b>XMC</b>	Tanaka, 1999.
		<b>O-Cloroanilina</b>	Tanaka, 1999.		
		<b>Oxamilo</b>	Texier 1999a.; Malato et al., 2000b		
		<b>Paraquat</b>	Moctezuma, 1999.		
<b>Dicloroanilina</b>	Muszkat et al., 1995.	<b>Paration</b>	Chen et al., 1996; Chiron et al., 1997; Herrmann, 1999c.		
		<b>Paration-metil</b>	Chiron et al., 1997, 2000.		
		<b>PCDD</b>	Barbeni et al., 1986; Pelizzetti et al., 1985		
		<b>PCDF</b>	Barbeni et al., 1986; Pelizzetti et al., 1985.		

## Referencias

- Aguado M.A., Gimenez G., Cervera-March S. 1991. Continuous photocatalytic treatment of Cr(VI) effluents with semiconductor powders. *Chemical Engineering Communications* 104, 71.
- Agüera A., Almansa E., Malato S., Maldonado I., Fernandez-Alba A. 1998. Evaluation of photocatalytic degradation through advanced oxidation processes: An overview. *Analyses* 26, 245-251.
- Agüera A., Almansa E., Tejedor A., Fernández-Alba A. R., Malato S., Maldonado M. I. 2000. Photocatalytic pilot scale solid-phase extraction followed by gas and liquid chromatography with mass spectrometry detection. *Environmental Science and Technology* 34(8), 15, 1563-1571.
- Ajona J. A., Vidal A. 2000. The use of CPC collectors for detoxification of contaminated water: design, construction and preliminary results. *Solar Energy* 68(1), 109-120.
- Albert L. A. 1998. Los plaguicidas persistentes y sus efectos a largo plazo. II Simposio Internacional Sobre Agricultura Sostenible. México, D.F.
- Aldama A. 2000. La ingeniería y el sector agua. En A. Aldama y F. Arreguín (Eds.) *Los retos de la Ingeniería en el Siglo XXI*. Academia Nacional de Ingeniería, A.C. México D.F.
- Al-Ekabi H. (Ed.). 1997. *The Third International Conference on TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*. Orlando, USA.
- Al Ekabi H.(Ed.). 1998. *The 1998 European Workshop on Water and Air Treatment by Advanced Oxidation Technologies: Innovative and Commercial Applications*, Lausanne, Suiza.
- Al-Ekabi H., Serpone N.1988. Kinetic studies in heterogeneous photocatalysis. Photocatalytic degradation of chlorinated phenols in aerated aqueous solutions over TiO<sub>2</sub> supported on glass matrix. *Journal of Physical Chemistry* 92, 5726.
- Arancibia C.A., Bandala E.R., Estrada C.A. 2002a. Radiation absorption and rate constants for carbaryl photocatalytic degradation in a solar collector. *Catalysis Today* 76, 149-159.
- Arancibia C.A., Bandala E.R., Estrada C.A. 2002b. Radiation absorption in parabolic trough and CPC solar photocatalytic reactors. En: *Proceedings of the 11th Solar PACES International Symposium on Concentrated Solar Power and Chemical Energy Technologies* pp. 445-451. Septiembre 4-6. Zurich, Suiza.

- Asociación Nacional de la Industria Química (ANIQ). 1996. Anuario estadístico de la industria química mexicana 1996. Mexico D.F. México.
- Assabane A., Ait Ichou Y., Tahiri H., Guillard C., Hermann J.M.. 2000. Photocatalytic degradation of polycarboxylic benzoic acids in UV-irradiated aqueous suspensions of titania. *Applied Catalysis B*:24(2), 71-87.
- Augliaro V. 1993. Kinetics of heterogeneous photocatalytic decomposition of monuron over anatase titanium dioxide powder. *Research in Chemical Intermediates* 19(9), 839-853.
- Augliaro V., Parmisano L., Schiavello M. 1991. Photon absorption by aqueous TiO<sub>2</sub> dispersion contained in a stirred photoreactor. *AIChE Journal* 37(7), 1096.
- American Water Works Association (AWWA) 1995. *Standard Methods for Water and Wastewater Analysis*. 19 Edición pp 4-83. Washington, D.C., USA.
- Bahnemann D.W., Bockelmann D., Goslich R. 1991. Mechanisms of organic transformations on semiconductor particles. En: *Photochemical conversion and storage of solar Energy*. Pelizzetti E. y M. Schiavello (Eds.) pp.251-276, Kluwer Academic Pub. Co., New York, USA.
- Bahnemann D.W., Bockelmann D., Goslich R., Hilgendorf M. 1994. Photocatalytic detoxification of polluted aquifers: Novel catalyst and solar applications. En: G.R. Helz, R.G. Zepp, D.G. Crosby (Eds.) *Aquatic and surface photochemistry*. Lewis Publishers. Boca Raton, Florida, USA.
- Bahnemann D.W., Cunningham J., Fox M.A., Pelizzetti E., Serpone N. 1994. Photocatalytic treatment of water. En: *Aquatic and surfaces photochemistry*. Helz G.R., Zepp R.G., Crosby D.G. (Eds.) Lewis Publishers, pp. 349-368. Amsterdam, Holanda.
- Bandala E.R., Octaviano J.A., Albitier V., Torres L.G. 1998. En: *Designing and Applying Treatment Technologies*. En: Wickramanayake, G.B. y R.E. Hinchee (Eds.) Battelle Press págs.177-182. Columbus, Ohio, USA.
- Balciglu A., Getof N., Bekbölet M. 2000. A comparative study for the synergistic effect of ozone on the  $\gamma$ -irradiated and photocatalytic reaction of 4-chlorobenzaldehyde. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*:135(2-3), 229.
- Barbeni, M. 1984. Photodegradation of pentachlorophenol catalyzed by titanium dioxide particles. *Nouveau Journales de Chimica* 8, 547-550.
- Barbeni M., Morello M., Pramauro E., Pelizzetti E., Vincenti M., Borgarello E., Serpone N. 1987. Sunlight photodegradation of 2,4,5-trichlorophenoxy acetic acid

and 2,4,5-trichlorophenol on TiO<sub>2</sub>. Identification of degradation pathway. *Chemosphere* 16 (6), 1165-1179.

Barbeni M., Pramauro E., Pelizzetti E. 1986. Photochemical degradation of chlorinated dioxins, biphenils phenols and benzene on semiconductor dispersions. *Chemosphere* 15 (9), 1913-1916

Bellobono I.R. 1995. Pre-industrial experience in advanced oxidation and integral photodegradation of organics in potable waters and wastewaters by Photoperm membranes inmovilizing TiO<sub>2</sub> and promoting photocatalysis. *Journal of Membrane Science* 102, 139-147.

Bianco-Prevot A., Pramauro E., de la Guardia M. 1999a. *Chemosphere* 39 (3), 493-502.

Bianco-Prevot A., Vicenti M., Bianciotto A., Pramauro E. 1999b. Photocatalytic and photolytic transformation of chlorabem in aqueous solutions. *Applied Catalysis B: Environmental* 22(2), 149-158.

Blake D., Webb J., Turchi C., Magrini K. 1991. Kinetic and mechanistic overview of TiO<sub>2</sub>. Photocatalyzed oxidation reaction in aqueous solution. *Solar Energy Materials* 24, 584-593.

Blake D.M. 1994, 1995, 1997, 1999, 2000. a) Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air. (b) Update Number 1 To June 1995. (c) Update Number 2 To October 1996. (d) Update Number 3 To January 1999. National Technical Information Service, US Dept. of Commerce, Springfield, USA.

Blanco J., Malato S., Carmona F., Martínez F. 1994. Effective industrial waste water treatment by solar photocatalysis; application to fine chemicals spanish company. *Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Symposium on Solar Thermal Concentrating Technologies Vol. 3. Moscow, Rusia.*

Blanco J., Malato S., Fernández P., Vidal A., Morales A., Trincado P., Oliveira J. C., Minero C., Musci M., Casalle C., Brunotte M., Tratzky S., Dischinger N., Funken K.-H., Sattler C., Vincent M., Collares-Pereira M., Mendes J. F., Rangel C.M. 2000a. Compound parabolic concentrator technology development to commercial solar detoxification applications. *Solar Energy* 67(4-6), 317-330.

Blanco J., Malato S., Fernández P., Cáceres J., Campos A., Carrión A. 2000b. Optimización de la mineralización fotocatalítica de pesticidas en una planta solar mediante adición de especies inorgánicas oxidantes: Aplicación al reciclado de envases de pesticidas. *Informes técnicos Ciemat 923, Editorial CIEMAT. Madrid, España.*



Blanco J., Malato S. 2001. Solar detoxification. UNESCO, Natural Sciences, World Solar Programme 1996-2005. Washington, USA.

Blanco J. 2002. Desarrollo de colectores solares sin concentración para aplicaciones fotoquímicas de degradación de contaminantes persistentes en agua. Tesis Doctoral, Universidad de Almería. Almería, España.

Bockelmann D., Weichgrebe D., Goslich R., Bahnemann D. 1995. Concentrating versus non-concentrating reactors for solar water detoxification. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 38, 441-451.

Brandi R.J., Alfano O., Cassano A.E. 1996. Modeling of radiation absorption in a flat plate photocatalytic reactor. *Chemical Engineering Sciences* 51, 3169-3174.

Brandi R. J., Alfano O.M., Cassano A.E. 2000. Radiation field modeling in a flat plate solar collector. *Environmental Science and Technology* 34, 2623.

Brandi R.J., Alfano O.M., Cassano A.E. 1999a. Rigorous model and experimental verification of the radiation field in a flat-plate solar collector simulator employed for photocatalytic reactions. *Chemical Engineering Sciences* 54, 2817.

Brandi R.J., Alfano O.M., Cassano A.E. 1999b. Collection efficiencies of UV radiation in solar photocatalytic reactors. Comparison of flat-plate and parabolic trough reactors with a rigorous mathematical model. *Advanced Oxidation Technologies* 4 (1), 76-84.

Brillas E., Mur E., Sauleda R., Sánchez L., Peral J., Domenech X., Casado J.. 1998. Degradation of 4-chlorophenol by anodic oxidation, electro-Fenton, photoelectro-Fenton and peroxi-coagulation processes. *Applied Catalysis B*; 16, 31.

Brucato A., Rizzuti L. 1997a. Simplified modeling of radiant fields in heterogeneous photoreactors 1. Case of zero reflectance. *Industrial Engineering and Chemical Research* 36, 4748-4755.

Brucato A., Rizzuti L. 1997b. Simplified modeling of radiant fields in heterogeneous photoreactors 2. Limiting "two flux" model for the case of reflectance greater than zero. *Industrial Engineering and Chemical Research* 36, 4740-4747.

Brun H. 1995. Photocatalytic degradation of carbethamyn pesticide. *Environmental Technology* 16, 395-400.

Cabrera M.I., Alfano O.M., Cassano A.E. 1996. Absorption and scattering coefficients of titanium dioxide particulate suspensions in water. *Journal of Physical Chemistry* 100, 20043.

- Cáceres J., Malato S., Rodríguez A. 2003. Evaluación analítica y optimización de procesos de oxidación avanzada en planta piloto solar. Editorial CIEMAT. Madrid, España.
- Carey J.H., Lawrence J., Tosine H.M. 1976. Photodechlorination of PCBs in the presence of  $TiO_2$  in aqueous suspensions. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 16 (6), 679-701.
- Cassano, A.E. 1968. Ingeniería de reactores para aplicaciones en fotocatalisis. *Revista de la Facultad de Ingeniería Química. Santa Fé (Argentina)*, 37, 469.
- Cassano A.E., Alfano O. 2000. Reactor engineering of suspended solids heterogeneous photocatalytic reactors. *Catalysis Today* 58(2-3), 167-197.
- Cassella R.J., Garrigues A., Satelli R.E., De la Guardia M. 2000. Spectrometric determination of carbaryl by on-line elution after its preconcentration onto polyurethane foam. *Talanta* 52 (4), 717-725.
- Chen, S. F., Mengyue Z., Yaowu T. J. 1996. Photocatalytic degradation of pesticide dicofol. *Microchemistry* 54, 54-58.
- Chen, S. F. 1997. Intermedites isolation and structural characterization from dicofol photocatalytic degradation. *Journal Environmental Science* 9 (3), 278-282.
- Chazed M. 1997. Lindane degradation using powdered titanium dioxide and UV radiation. *Indian Journal of Environmental Health* 39 (3), 222-229.
- Chiarenzelly J.R., Scudato R.J., Rafferty D.E., Wunderlich M.L., Roberts R.N., Pagano J.J., Yates M. 1995. Photocatalytic degradation of simulated pesticides rinsates in water and water soil matrices. *Chemosphere* 30 (1), 173-185.
- Chiron S., Fernández-Alba A.R., Rodríguez A. 1997. Pesticide chemical oxidation processes: an analytical approach. *Trends in Analytical Chemistry* 16 (9), 518-525.
- Chiron S., Fernández-Alba A. R., Rodríguez A., García Calvo E. 2000. Pesticide chemical oxidation: State-of-the-art. *Water Resources* 34 (2), 366-377.
- Cuevas S. 2003. Transporte de radiación solar UV en un reactor fotocatalítico de canal parabólico. Tesis de Maestría. Centro de Investigación en Energía. Universidad Nacional Autónoma de México. Temixco, Morelos, México.
- Curcó D., Malato S., Blanco J., Giménez J. 1996a. Photocatalytic degradation of phenol: comparison between pilot-plant scale and laboratory results. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 44, 199-217.
- Curcó D., Malato S., Blanco J., Giménez J., Marco P. 1996b. Photocatalysis and radiation absorption in a solar plant. *Solar Energy* 56 (5), 387-400.

D'Oliveira J.C., Minero C., Pelizzetti E., Pichat P. 1993a. Photodegradation of dichlorophenols and trichlorophenols in TiO<sub>2</sub> aqueous suspensions: kinetic effects of positions of the Cl atoms and identification of the intermediates. *Journal of Environmental Science and Health A*: 28(4), 941-962.

D'Oliveira J.C., Minero C., Pelizzetti E., Pichat P. 1993b. Photocatalytic destruction of hazardous chloride on nitrogen-containing aromatics in water. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 72, 261-267.

Domínguez C., García J., Pedraz M.A., Torres A., Galán M.A. 1998. Photocatalytic oxidation of organic pollutants in water. *Catalysis Today* 40(1), 85-101.

Doong R., Chang W. 1997. Photoassisted titanium dioxide mediated degradation of organophosphorus pesticides by hydrogen peroxide. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 107, 239-244.

Fernández-Ibáñez P., Malato S., De Las Nieves F. 1999. Relationship between TiO<sub>2</sub> particle/size and reactor diameter in solar photodegradation efficiency. *Catalysis Today* 54, 195-204.

Franch M.I., Ayllón J.A., Peral J., Domenech X. 2002. Photocatalytic degradation of short-chain organic diacids. *Catalysis Today* 2772, 1-13.

Giménez J., Curcó D., Queral M.A. 1999. Photocatalytic treatment of phenol and 2,4-dichlorophenol in a solar plant in the way to scaling-up. *Catalysis Today* 54(2-3); 229-243.

Giménez J., Curcó D. 2001. Modelos cinéticos y de radiación en sistemas fotocatalíticos. En: M.A. Blesa (Ed.). *Eliminación de Contaminantes por fotocatalisis heterogénea*. Editorial CYTED. La Plata, Argentina.

Goslich R., Bahnmann D., Schumacher H., Benz V., Müller M. 1997. Solar Thermal Concentrating Technologies. En: *Proceedings of Eighth International Symposium*. Becker M., Böhmer M. (Eds.) pp.1337-1353. Köln, Alemania.

Grela M.A., Loeb B., Restrepo G.M., Lagorio M.G., San Román E. 2001. Los mecanismos de destrucción de contaminantes orgánicos. En M.A. Blesa (Ed.) *eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*. Editorial CYTED. La Plata, Argentina.

Guillard C. 1995. Use of the TiO<sub>2</sub>-UV system to detoxify water contaminated by lindane. *Contaminated Soil 95*, Kluwer Acad. Press, pp. 1233-1234. Nueva York, USA.

- Guillard C., Pichat P., Huber G., Hoang-Van C. 1996. The GC-MS analysis of organic intermediates from the TiO<sub>2</sub> photocatalytic treatment of water contaminated by lindane. *Journal of Advanced Oxidation Technology* 1(1), 53-60.
- Guillard C. 2000. Photocatalytic degradation of butanoic acid: influence of its ionization state on the degradation pathway comparison with O<sub>3</sub>/UV process. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 135(1), 65-75.
- Hayo M.G., Van der Werf M. 1996. Assesing the impact of pesticides on the environment. *Agricultural Ecosystem and Environment* 60, 81-96.
- Hasegawa K. 1998. Photocatalytic degradation of tetradifon pesticide. *Denki Kagaku*, 66(6), 625-634.
- Halmann M.M. 1996. Photodegradation of water pollutants. CRC Press Nueva York, USA.
- Herrmann, J. M. 1999. Water treatment by heterogeneous catalysis. *Catalysis Science and Service*, 1 (Environmental Catalysis), 171-194.
- Herrmann J.M., Disdier J., Pichat P., Malato S., Blanco J. 1998. TiO<sub>2</sub> based solar photocatalytic detoxification of water containing organic pollutants. Case studies of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and benzofuran. *Journal of Applied Catalysis B: Environmental* 17, 15-23.
- Herrmann J.M., Guillard C., Arguello M., Agüera A., Tejedor A., López S., Fernández-Alba A. R. 1999b. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today* 54, 353-367.
- Herrmann J.M., H. Tahiri, C. Guillard, P. Pichat. 1999a. Photocatalytic degradation of pesticide primiphos methyl. Determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods. *Catalysis Today* 54 (1), 131.
- Hidaka H., Jou H., Nohara K., Zhao J. 1992a. Photocatalytic degradation of phosphorous pesticides using titanium dioxide suspensions. *Chemosphere*, 25(11), 1589-1597.
- Hidaka H., Nohara K., Zhao J., Serpone N., Pelizzetti E. 1992b. Photooxidative degradation of the pesticide permethrin catalysed by irradiated TiO<sub>2</sub> semiconductor slurries in aqueous media. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 64, 247-254.
- Hilgendorff M., Bockelmann D., Nogueira R.P., Weichgrebe D., Jardim W.F., Bahnemann D., Goslich R. 1992. Photocatalytic decomposition of aliphatic halogenated hydrocarbons in water: Laboratory studies and solar applications.

Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Symposium on Solar Thermal Concentrating Technologies Vol. 2. Mojacar, España.

Hisanaga T., Harada K., Tanaka K. 1990. Photocatalytic degradation of organochloride compounds in suspended TiO<sub>2</sub>. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 54, 113-118.

Hustert K., Moza P. N. 1997. Photochemical degradation of dicarboximide fungicides in the presence of soil constituent. *Chemosphere* 35(1-2), 33-37.

Hulstrom R., Bird R., Riordan C. 1985. Spectral solar irradiance data sets for selected terrestrial conditions. *Solar Cells* 15, 362.

Instituto Nacional de Estadística, Geografía e informática (INEGI). 2000. Encuesta Industrial Mensual. México D.F. México.

Ishimaru A. 1997. Wave propagation and scattering in random media. Oxford University Press. Oxford, U.K.

Jardim, W. F., Morales, S. G., Morales, M., Takiyama, K. 1997. Photocatalytic degradation of aromatic chlorinated compounds using TiO<sub>2</sub>: toxicity of intermediates. *Water Research* 31(7), 1728-1732.

Jeter S.M. 1987. Analytical determination of the optical performance of practical parabolic trough collectors from design data. *Solar Energy* 39(1), 11-21.

Jiménez A.E., Estrada C., Cota A.D., Roman A. 2000. Photocatalytic degradation of DBSNa using solar energy. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 60, 85-95.

Kerzhentsev M., Guillard C., Herrmann J.M., Pichat P. 1993. Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, pp. 601-606. Elsevier Science Publishers B.V., Londres, U.K.

Kerzhentsev M., Guillard C., Herrmann J.M., Pichat P. 1996. Photocatalytic pollutant removal in water at room temperature: case study of the total degradation of the insecticide fenitrothion. *Catalysis Today* 27, 215-220.

Kisch H. 1989. What is photocatalysis? En: N. Serpone, E. Pelizzetti (Eds.) *Photocatalysis fundamentals and applications*. John Wiley and Sons, Nueva York, USA.

Kinkennon A.E., Green D.B., Hutchinson B. 1995. UV degradation of pyrimidinic herbicides using powder titanium dioxide suspensions. *Chemosphere* 31(7), 3663-3671.

Kyriacou G., Tzoanas K., Poulius I. 1997. Photocatalytic degradation of pesticides. *Journal of Environmental Science and Health A* 32 (4), 963-977.



- Legrini O., Oliveros E., Braun A.M. 1993. Photochemical process for water treatment. *Chemical Review* 93, 671.
- Lu M. C. 1993. Herbicides degradation using advanced oxidation technologies. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 76, 103-110.
- Lu M.C., Roam G.D., Chem J.N., Huang C.P. 1995. Photocatalytic degradation of herbicides: intermediates identification. *Chemical Engineering Communications* 139, 1-13.
- Lu M.C., Chen J.N. 1997. Pretreatment of pesticide wastewater by photocatalytic oxidation. *Water Science and Technology* 36 (2-3), 117-122 .
- Lu M.C., Chen J.N., Tu M.F. 1999. Photocatalytic oxidation of herbicide Diquat. *Environmental Science Health B: 34* (5), 859-872.
- Mak M.K.S., Hung T. 1992. Pesticide wastewater treatment using photocatalytic processes. *Toxicology and Environmental Chemistry* 36, 155-168.
- Mak M.K.S., Hung S.T. 1993. Toxicity reduction of water polluted with pesticides by advanced oxidation technologies. *Environmental Science and Technology* 14, 265-269.
- Malato S. 1999. Solar photocatalytic decomposition of pentachlorophenol dissolved in water. Editorial CIEMAT, Madrid, España.
- Malato S., Blanco J., Estrada C., Bandala E.R. 2001b. Degradación de plaguicidas. En M.A. Blesa (Ed.) *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*. Editorial CYTED. La Plata, Argentina.
- Malato S., Blanco J., Fernandez-Alba A. R., Agüera A. 2000a. Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: Acrinathrin. *Chemosphere* 40, 403-409.
- Malato S., Blanco J., Herrmann J.M. 2000c. Solar catalysis for water decontamination. *Catalysis Today* 54 (2-3); 193-194.
- Malato S., Blanco J., Richter C., Braun B., Maldonado M.I. 1998. Enhancement of the rate of solar photocatalytic mineralization of organic pollutants by inorganic species. *Applied Catalysis B: Environmental* 17, 347-356.
- Malato S., Blanco J., Richter C., Curco C., Gimenez J. 1997. Low concentrating CPC collectors for photocatalytic water detoxification. Comparison with a medium concentrating solar collectors. *Water Science and Technology* 35 (4), 157-164.



- Malato S., Blanco J., Richter C., Fernández P., Maldonado M.I. 2000b. Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: Oxamyl. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 64, 1-14.
- Malato S., Blanco J., Richter C., Milow B., Maldonado M.I. 1999. Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: methamidophos. *Chemosphere* 38(5), 1145-1156.
- Malato S., Blanco J., Richter C., Vincent M. 1996. Photocatalytic degradation of industrial residual waters. *Solar Energy* 56 (5), 401-410.
- Malato S., Maldonado M.I., Blanco J. 2001a. Descontaminación de aguas de lavado de envases de plaguicidas mediante fotocátalisis solar. Editorial CIEMAT. Madrid, España.
- Manilal V.B. 1992. Photocatalytic treatment of toxic organics in wastewater: toxicity of photodegradation products. *Water Research* 26 (8), 1035-1038.
- Mansour M., Feich E.A., Behecti A., Scheunert I. 1997. Experimental approaches to studying the photostability of selected pesticides in water and soil. *Chemosphere*, 35(1-2), 39-50.
- Martin S.T., Lee A.T., Hoffmann M.R. 1995. Photocatalytic degradation of pesticide-acaricides in aqueous suspensions of TiO<sub>2</sub>. *Environmental Science and Technology* 29, 2567-2573.
- Mao Y., Schoeneich C., Asmus K.D. 1993. By products formation during degradation of pesticides in aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry* 95, 10080.
- Maurino V., Minero C., Pelizzetti E., Vincenti M. 1999. Photocatalytic transformation of sulfonylurea herbicides over irradiated titanium dioxide particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemistry and Engineering Aspects*, 151, 329-338.
- Minero C., Pelizzetti E., Malato S., Blanco J. 1993. Large solar plant photocatalytic water decontamination: degradation of pentachlorophenol. *Chemosphere* 26 (12), 2103-2119.
- Minero C., Pelizzetti E., Malato S., Blanco J. 1996. Large solar plant photocatalytic water decontamination: Effect of operational parameters. *Solar Energy* 56 (5), 421-428.
- Moctezuma, E. 1999. Mineralization of pesticides in polluted water. *Chemosphere* 39 (3), 511-517.
- Modest M.F. 1993. Radiative Heat Transfer. McGraw-Hill. Nueva York, USA.

- Mogyoródi F., Vidal A., Romero M., Sánchez B. 1993. Photolytic and photocatalytic degradation of thiocarbamate pesticides in water. ISES Solar World Congress Budapest, Hungria.
- Morrison R.J., Harrison N., Canggihya P.C. 1996. Organochlorine contaminants in the estuarine and coastal marine environments of the Fiji Islands. *Environmental Pollution* 93 (2), 159-167.
- Moza P. N., Hustert K., Pal S., Sukul P. 1992. Photocatalytic degradation of pendimethanil and alachlor. *Chemosphere*, 25 (11), 1675-1682.
- Mukherje P.S. 1999. Major challenges in the design of a large-scale photocatalytic reactor for water treatment. *Chemical Engineering Technology* 22, 253-260.
- Müller T.S. 1998. Formation of toxic intermediates upon the photocatalytic degradation of pesticides. *Chemosphere* 26(9), 2043-2055.
- Muneer M., Theurich J., Bahnemann D. 1998. Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of two major organic pollutants: 1,2-diethyl phthalate and Diuron. *Electrochemical Society Proceeding* 98(5), 174-187.
- Muszkat L., Bir L., Feigelson L. 1992. Solar photodegradation of xenobiotic contaminants in polluted well water. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 65, 409-417.
- Muszkat L., Bir L., Feigelson L. 1995. Solar photocatalytic mineralization of pesticides in polluted waters. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 87, 85-88.
- Nair A.R., Mandapati, P., Dureja P., Pallai. M. 1996. DDT and HCH load in mothers and their infants in Delhi, India. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 56 (1), 58-64.
- Nishida K., Ohgaki S. 1994. Sulfurated pesticide oxidation using titanium dioxide suspensions. *Water Science and Technology* 30(9), 39-46.
- Okamoto K., Yamamoto Y., Tanaka H., Itaya A. 1985. Heterogenous photocatalytic decomposition of phenol over  $TiO_2$  powder. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 58, 2023.
- Olver F.W.L. 1972. Modified Bessel functions. En M. Abramowitz, I.A. Stegun (Eds.) *Handbook of Mathematical Functions*. Dover, Nueva York, USA.
- Ollis, D. F., Pelizzetti, E., Serpone, N. 1991a. Destruction of water contaminants. *Environmental Science Technology* 25 (9), 1523-1528.

- Ollis D.F., H. Al-Ekabi (Eds.). 1993. Photocatalytic purification and treatment of water and air. Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Holanda.
- OMS. 1998. Investigación en Salud y Ambiente XXXIII Reunión del Comité Asesor de Investigaciones en Salud de la Organización Panamericana de la Salud OPS/CAIS/98.05. Organización Mundial de la Salud, 1 al 3 de junio de 1998 Caracas, Venezuela.
- O'Shea, K. E. 1997. TiO<sub>2</sub> photocatalytic degradation of dimethyl- and diethyl-methylphosphonate, effect of catalyst and environmental factors. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 107, 221-226.
- Pacheco J.E., Tyner C.E. 1990a. Enhancement of processes for solar photocatalytic detoxification of water. 1990 ASME Solar Energy Division. International Solar Energy Conference. Miami, Florida, USA.
- Pacheco J.E., Prairie M., Evans L., Yellowhorse L. 1990b. Solar detoxification of water: outdoor testing of prototype photoreactors. Joint Solar Engineering Conference ASME, pp 43-49.
- Parreño R., Morales-Rubio A., De la Guardia M. 1994. On-line catalytic photodegradation of aldicarb. *Journal of Flow Injection Analysis* 11(1), 79-93.
- Pathirana H.M.K.K. 1997. TiO<sub>2</sub> oxidation of 3,4-DPA in water using UV irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 102, 273-277.
- Pelizzetti E. 1985. Sunlight photodegradation of haloaromatic pollutants catalyzed by semiconductor particulate materials. *La Chimica e L'Industria*, 67(11), 623-625.
- Pelizzetti E. 1987. Using sunlight to fight pollution. *Chimica e L'Industria*, 69 (10), 88-89.
- Pelizzetti E. 1990a. Photodegradation of xenobiotic contaminant in polluted well water. *Soil Science* 150(2), 523-526.
- Pelizzetti E. 1990b. Photocatalytic degradation of atrazine and other s-triazine herbicides. *Environmental Science and Technology* 22, 1559-1565.
- Pelizzetti E. 1992. Identification of photocatalytic degradation pathways of 2-Cl-s-triazine herbicides and detection of their decomposition intermediates. *Chemosphere* 24 (7), 891-910.
- Pelizzetti E. 1993. Photocatalytic Process for Destruction of Organic Water Contaminants". *Chem. Reactor Tech. for Environ Safe Reactors and Products*. pp. 577-608. Kluwer Academic Pub., Amsterdam, Holanda.

- Pelizzetti E., Carlin V., Minero C., Grätzel C. K. 1991. Enhancement of the rate of photocatalytic degradation on TiO<sub>2</sub> of 2-chlorophenol, 2,7-dichlorodibenzodioxin and atrazine by inorganic oxidizing species. *New Journal of Chemistry* 15 (5), 351-359.
- Pelizzetti E., Maurino V., Minero C., Zerbini O., Borgarello E. 1989. Photocatalytic purification and treatment of water and air. *Chemosphere* 18 (7-8), 1437-1445.
- Percherancier J.P., Chapelon R., Pouyet B. 1995. Semiconductor sensitized photodegradation of pesticides in water. The case of carbetamide. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 87, 261-266.
- Pérez L. 2003. Determinación de la eficiencia de tres concentradores solares utilizados en la degradación fotocatalítica de contaminantes disueltos en agua. Tesis de Maestría en Ingeniería Química. Universidad de Sonora. Hermosillo, Sonora, México.
- Pichat P., D'Oliveira J.C., Maffre J.F., Mas D. 1993a. Destruction of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) in water by TiO<sub>2</sub>-UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Uv or direct photolysis. *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*. Elsevier Sci. Publish. pp. 683-688. Londres, U.K.
- Pichat P., Guillard C., Maillard C., Amalric L., D'Oliveira J.C. 1993b. TiO<sub>2</sub> photocatalytic destruction of water aromatic pollutants: intermediates; properties-degradability correlation; effects of inorganic ions and TiO<sub>2</sub> surface area; comparison with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes. *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*. Elsevier Sci. Publish. B.V., pp. 207-223. Londres, U.K.
- Poulios I. 1998. Photocatalytic decomposition of triclopyr over aqueous semiconductor suspensions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 115, 175-183.
- Puckett L. 1994. Nonpoint and Point sources of nitrogen in mayor watersheds in the United States, USGS Report 94-4001. Florida, USA.
- Pramauro E., Vincent M., Augliaro V., Palmisano L. 1993. Photocatalytic degradation of monuron in aqueous TiO<sub>2</sub> dispersions. *Environmental Science and Technology* 27, 1790-1795.
- Rabek J.F. 1982. Chemical actinometers. En: *Experimental methods in photochemistry and photophysics*. Wiley & Sons, New York, USA.
- Rabl A. 1985. *Active solar collectors and their applications*. Oxford University Press. Londres, Inglaterra.

Reeves M., Schafer K., Hallward K., Katten A. 2000. Campos envenenados: Los trabajadores agrícolas y los pesticidas en California. Pesticide Action Network North America, [www.panna.org](http://www.panna.org).

Richard C., Bengana S. 1996. pH effect in the photocatalytic transformation of a phenyl-urea herbicide. *Chemosphere* 33 (4), 635-641.

Sauleda R., Brillas E. 2001. Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation catalized with  $\text{Fe}^{2+}$  and UVA light. *Applied Catalysis B: Environmental* 29, 135.

Sabin F. 1992. Photo-oxidation of organic compounds in the presence of titanium dioxide: determination of the efficiency. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 63, 99-106.

Segovia G. 2004. Degradación de plaguicidas carbámicos mediante fotocatalisis solar utilizando un colector de canal parabólico. Tesis de Licenciatura. Universidad Veracruzana. Xalapa, Veracruz. México.

Schiavello M. (Ed.). 1988. *Photocatalysis and Environment. Trends and Applications*, NATO ASI Series, Series C. Mathematical and Physical Sciences, vol. 237, Kluwer Academic Pub., Dordrecht, Holanda.

SSa. 1997. Dirección General de Medicina Preventiva. Secretaría de Salud, [www.ssa.gob.mx](http://www.ssa.gob.mx).

Serpone N. 1993. Heterogeneous photocatalyzed oxidation of phenol, cresols and fluorphenols in  $\text{TiO}_2$  aqueous suspensions. *Advanced Chemistry Series* 238, 281-314.

Serpone N., Maruthamuthu P., Pichat P., Pelizzetti E., Hidaka H. 1995. Exploiting the interparticle electron transfer process in the photocatalyzed oxidation of phenol, 2-chlorophenol and pentachlorophenol: chemical evidence for electron and hole transfer between coupled semi conductor. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 88, 247-255.

Serpone N., Pelizzetti E. 1989. *Photocatalysis: Fundamentals and applications*. Wiley-Interscience. John Wiley & Sons. Nueva York, USA.

Serpone N., Salinaro A. 1999. Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis. *Pure and Applied Chemistry* 27, 303.

Serra F., Trillas M., Garcia J., Domènech X. 1994. Titanium dioxide photocatalyzed oxidation of 2,3-dichlorophenol. *Journal of Environmental Science and Health A* 29 (7), 1409-1421.



Sitarska E., Klucinski, W., Faaundez R., Duszewka A., Winnicka A., Goralezky K. 1993. Concentration of PCBs, HCB, DDT and HCH isomers in the ovaries mammary gland and livers of cows. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 55(6), 858-869.

Spadoni G., Bandini E., Santarelli F. 1978. Radiative transfer in photocatalytic processes. *Chemical Engineering Sciences* 33, 517.

Spott T., Svaasand L.O. 2000. Collimated light sources in the diffusion approximation. *Applied Optics* 39, 6453-6465.

Sullivan J.M. 1994. TiO<sub>2</sub> catalyzed photo oxidation of atrazine in dilute aqueous solutions under solar irradiation: process development. *Proceedings of the ASME International Solar Energy Conference*. San Francisco, USA.

Sun Y., Pignatello J. 1995. Evidence for surface dual hole-radical mechanism in the TiO<sub>2</sub> photocatalytic oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *Journal of Environmental Science and Technology* 29, 2065-2072.

Sun Y., Pignatello J. 1993. Activation of hydrogen peroxide by iron III chelates for abiotic degradation of herbicides and insecticides in water. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 41, 308-312.

Sundaram K.M.S., Szeto S.Y. J. 1987. Carbamic pesticide persistence in underground water. *Environmental Science and Health B* 22(5), 579-599.

Tanaka K. J. 1999. Photocatalytic degradation of organohalide compounds in semiconductor suspensions. *Molecular Catalysis A: Chemistry* 144, 425-430 (1999).

Tanaka K., Abe K., Sheng C. Y., Hisanaga T. 1992. Efficient photocatalytic degradation of chloral hydrate in aqueous semiconductor suspension. *Environmental Science and Technology* 26 (12), 2534-2536.

Tennakone K. 1997. Carbamic pesticide photocatalytic oxidation. *Water Research* 31(8), 1909-1912.

Texier I. 1999a. Organophosphorous pesticides mineralization using powdered titanium dioxide and UV radiation. *Journal of Physics IV France* 9(3), 289-294.

Texier I. 1999b. Oxidation by-products identification of pesticide TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Journal of Physics* 96, 430-436.

Tomin A., 1994. *The Pesticide Manual, a World Compendium*. 10th Edition. British Crop Protection Council. Croydon, UK.



Torimoto T., Ito S., Kuwabata S., Yoneyama H. 1996. Effects of absorbents used as supports for titanium dioxide loading on photocatalytic degradation of polypyrimidine. *Environmental Science and Technology* 30, 1275-1281.

Trillas M. 1994. Photocatalytic oxidation of phenol and 2,4-dichlorophenol over TiO<sub>2</sub>. ASME International Solar Energy Conference. San Francisco, USA.

Trillas M., Peral J., Domènech X. 1995. Kinetics constant in photocatalytic process. *Applied Catalysis B: Environmental* 5, 377-387.

Tseng J.M. 1991. Removal of chlorophenols from water by photocatalytic oxidation. *Water Science and Technology* 23, 377-387.

Turchi C.S., Ollis D.F. 1990. Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack. *Journal of Catalysis* 122, 178-192.

Vicent M., Esplugas S. Solar detox market. 1983. *Afinidad* 40, 453.

Vidal A. 1991. Degradación fotocatalítica contaminantes en agua: Catalizadores soportados sobre matrices. IER-CIEMAT. Proy. M8H01. Diciembre 1991.

Vidal A. 1994. Degradación fotocatalítica de lindano en agua con radiación solar. 3º Congreso Internacional de Química de la ANQUE. Tenerife, España.

Well M., Dillert R.H.G., Bahnemann D.W., Benz V.W., Mueller M.A. 1997. A novel nonconcentrating reactor for solar water detoxification. *Journal of Solar Energy Engineering* 119, 114-119.