

01149



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

---

---

POSGRADO EN INGENIERÍA  
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA

**Estudio de la degradación  
fotocatalítica de un colorante  
textil en un colector  
solar tipo CPC.**

*T E S I S*

que como Requisito Parcial para Obtener el Grado de:

**MAESTRA EN INGENIERÍA  
(Área Energía Opción Fototérmica)**

*P r e s e n t a:*

I.Q. Heidi Isabel Villafán Vidales

*Director de la tesis:*

Dr. Camilo Alberto Arancibia Bulnes.

Temixco, Morelos.

Febrero 2005

m340683



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

# NOMENCLATURA

## Abreviaturas

POAs.....Procesos de oxidación avanzada.  
 FC.....Factor de Concentración [soles].  
 CPC.....Concentrador Parabólico Compuesto.  
 ETR .....Ecuación de Transferencia de Radiación.  
 TLAVF.....Tasa Local de Absorción Volumétrica de Fotones.  
 ppm.....Partes por millón [mg/L].

## Símbología

$z$ .....Coordenada perpendicular a las caras de la celda [cm].  
 $q$ .....Flujo de la radiación incidente. [ $W/cm^2$ ]  
 $q_+$ .....Flujo radiativo hacia adelante en  $z$ . [ $W/cm^2$ ]  
 $q_-$ .....Flujo radiativo hacia atrás en  $z$ . [ $W/cm^2$ ]  
 $q_o$ .....Flujo radiativo global espectral entrante. [ $Wcm^{-2}nm^{-1}$ ]  
 $z_o$ .....Espesor del reactor. [cm]  
 $C_p$ .....Concentración del catalizador. [ $g/cm^3$ ]  
 $C_{prom}$ .....Concentración promedio del reactante. [ $g/cm^3$ ]  
 $C_c$ .....Concentración del compuesto orgánico [ppm].  
 $E_{bg}$ .....Ancho de banda de energía del semiconductor.  
 $e^-$ .....Electrón.  
 $h^+$ .....Hueco.  
 $e_L$ .....Tasa local de absorción volumétrica de fotones.  
 $O_L$ .....Compuesto orgánico.  
 $A_s$ .....Área de sección transversal.  
 $C_{L,c}$ .....Concentración local de reactante.  
 $V_T$ .....Volumen total [L].  
 $V_R$ .....Volumen de la parte iluminada.  
 $k_e$ .....Constante de formación de pares hueco-electrón.  
 $k_R$ .....Constante de recombinación.  
 $k_E$ .....Constante de equilibrio del radical superóxido.  
 $k_F$ .....Constante de formación del radical hidroxilo.  
 $k_O$ .....Constante de oxidación del NA24.  
 $k_{O,1}$ .....Constante de oxidación de  $R_1$ .  
 $k_{O,2}$ .....Constante de oxidación de  $R_2$ .  
 $k_{O,3}$ .....Constante de oxidación de  $R_3$ .  
 $k_{O,n}$ .....Constante de oxidación de  $R_n$ .  
 $k_D$ .....Constante de degradación del colorante.  
 $C_1$ .....Constante 1 [ $W/cm^2$ ].  
 $C_2$ .....Constante 2 [ $W/cm^2$ ].  
 $C_3$ .....Constante 3 [ $W/cm^2$ ].  
 $C_4$ .....Constante 4 [ $W/cm^2$ ].

A.....Constante adimensional.  
 B.....Constante adimensional.  
 A<sub>+</sub>.....Constante adimensional.  
 A<sub>-</sub>.....Constante adimensional.  
 G<sub>λ</sub>.....Cantidad de radiación incidente para diferentes λ. [W/cm<sup>2</sup>]  
 κG.....Cantidad de radiación absorbida dentro del reactor. [W/cm<sup>2</sup>]  
 h.....Constante de Plank (6.63 x 10<sup>-34</sup> Js).  
 c.....Velocidad de la luz en el vacío (2.998 x 10<sup>-10</sup> cm/s).  
 G.....Cantidad de radiación acumulada [W/cm<sup>2</sup>]  
 N<sub>A</sub>.....Número de Avogadro (6.022 x 10<sup>23</sup> mol<sup>-1</sup>).  
 t.....Tiempo (s).  
 P.....Potencia [W/m<sup>2</sup>].  
 P<sub>0</sub>.....Potencia de entrada.  
 hv.....Energía del fotón.

### Letras griegas

ρ.....Densidad y es el número de partículas por unidad de volumen.  
 σ.....Coeficiente de dispersión o esparcimiento volumétrico [cm<sup>-1</sup>].  
 β.....Coeficiente de extinción volumétrica [cm<sup>-1</sup>].  
 κ.....Coeficiente de absorción volumétrica [cm<sup>-1</sup>].  
 ω<sub>λ</sub>.....Constante. [cm<sup>-1</sup>]  
 α.....Operador adimensional.  
 β<sub>λ</sub><sup>\*</sup>.....Coeficiente específico de extinción. [cm<sup>2</sup>/g]  
 σ<sub>λ</sub><sup>\*</sup>.....Coeficiente específico de dispersión. [cm<sup>2</sup>/g]  
 κ<sub>λ</sub><sup>\*</sup>.....Coeficiente específico de absorción. [cm<sup>2</sup>/g]  
 δ<sub>d</sub>.....Reflectancia difusa.  
 τ<sub>b</sub>.....Transmitancia directa.  
 κ<sub>λ,c</sub>.....Coeficiente de absorción del colorante para cierta λ [cm<sup>-1</sup>].  
 κ<sub>T</sub>.....Coeficiente de absorción total [cm<sup>-1</sup>].  
 κ<sub>colorante</sub>.....Coeficiente de absorción del colorante [cm<sup>-1</sup>].  
 κ<sub>diox</sub>.....Coeficiente de absorción del dióxido de titanio. [cm<sup>-1</sup>].

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.  
 NOMBRE: Hedi Isabel Villafán  
Vidal  
 FECHA: 01/02/05  
 FIRMA: [Firma]

## AGRADECIMIENTOS

A mis padres: *Fernando Rafael Villafán Caro y Eva Vidales Zalapa.*  
Sin su apoyo y amor no lo hubiera logrado.

A mis hermanas. *Eva Jennifer y Katia Beatriz.*  
De quienes he aprendido mucho.

Al comite tutorial: *Dr. Benito Serrano, Dr. Raul Suárez, Dr. Oscar Jaramillo, Dr. Erick Bandala*  
Por sus comentarios y sugerencias de la tesis.

Al Dr. Camilo A. Arancibia Bulnes: Por dirigirme en el desarrollo de mi tesis y su apoyo incondicional.

Al Ing. Jose de Jesús Quiñones: Por su apoyo técnico en el desarrollo de los experimentos.

Al Ing. Hector Daniel Cortés González: Por su apoyo técnico en Linux.

Al CONACyT: Por la beca otorgada para realizar mis estudios.

Al proyecto CONACyT J36640-E : Por la beca otorgada durante la escritura de la tesis.

A la DGEP. Por la beca otorgada en la maestría.

A mis amigos y compañeros del CIE: *Guillermo B., por su apoyo en la escritura de la tesis en LateX, Cesar A. y Sandra, Luis, Daniella P., Marcos y Michelle, Andres, Alejandro C., Ricardo, Dr.Favio Manzini., Dra. Karina, Carlos A.*  
Gracias por todo su apoyo, por ayudarme a crecer en otros aspectos y por convertirse como mi familia.

---

# Contenido

---

<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>13</b>
1.1. Procesos Avanzados de Oxidación	13
1.2. Fotocatálisis Heterogénea	14
1.3. Contaminación por Colorantes	15
1.3.1. Colorantes	16
1.3.2. Colorantes Azoicos.	17
1.4. Sistemas de Concentración.	18
1.4.1. Reactores Fotocatalíticos para Tratamiento de Aguas	20
1.4.2. Concentradores Cilindro Parabólico Compuestos (CPCs)	21
1.5. Modelación de Reactores	21
1.6. Objetivos	24
<b>2. ANTECEDENTES</b>	<b>25</b>
2.1. Técnicas de Tratamiento de Contaminantes en Agua	25
2.2. Estudios sobre Degradación Fotocatalítica de Colorantes	27
2.3. Mecanismo de la Fotocatálisis Heterogénea.	28
2.4. Cinética de la Degradación Fotocatalítica.	29
2.4.1. Velocidad de Reacción.	30
2.4.2. Dependencia de la Velocidad de Reacción con la Intensidad de Iluminación	33
2.5. Colectores Parabólicos Compuestos (CPCs)	34
2.5.1. EL CPC como Reactor Fotocatalítico	37
2.6. Modelación de Reactores Fotocatalíticos	38
<b>3. TRANSPORTE DE RADIACIÓN</b>	<b>41</b>
3.1. Coeficientes de Absorción, Extinción y Dispersión	41
3.2. Ley de Lambert-Beer	42
3.2.1. Limitaciones del Modelo Lambert-Beer.	44
3.3. Modelo de Dos Flujos	45
3.3.1. Solución al Modelo de Dos Flujos	46

3.3.2. Expresión para La Radiación Local G en el Modelo de Dos Flujos . . . . .	51
3.4. Metodología Teórica . . . . .	52
<b>4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b>	<b>55</b>
4.1. Propiedades Ópticas . . . . .	55
4.1.1. Antecedentes . . . . .	55
4.1.2. Metodología . . . . .	56
4.2. Degradación del Colorante . . . . .	58
4.2.1. Metodología . . . . .	59
<b>5. RESULTADOS</b>	<b>63</b>
5.1. Propiedades Ópticas . . . . .	63
5.1.1. Colorante . . . . .	63
5.1.2. Catalizador . . . . .	66
5.2. Experimentos de Degradación . . . . .	66
5.3. Resultados Teóricos . . . . .	70
5.3.1. Distribución de Radiación . . . . .	70
5.3.2. Degradación . . . . .	74
<b>6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES</b>	<b>83</b>
6.1. Propiedades Ópticas . . . . .	83
6.2. Experimentos de Degradación . . . . .	84
6.3. Resultados teóricos . . . . .	87
6.4. Comparación de Resultados Experimentales y Teóricos . . . . .	89
6.5. Conclusiones . . . . .	90
<b>A. Cinética</b>	<b>93</b>
<b>B. Solución a la Ecuación Cuadrática Cinética</b>	<b>95</b>
<b>C. Serie de Taylor</b>	<b>97</b>
<b>D. Modelo de Dos Flujos</b>	<b>99</b>
<b>E. Condiciones de Frontera para el Modelo de Dos Flujos</b>	<b>105</b>
<b>F. Modelo de Dos Flujos (Valor 2)</b>	<b>107</b>
<b>G. Cantidad de radiación incidente (<math>G</math>)</b>	<b>111</b>

---

# Lista de Figuras

---

1.1. Diagrama de fotocatalisis heterogénea . . . . .	15
1.2. Representación de la estructura química del Naranja Ácido 24 . . . . .	18
1.3. Concentrador de foco lineal SEGS (solar Energy Generating Station) de la Corporación Luz en el sur de California.(Tomado de (CYTED editado por Blesa, 2001)) . . . . .	19
1.4. DEFRAC (Dispositivo para el Estudio de Flujos Radiativos Concentrados) del CIE-UNAM. . . . .	20
1.5. Receptor Central. Planta SolarTwo ubicada en Barstow, California. (Tomado de (CYTED editado por Blesa, 2001)). . . . .	21
1.6. Colector de placa plana, en las instalaciones de la Plataforma Solar de Almeria. (Tomado de (CYTED editado por Blesa, 2001)). . . . .	22
1.7. Reactor tubular experimental del CIE-UNAM. . . . .	22
1.8. Colector tipo balsa experimental, CIEMAT, España. (Tomado de (CYTED editado por Blesa, 2001)). . . . .	23
1.9. Colector cilindro parabólico Compuesto experimental del CIE-UNAM. . . . .	23
2.1. Dependencia de la velocidad de reacción con la intensidad luminosa. . . . .	34
2.2. Concentrador con un absorbedor con ángulo de aceptación $\theta_\alpha$ . . . . .	35
2.3. CPC de concentración 1 para un receptor tubular . . . . .	37
3.1. Interacción de la radiación con una partícula . . . . .	42
3.2. Bloque plano ortogonal. . . . .	43
3.3. Dirección de los flujos dentro del reactor. . . . .	46
3.4. Condiciones de frontera . . . . .	51
3.5. Flujo radiativo que recorre una distancia dz . . . . .	52
3.6. Diagrama de flujo del método teorico. . . . .	54
4.1. Estructura de Naranja ácido 24 (Resorcin Brown). PM= 445.43 g/mol. . . . .	57
4.2. Curva de absorbancia en función de la concentración de colorante para 430nm. . . . .	57
4.3. Instalación del CPC en la plataforma solar (CIE-UNAM). . . . .	60



4.4. CPC y radiometro UV de la plataforma solar (CIE-UNAM). . . . .	61
4.5. Vaso de precipitados en donde se recircula la solución de colorante y $\text{TiO}_2$ . . . . .	62
5.1. Absorbancia del colorante en función de la concentración para $\lambda$ igual a 430 nm . . . . .	64
5.2. Coeficientes de absorción específicos para el colorante . . . . .	64
5.3. Gráfico conc. vs abs. del $\text{TiO}_2$ Aldrich para $\lambda=355\text{nm}$ . . . . .	67
5.4. Coeficientes de extinción específicos: Para los cuadros resultados experimentales y para los círculos rellenos los resultados de Brandi, Cassano y Alfano, sin factor multiplicativo. . . . .	67
5.5. Coeficiente de absorción específico [los triángulos para los resultados de Cassano et al.(1996)] y coeficiente de extinción específico [Para los cuadros resultados de los experimentos y para los círculos los resultados de Cassano et al.(1996), multiplicados por el factor de 0.34] para el $\text{TiO}_2$ Aldrich . . . . .	68
5.6. Variación de la concentración de colorante en función de la radiación acumulada para $C_p = 0,1 \text{ g/L}$ y $C_c = 60\text{ppm}$ , el día 31 de octubre del 2003, en Temixco, Morelos. . . . .	70
5.7. Variación de la concentración de colorante en función de la radiación acumulada para $C_p = 0,25 \text{ g/L}$ y $C_c = 12\text{ppm}$ , los días 23 junio 2004 para los círculos vacíos y 30 de junio 2004 para los círculos llenos en Temixco, Morelos. . . . .	71
5.8. Variación de la concentración de colorante en función de la radiación acumulada para $C_p = 0,5 \text{ g/L}$ y $C_c = 12\text{ppm}$ , los días 22 junio 2004 para los rectangulos llenos y 7 de julio 2004 para los rectangulos vacíos en Temixco, Morelos. . . . .	72
5.9. Variación de la concentración de colorante en función de la radiación acumulada para $C_p = 1 \text{ g/L}$ , $C_c = 12\text{ppm}$ , los días 10 junio 2004 para las estrellas vacias y 15 de junio 2004 para las estrellas llenas en Temixco, Morelos. . . . .	72
5.10. Variación de la concentración de colorante en función de la radiación acumulada para $C_p = 2 \text{ g/L}$ , $C_c = 12\text{ppm}$ , los días 9 de septiembre 2004 para los cuadros vacíos y 28 de junio 2004 para los cuadros llenos en Temixco, Morelos. . . . .	73
5.11. Pendientes para los resultados experimentales con $C_p = (0,25 - 1) \text{ g/L}$ y $C_c = 12\text{ppm}$ en el CPC, Temixco, Morelos. . . . .	73
5.12. Distribución de la radiación para el $\text{TiO}_2$ , contaminante transparente ( $C_c = 0\text{ppm}$ ), $C_p = (0,005 - 2\text{g/L})$ . . . . .	74
5.13. Distribución de la radiación para el $\text{TiO}_2$ (Escala logaritmica), contaminante transparente ( $C_c = 0\text{ppm}$ ), $C_p = (0,005 - 2\text{g/L})$ . . . . .	75
5.14. Distribución de la radiación, $C_p = 0,1 \text{ g/L}$ , $C_c = 12\text{ppm}$ . . . . .	75
5.15. Distribución de la radiación, $C_p = 0,1 \text{ g/L}$ , $C_c = 60\text{ppm}$ . . . . .	76
5.16. Distribución de la radiación, $C_p = 0,1 \text{ g/L}$ , $C_c = 120\text{ppm}$ . . . . .	76
5.17. Velocidad de degradación para el contaminante transparente hipotético sin absorción, $C_{\text{conta}} = 12\text{ppm}$ , $C_p = (0,01 - 2\text{g/L})$ . . . . .	78

5.18. Velocidad de degradación para el contaminante transparente hipotético, $\kappa_{\lambda, \text{contaminante}} = 0$ , $C_p = 1 \text{ g/L}$ y $C_c = 12, 60 \text{ y } 120 \text{ ppm}$ . . . . .	79
5.19. Velocidad de degradación del colorante NA24 considerando absorción, $C_p = (0,025 - 2) \text{ g/L}$ y $C_c = 12 \text{ ppm}$ . . . . .	80
5.20. Velocidad de degradación del colorante NA24 con absorción, $\kappa_{\lambda, \text{color}}^* = 5864,5 [\text{cm}^2/\text{g}]$ , $C_p = 1 \text{ g/L}$ , $C_c = 12, 60 \text{ y } 120 \text{ ppm}$ . . . . .	81
5.21. Ajuste lineal teórico para cuando $\sqrt{e_L}$ , $C_p = 0.25 \text{ g/L}$ , $C_c = 12 \text{ ppm}$ . . . . .	81
5.22. Pendiente teórica de la velocidad de degradación contaminante para $\sqrt{e_L}$ y diferentes concentraciones de $\text{TiO}_2$ (0.25-2 g/L), $C_c = 12 \text{ ppm}$ . . . . .	82
5.23. Pendiente teórica de la velocidad de degradación contaminante para $e_L$ lineal y diferentes concentraciones de $\text{TiO}_2$ (0.25-2 g/L), $C_c = 12 \text{ ppm}$ . . . . .	82
6.1. Espectrofotómetro con una placa anterior el detector. . . . .	85
6.2. Posición inicial del fotodetector en el espectrofotómetro. . . . .	85
6.3. Posición más alejada del fotodetector en el espectrofotómetro. . . . .	85
6.4. Sistema detector de muestra para medir el coeficiente de absorción . . . . .	86
6.5. Comparación de pendientes teóricas velocidad de reacción lineal y velocidad de reacción es en forma de raíz cuadrada de $e_L$ y resultados experimentales de la velocidad de degradación contaminante para concentraciones de $C_p$ (0.25-2 g/L), $C_c = 12 \text{ ppm}$ . . . . .	89



---

## Lista de Tablas

---

- 5.1. Coeficientes de absorción específicos para el colorante para diferentes longitudes de onda . . . . . 65
- 5.2. Coeficientes de extinción, absorción y dispersión específicos para el  $\text{TiO}_2$  Aldrich para diferentes longitudes de onda. . . . . 69



---

# Capítulo 1

## INTRODUCCIÓN

---

### 1.1. Procesos Avanzados de Oxidación

Las tecnologías de tratamiento de agua que utilizan energía solar despiertan un gran interés en la actualidad. Estas tecnologías se pueden clasificar en tres tipos según su aplicación: desalación, desinfección y destoxificación, aunque estos últimos dos tipos a veces coinciden. En particular la destoxificación solar se lleva a cabo mediante los dos llamados procesos de oxidación avanzada (POAs): fotocatálisis heterogénea y fotoFenton.

Los POAs son procesos que están basados en la generación de especies químicas fuertemente oxidantes que permiten tratar contaminantes caracterizados por su alta estabilidad o dificultad para ser mineralizados totalmente.

Entre los diferentes POAs se tiene un interés especial por aquellos que se basan en la producción de radicales hidroxilos ( $\text{OH}^\bullet$ ), los cuales son la segunda especie química más oxidante que existe (Blanco, 2002). Estos radicales son capaces de oxidar compuestos orgánicos al quitar un hidrógeno de la estructura de la molécula para formar agua, [ec. (1.1)] o por adición electrofílica a dobles enlaces generándose radiacales orgánicos libres ( $\text{R}^\bullet$ ), que reaccionan a su vez con moléculas de oxígeno formando un peroxiradical y de esta manera se inicia una serie de reacciones que conducen a la mineralización completa del contaminante.

En particular, los radicales hidroxilo pueden atacar a los anillos aromáticos en posiciones ocupadas por un halógeno[ec. (1.1)].



Una ventaja importante que presentan los POAs es el hecho de que presentan una reactividad no selectiva ante la mayoría de los compuestos orgánicos. Esta ausencia de selectividad es importante por dos razones: por un lado, permite tratar

mezclas complejas de contaminantes de diferentes tipos en un mismo proceso, cosa que no es posible con otros métodos más tradicionales; por el otro, permite que los subproductos tóxicos de la degradación de los contaminantes también sean eliminados. Una de las desventajas de los POAs es su costo elevado por el uso de reactivos caros (v.g.  $H_2O_2$ ) y/o elevado consumo energético (lámparas para generar radiación UV). Una solución que se ha propuesto para el segundo problema es usar la radiación solar como fuente de energía para activar el proceso.

La fotocatalisis se define como la aceleración de una reacción química inducida por la presencia de la luz, mediante la presencia de un catalizador (Mills y Le Hunte, 1997). En la fotocatalisis se produce una alteración fotoquímica de alguna especie química como resultado de la absorción de radiación por otra especie fotosensible (catalizador).

## 1.2. Fotocatalisis Heterogénea

En la fotocatalisis homogénea el catalizador está disuelto en el agua que contiene los contaminantes a tratar que también están disueltos y se encuentran en la misma fase (Jiménez et al, 2000). En contraste, en la fotocatalisis heterogénea, el catalizador se usa en forma de partículas suspendidas en el efluente a tratar y a veces en forma de películas depositadas en superficies en contacto con el efluente a tratar. En ambos casos el catalizador puede ser reutilizado después de actuar en el sistema de oxidación-reducción sin sufrir grandes cambios (Vázquez et al. 2003).

Los materiales que se usan en la fotocatalisis heterogénea son sólidos semiconductores (v.g.  $TiO_2$ ,  $ZnO$ , etc.) que al ser irradiados funcionan como catalizadores de la reacción en la interfase sólido-líquido o sólido-gas. Cuando el semiconductor absorbe radiación igual que o mayor que su ancho de banda de energía; los electrones de la banda de valencia pasan a un nivel energético más alto en la banda de conducción. La ausencia de este electrón genera un hueco en la banda de valencia. Estos dos portadores de carga pueden recombinarse generando calor o bien emigrar a la superficie del material, donde pueden interactuar con las especies químicas adsorbidas. En particular, el hueco puede reaccionar con el agua y generar radicales hidroxilo, los cuales, como son una especie oxidante, comienzan a reaccionar con los compuestos orgánicos que se encuentran en la fase líquida o gaseosa hasta lograr su completa degradación o mineralización, ver figura 1.1.

Utilizar la energía solar como fuente de energía para activar el catalizador, se considera una alternativa muy prometedora para el tratamiento de aguas.

El fotocatalizador que ha obtenido mejores resultados es el  $TiO_2$ , a este lo podemos encontrar en dos fases: rutilo y anatasa. Cuando predomina la fase anatasa el dióxido de titanio es mejor fotocatalizador que cuando predomina la fase de rutilo. El  $TiO_2$  tiene valores de ancho de banda entre  $\approx 3,0$  y  $\approx 3,2$  e.V (Blanco, 2002), este hecho permite que, se pueda utilizar la radiación ultravioleta del espectro; debido a que solamente fotones de longitud de onda inferior a 387nm, son los que tienen la energía suficiente para producir los pares hueco-electrón.

Además este fotocatalizador, no presenta toxicidad alguna y estudios anteriores demuestran que presenta una alta estabilidad a la acción química y a la foto-

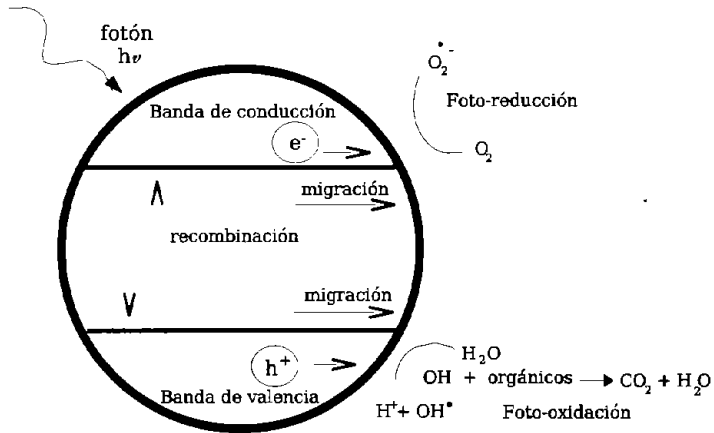


Figura 1.1: Diagrama de fotocatalisis heterogénea

corrosión (Blanco, 2002).

En la siguiente sección se explicarán algunas generalidades sobre colorantes, en particular de los colorantes azoicos, ya que los experimentos se realizaron con un colorante de este tipo.

### 1.3. Contaminación por Colorantes

Durante los procesos de la industria textil se utilizan grandes cantidades de agua y se generan líquidos residuales con elevada carga orgánica, color y en algunos casos toxicidad. La fotocatalisis es una herramienta con grandes expectativas para el tratamiento de estos afluentes.

En el teñido con colorantes dispersos, se pueden utilizar entre 100 y 150 litros por kilogramo de producto, mientras que para los colorantes activos las cantidades varían de 125 a 170 L/kg. Estas cantidades dependen de el proceso y el equipo que



se utiliza en la planta (CYTED editado por Blesa, 2001).

Además los colorantes textiles tienen gran persistencia en el ambiente, y los métodos de eliminación clásicos no son útiles debido a que las oxidaciones y reducciones parciales generan productos secundarios altamente tóxicos.

Gran parte de los colorantes son no tóxicos directos para los organismos vivos, sin embargo la fuerte coloración que se distribuye en las descargas trae repercusiones importantes, ya que llega a suprimir los procesos fotosintéticos que se llevan a cabo en el agua, de aquí la importancia de que se controlen las cantidades de colorantes permitidas en las aguas.

Las moléculas de los colorantes que se utilizan actualmente son estructuras variadas y complejas, la mayoría son de origen sintético solubles en agua y poco biodegradables. Aproximadamente un 60 % de los colorantes del uso en la área textil son colorantes reactivos, los cuales se caracterizan por formar una unión éter con la fibra, lo que garantiza una mayor duración del color en el tejido, sus estructuras contienen grupos azo, antraquinona o ftalocianina (CYTED editado por Blesa, 2001). Las características de solubilidad y estabilidad que presentan, no permiten que los métodos tradicionales para su remoción como son: la floculación, sedimentación o adsorción sean útiles o procesos económicos.

### 1.3.1. Colorantes

Un colorante o pigmento es una sustancia sólida coloreada la cual es insoluble y física y químicamente estable en el medio en el cual es dispersada (Peters y Freeman, 1990). Los primeros colorantes tenían estructuras muy complejas y eran derivados de trifenilmetano, compuestos azoicos, derivados antraquinónicos.

Graebe y Liebermann admitieron a partir de 1867 la existencia de una cierta unión entre los átomos de un grupo que determina la coloración, esta unión era entre los dos átomos de oxígeno de una quinona.

En 1876 O.-N.Witt (Wahl, 1957) propuso una teoría general muy completa sobre la coloración de compuestos orgánicos, la cual se resume de la siguiente manera: La coloración de un compuesto esta provocada por la presencia de una molécula de ciertos grupos que se llaman "Cromóforos". Debido a la introducción de un cromóforo en la molécula, se obtiene un compuesto ligeramente coloreado, pero que no es un colorante en el sentido literal de la palabra. Para obtener un colorante es necesario introducir a la molécula varios radicales salificables, de naturaleza ácida o básica, que le puedan comunicar la propiedad de formar sales.

Witt (Wahl, 1957) llamó "Cromógenos" a los compuestos que sólo contienen el cromóforo. Esto es solamente por la introducción de radicales salificables, que un cromógeno se transforma en colorante. Los grupos nitro, nitrosos, azoicos son cromóforos. Estos grupos tienen una acción importante y es que se asocian a otros grupos, los auxocromos. Mientras que los cromóforos son grupos neutros no saturados, los auxocromos son salificables y saturados y entre ellos están principalmente los grupos amino (primarios, secundarios o terciarios), los grupos hidroxilos, carboxílicos, sulfónicos (Nietzki, 1901).

Para obtener un colorante son necesarias dos condiciones: Introducir en una molécula un cromóforo, después un auxocromo. Por ejemplo: el benceno es incoloro,

mientras que el cromógeno azobenceno, el cual resulta de la introducción de un cromóforo azoico es naranja amarilloso, pero no es un colorante. La introducción de un grupo amino, produce el aminoazobenceno, cuyas sales son colorantes básicos. De esta manera se reafirma que el grupo auxocromo tiene la capacidad tintorial y el efecto sobre el color no es considerable al menos en este caso (Wahl, 1957).

Los pigmentos orgánicos son generalmente más brillantes, puros y ricos en color que los pigmentos inorgánicos y actualmente, ellos constituyen uno de los segmentos de la industria de pinturas con mayor investigación. Se ha estimado que la producción de pigmentos orgánicos ha alcanzado el 30-50 por ciento de la producción total mundial (Peters y Freeman, 1990) de colorantes sintéticos, debido a que se le han encontrado un amplio uso en la coloración de polímeros y fibras sintéticas, y en la producción de varios materiales decorativos y de protección, tales como: tintas para imprenta, pinturas, barnices, entre otros. En términos de la estructura química, la mayoría de los pigmentos orgánicos actualmente producidos son miembros de las cuatro diferentes clases:

- Colorantes Azo.
- Colorantes Ftalocianina.
- Colorantes Policíclicos.
- Colorantes Heterocíclicos.

Otro sistema usado para clasificar los colorantes es el Índice de Color (Colour Index) (Billmeyer y Saltzman, 1981). Aquí los colorantes son clasificados por el método de uso y son designados por un número genérico y un número de cinco dígitos que indica la constitución química de cada colorante hasta donde es conocida. El número de 5 dígitos puede aplicarse a dos o más colorantes.

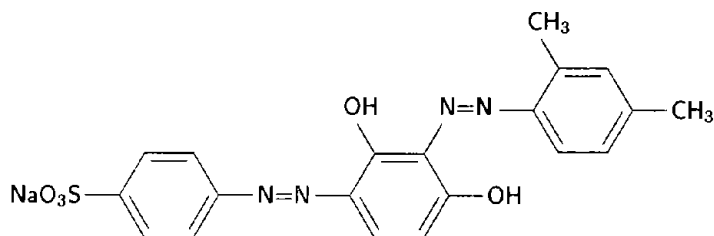
El colorante que se empleó para llevar a cabo el estudio de la degradación fue del la clase Azo, por lo tanto en la siguiente sección se explica brevemente las algunas de las características de esta clase de colorante.

### 1.3.2. Colorantes Azoicos.

Los colorantes Azo, son colorantes orgánicos sintéticos que se caracterizan por la presencia de un grupo cromóforo azo ( $-N=N-$ ) y este grupo presenta una absorción característica en el espectro UV o el visible. La mayor aplicación de estos colorantes se encuentra en la coloración e imprenta de fibras de celulosa especialmente en algodón. Se pueden clasificar en: monoazo, diazo y triazo, y se dividen en seis categorías de acuerdo a su aplicación: ácidos, básicos, directos, dispersos, azoicos y pigmentos. El índice de colores clasifica a los colorantes azo en el intervalo de 11 000 a 36999 (Billmeyer y Saltzman, 1981).

En el presente trabajo se lleva a cabo el estudio de la degradación solar fotocatalítica del Naranja ácido 24. Este compuesto es un pigmento diazo, cuyas características son las siguientes:

Nombre general: Resorcin Brown



PM= 445.43       $C_{20}H_{17}N_4O_5SNa$

Fuente: <http://www.med.nagoya-u.ac.jp/Enviroderm/shikiso>

Figura 1.2: Representación de la estructura química del Naranja Ácido 24

Clase: Colorante ácido

Su estructura química es la siguiente:

El colorante naranja ácido 24 o también conocido como NA24, es soluble en agua, etanol, ácido sulfúrico e hidróxido de sodio, entre otros y se emplea principalmente para teñir algodón, nylon, seda y piel.

El reactor utilizado en los experimentos fue un concentrador solar parabólico compuesto, por esta razón en la próxima sección se describen los sistemas de concentración, los tipos de reactores fotocatalíticos para tratamiento de aguas y los CPCs.

## 1.4. Sistemas de Concentración.

Un colector solar es un dispositivo que capta eficientemente los fotones solares. Estos fotones captados pueden tener diversas aplicaciones como: inducirlos en un reactor adecuado para promover reacciones químicas específicas, ocuparlos en procesos térmicos o en conversión fotovoltaica.

Para clasificar a los colectores existe un término que se llama factor de concentración solar (FC). Este factor se define como la relación entre el área de abertura del colector y el área del absorbedor (para un sistema térmico) o un reactor para un sistema fotoquímico. El área de abertura es la que intercepta la radiación y el área del absorbedor es la que la recibe. Este factor es una medida de cuánto aumenta el flujo radiativo en la superficie del receptor, con respecto al flujo solar incidente en la abertura.

Existen dos tipos de colectores: sin concentración solar y con concentración solar. En un colector solar sin concentración solar la radiación global y difusa se puede utilizar y el FC es de 1. Por otra parte, en los colectores solares con concentración solar el FC puede variar, dependiendo del diseño del colector. De acuerdo con el

nivel de concentración que se puede alcanzar, se pueden clasificar en (Winston, 2001):

- Concentradores estacionarios, cuando el FC es menor o igual a dos soles, en donde un sol indica cuanto aumenta el flujo radiativo que llega a la apertura con respecto a el flujo que llega a la superficie del receptor.

Esta categoría es una de las más importantes, debido a, su simplicidad y bajo costo de un sistema solar fijo.

- Concentradores ajustables. En ellos el factor de concentración es de dos a diez soles.

Este tipo de sistemas se consideran cuasi-estacionarios, debido a que, cuando se requiere un  $FC=3$  soles unicamente se necesita un ajuste bianual, mientras que, para  $FC=10$  soles se requiere ajustar casi diariamente.

- Concentradores con seguimiento de un eje. Este tipo de sistemas tienen un FC de 15-35 soles. Dentro de esta categoria encontramos a los concentradores de canal parabólico, ver figura 1.3 y los lentes tipo Fresnel.

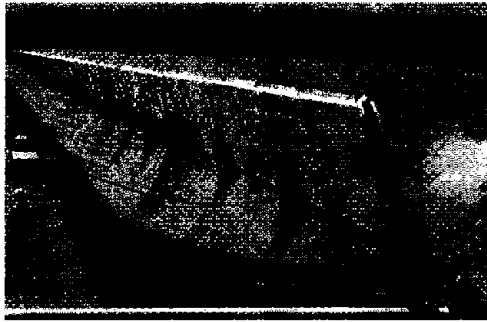


Figura 1.3: Concentrador de foco lineal SEGS (solar Energy Generating Station) de la Corporación Luz en el sur de California. (Tomado de (CYTED editado por Blesa, 2001))

- Concentradores con seguimiento con dos eje. Dentro de este tipo de concentradores el factor de concentración es mayor que 50 soles; los tipos más comunes son de concentradores 2D que son de plato parabólico y lentes tipo Fresnel, ver figura 1.4.
- Recibidor central. En estos sistemas el FC es de 500-1000 soles. El receptor central o torre de potencia central, fue propuesta por los soviéticos en los 60s y el concepto fue retomado en un programa de Estados Unidos en los 70s, como un camino prometedor para la generación de potencia (Winston, 2001), ver fig. 1.5.



Figura 1.4: DEFRAC (Dispositivo para el Estudio de Flujos Radiativos Concentrados) del CIE-UNAM.

Una de las aplicaciones que se le han dado a estos tipos de concentradores es para el tratamiento de aguas residuales. En la siguiente sección se describe brevemente los tipos de reactores fotocatalíticos que se han empleado con tal fin.

#### 1.4.1. Reactores Fotocatalíticos para Tratamiento de Aguas

Un reactor solar fotocatalítico captura la luz solar ultravioleta, para iluminar el fotocatalizador que se encuentra en contacto con el efluente a tratar.

La primera aplicación de foto-reactores solares a la fotocatalisis fue a finales de los años 80 y se basaron en los Colectores Cilindro-Parabólicos (CCPs) con seguimiento en un eje. Se basaron en este tipo de colectores debido a que ya se habían puesto en marcha para aplicaciones solares térmicas (ver pie de fig. 1.3), por lo cual hacía que esta tecnología estuviese relativamente madura y se pudiera adaptar sencillamente a estos sistemas (Alpert et al, 1991). Los CCPs consisten en un concentrador con forma de canaleta parabólica. La zona focal de este concentrador corre a lo largo del eje focal de la canaleta. Para aplicaciones térmicas el tubo absorbedor es metálico, pero en aplicaciones fotocatalíticas se reemplaza por un tubo de vidrio, que permite el paso de la radiación hacia la suspensión catalizador-agua.

Paralelamente se desarrollaron reactores sin concentración, entre ellos hay diferentes tipos, entre ellos están: los reactores de placa plana (ver fig.1.6), en los cuales el catalizador está fijo en un plano inclinado y el agua a tratar se desliza como una película descendente sobre él; reactores tubulares (ver fig.1.7), donde la suspensión de partículas catalizadoras circulan por tubos de vidrio iluminados directamente por el sol, sin participación de un concentrador; reactores de estanque solar o balsa superficial (ver fig.1.8), en estos la suspensión está expuesta al sol en un contenedor abierto agitado; etc.



Figura 1.5: Receptor Central. Planta SolarTwo ubicada en Barstow, California. (Tomado de (CYTED editado por Blesa, 2001)).

#### 1.4.2. Concentradores Cilindro Parabólico Compuestos (CPCs)

Los Concentradores Cilindro Parabólico Compuestos son reactores que captan muy eficientemente la radiación solar tanto directa como difusa. Originalmente se utilizaron y se sigue haciendo en aplicaciones solares térmicas.

Estos se basan en un espejo con forma de involuta que ilumina un reactor tubular de vidrio (ver fig.1.9) y actualmente se les considera como una de las mejores opciones entre los diferentes tipos de reactores. En el presente trabajo se utilizó un reactor tipo CPC, cuyas características se describirán con más detalle en el capítulo 2.

### 1.5. Modelación de Reactores

Para comprender y analizar los procesos que se llevan a cabo dentro de un reactor químico fotocatalítico a partir de su etapa inicial, la emisión de energía radiante en forma de fotones por parte de una lámpara o el Sol, hasta el final en el cual una molécula contaminante se convierte en una especie no dañina al medio ambiente; requiere la vinculación de varios campos entre ellos la física, la fisicoquímica entre otros. Todas las reacciones fotocatalíticas se inician cuando la partícula de catalizador absorbe un fotón capaz de generar portadores de carga (huecos y electrones) en su interior, por esta razón es necesario cuantificar la cantidad de energía absorbida en cada punto del volumen del reactor para poder modelar su comportamiento.

Los procesos ópticos que pueden ocurrir en un reactor son: absorción, dispersión y reflexión. La reflexión ocurre en la superficie del reactor, en las interfases entre la pared de vidrio, el aire y el agua. La absorción se debe a las partículas del catalizador y en algunos casos por el contaminante. La dispersión ocurre cuando un haz de radiación se encuentra con una partícula y éste se desvía en todas direcciones. Este

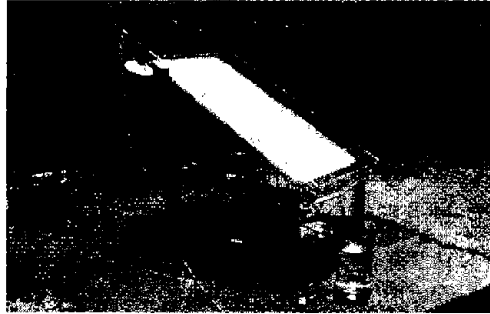


Figura 1.6: Colector de placa plana, en las instalaciones de la Plataforma Solar de Almería. (Tomado de (CYTED editado por Blesa, 2001)).

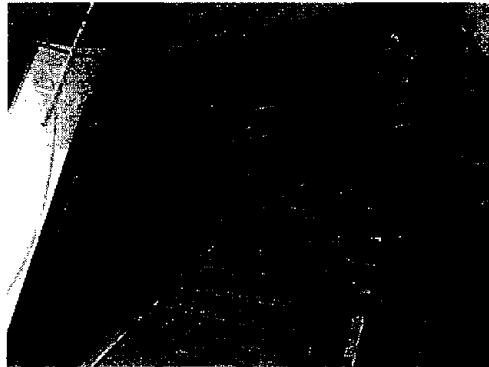


Figura 1.7: Reactor tubular experimental del CIE-UNAM.



Figura 1.8: Colector tipo balsa experimental, CIEMAT, España. (Tomado de (CYT-ED editado por Blesa, 2001)).

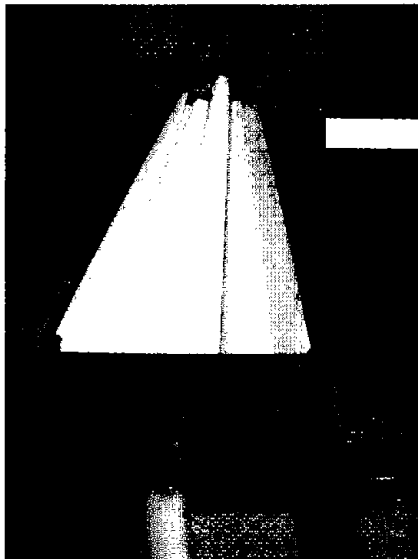


Figura 1.9: Colector cilindro parabólico Compuesto experimental del CIE-UNAM.



proceso óptico ocurre principalmente por las partículas del catalizador.

En el caso de las partículas del catalizador, la dispersión es tres o cuatro veces mayor que la absorción, por lo cual se vuelve muy importante considerar este efecto. Para tomarlo en cuenta es necesario solucionar la Ecuación de Transferencia de Radiación (ETR). Este punto se discutirá en las secciones 2.5 y 3.3. Para poder hacer este cálculo es necesario evaluar las propiedades ópticas del catalizador y el contaminante, descrito en el capítulo 5.

Es importante resaltar que no existen trabajos previos que aborden el problema de cuando el contaminante absorbe y simultáneamente se tenga partículas dispersivas de catalizador. En el presente trabajo se estudia dicha problemática.

## 1.6. Objetivos

### Objetivo General

Estudiar la degradación solar fotocatalítica de un colorante azo, teóricamente y experimentalmente, mediante el uso de un concentrador solar tipo CPC.

### Objetivos Particulares

- Llevar a cabo la caracterización óptica de soluciones del colorante.
- Llevar a cabo la caracterización óptica de las suspensiones de catalizador.
- Llevar a cabo la modelación teórica de la absorción de radiación en una suspensión de catalizador con colorante disuelto. Para lo cual se usaran datos que se obtendrán en los dos puntos anteriores.
- Utilizar un modelo cinético simplificado para modelar la degradación de colorante en la suspensión.
- Llevar a cabo experimentos de degradación de colorante en un reactor solar.
- Hacer comparaciones entre los resultados experimentales y teóricos para la degradación.

---

## Capítulo 2

# ANTECEDENTES

---

### 2.1. Técnicas de Tratamiento de Contaminantes en Agua

El agua, elemento vital para los ecosistemas y para las sociedades humanas, se vuelve cada vez más escasa por su disponibilidad cuantitativa y cualitativa para los diferentes usos sociales. La escasez, el uso indebido y la contaminación de los recursos hídricos representan amenazas cada vez más serias para un desarrollo ecológico y socialmente sustentable, y para el mantenimiento de los ecosistemas. Estos recursos aunque son renovables, son limitados y las crecientes demandas de agua exceden las reservas hídricas con las que se cuenta que están siendo desperdiciadas y contaminadas. Los modelos convencionales con los que se cuentan para la explotación de los recursos hídricos no son suficientes, puesto que se estima que centenas de millones de personas del Tercer Mundo no disponen de ninguna forma de saneamiento. Debido a esto las condiciones de vida de algunas localidades del medio urbano se tornan tan insoportables que el índice de mortalidad es más elevado que en el campo. La situación es tan grave que en algunas regiones las enfermedades de transmisión hídrica como el cólera, schistosomiasis y bilharzia han llegado a ser epidémicas. Lo anterior lleva a la necesidad de hacer más eficientes los procesos para el tratamiento de aguas contaminadas.

Actualmente se dispone de una gran diversidad de estos procesos y tecnologías, las técnicas para el tratamiento de residuos comúnmente utilizados se pueden clasificar en cuatro grandes grupos:

- Tratamientos naturales
- Tratamientos primarios

- Tratamientos secundarios
- Tratamientos terciarios

Por el momento la mayoría de los casos sólo utilizan los tratamientos primarios y secundarios, con los que se logra reducir en gran medida la contaminación de los efluentes, pero con éstos, en algunos casos, no se logra una recirculación completa del agua; por lo que se está tendiendo a utilizar los tratamientos terciarios (Blanco, 2002).

- *Tratamientos naturales.*

Estos sistemas no son muy utilizados para el tratamiento de aguas residuales industriales, debido a que se requieren condiciones de contaminación muy específicas. Sin embargo pueden ser atractivos por el hecho de que tienen un costo bajo y naturaleza ecológica. Entre estos encontramos al filtro verde y lagunaje. Los tratamientos naturales consisten principalmente en la depuración del agua por medio de la acción conjunta entre microorganismos, suelo y plantas.

- *Tratamientos primarios.*

Dentro de este grupo encontramos aquellos procesos que tienen como finalidad la separación por medios físicos de partículas en suspensión que existan en el agua a tratar. Entre las técnicas de tratamiento primarias están la decantación, homogenización, cribado o filtrado, coagulación-floculación, precipitación y neutralización. Un claro ejemplo de separación física de partículas se tiene en la técnica de precipitación en donde se forman compuestos insolubles a partir de los elementos que se quieren eliminar, por medio de la adición de reactivos apropiados y luego éstos se dejan precipitar.

- *Tratamientos secundarios.*

Fundamentalmente consisten en procesos biológicos que van a tener la finalidad de degradar materia orgánica biodegradable. Se agrupan en dos grandes procesos: aerobios y anaerobios. La principal diferencia entre estos dos tipos de procesos radica en que en el caso de los aerobios es necesaria la presencia de oxígeno, por el contrario en los anaerobios no es necesario. Cabe indicar que con el proceso anaerobio podemos obtener biogas.

- *Tratamientos terciarios.*

Estos se consideran como procesos finales, en donde se trata de eliminar los contaminantes que no han podido ser eliminados en la fases de tratamiento anteriormente mencionadas. Entre ellos están la adsorción, intercambio iónico, ultrafiltración, procesos con membranas, electrodiálisis, arrastre, desinfección, procesos de oxidación convencionales y procesos de oxidación avanzada. Cada una de estas técnicas son específicas para cada compuesto o grupo de compuestos a tratar, con excepción de los POAs. En particular, nos interesan los procesos de oxidación avanzada generalmente denominados (POAs), los cuales ya se discutieron en la sección 1.1.

Dentro de los tratamientos terciarios se encuentra la fotocatalisis que se utiliza en la degradación de diversos contaminantes y entre ellos encontramos a los colorantes textiles. En la siguiente sección se hace referencia a los distintos estudios que se han hecho acerca de la degradación fotocatalítica de colorantes.

## 2.2. Estudios sobre Degradación Fotocatalítica de Colorantes

Actualmente la fotocatalisis heterogénea con dióxido de titanio como catalizador y luz solar como fuente de radiación ha despertado un gran interés en la comunidad científica, ya que no es selectiva; por lo tanto puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes y el hecho de que nos permita utilizar luz solar hace que sea una tecnología sustentable.

La primera publicación en donde se degradaron diversos contaminantes en fase acuosa y gaseosa apareció en 1976 y su autor fue Carey (Blanco et al., 2001). Al inició de las investigaciones que fue entre 1976 y 1985, muy pocos grupos trabajaban en el área y no tenían una aplicación concreta. Posteriormente en la década de los 80 se comienza a usar para el tratamiento de aguas.

Actualmente al proceso de fotocatalisis se le han identificado aplicaciones específicas y concretas con la finalidad de que sea una tecnología viable y competitiva. Una de las aplicaciones es para el tratamiento de suspensiones con colorantes, en donde se han publicado un número importante de trabajos relacionados con el tema, pero muy pocos trabajos enfocados a la utilización de la radiación solar como fuente de energía de estos procesos.

Neppolitan et al. (2002) utilizaron  $\text{TiO}_2$  Degussa P-25 para degradar el colorante textil azul 4 y se utilizó luz solar como fuente de radiación, en donde se logró una degradación del 96 %. Además se estudió la influencia en la degradación utilizando peróxido de hidrógeno y persulfato de potasio, encontrando que el colorante se degrada en un 100 % después de 8 horas de irradiación.

Augugliaro et al. (2002) degradaron dos colorantes textiles con partículas de dióxido de titanio en colectores solares (CPC) instalados en la planta solar en Almería, en donde optimizaron la concentración del sustrato, cantidad de catalizador y pH, así como la influencia de especies oxidantes y algunos iones.

Malato et al. (2003) degradaron 4 pesticidas solubles en agua a nivel planta piloto compuesta por reactores solares tipo CPC utilizando el  $\text{TiO}_2$  como catalizador, en donde lograron el 90 % de la mineralización de los compuestos y la de toxicidad también se redujo a niveles aceptables.

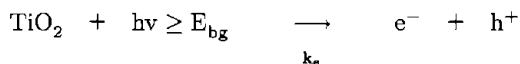
Wang (2002) trató 8 colorantes comerciales con 4 h de irradiación solar y partículas de titanio, y estudió la influencia que tienen los grupos sustituyentes en cada uno de ellos para lograr su mineralización.

En el Centro de Investigación en Energía (CIE-UNAM) se han venido realizando estudios de fotocatalisis solar desde hace algunos años. Se ha hecho experimentación en diferentes reactores solares que incluyen colectores tipo canal parabólico, tipo CPC, tipo canal en V y de tubos paralelos. En particular se ha hecho estudios de

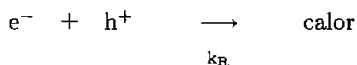
comparación de los diferentes reactores (Bandala et al., 2004; Arancibia- Bulnes et al. 2002a; Bandala et al., 2002). Estudios anteriormente realizados han obtenido resultados satisfactorios para la degradación del dodecilbenzeno sulfonato de sodio (DBSNa) (Jiménez et al, 2000), asimismo para la degradación del pesticida Aldrin (Bandala et al., 2002). También se ha modelado la absorción de la radiación para la degradación fotocatalítica del Carbarilo (Arancibia-Bulnes et al., 2002b). En todos los casos anteriores se ha utilizado como catalizador el dióxido de titanio en forma de micropartículas suspendidas. También se han realizado estudios de degradación inmovilizando el  $\text{TiO}_2$ , es decir en forma de películas, como es el caso de los trabajos de Suárez et al.(2003), en donde se logró la degradación de un colorante textil azo; aquí se utilizaron películas nanoporosas de  $\text{TiO}_2/\text{Cd} - \text{ZnO}$ . De igual manera Gelover et al.(2004) lograron la degradación del 4-clorofenol con películas delgadas de dióxido de titanio, las cuales fueron depositadas con la técnica sol-gel sobre tubos de vidrio pequeños.

### 2.3. Mecanismo de la Fotocatálisis Heterogénea.

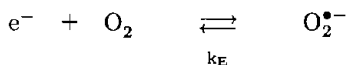
Cuando el dióxido de titanio absorbe un fotón con energía igual o mayor que su ancho de banda  $E_{\lambda_{bg}}$  (UV cercano  $\lambda > 387 \text{ nm}$ ), se produce un salto de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, ver figura 1.1. La falta de este electrón hace que se genere un hueco (Grove, 1976),



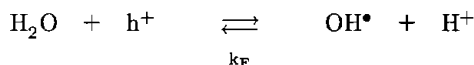
Si el hueco está muy cercano a un electrón, se siente atraído a él y va a recombinarse; de igual manera con los electrones que se generen pueden recombinarse con el  $h^+$  más cercano que encuentren. Este proceso no es deseable, debido a que no permite que el  $e^-$  llegue a la banda de conducción y en cambio genera calor,



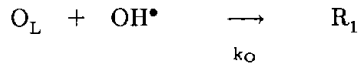
Para prevenir este proceso de recombinación el electrón debe ser capturado por alguna especie oxidante. Frecuentemente esta especie es oxígeno molecular preadsorbido formando el radical superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet -}$ ) (Cassano et al., 1997),



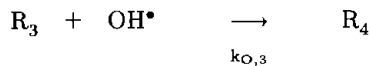
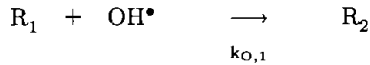
En fase acuosa y en presencia de oxígeno el agua actúa como elemento reductor (donador de electrones) y se generan los radicales  $\text{OH}^\bullet$ , los cuales son los principales causantes de las reacciones de oxidación de contaminantes orgánicos mediante la ruptura progresiva de sus enlaces,



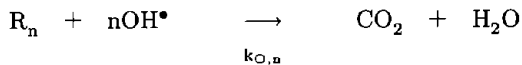
El compuesto orgánico ( $O_L$ ) se considera en este caso como un contaminante, es oxidado por el radical hidroxilo y forma un intermediario  $R_1$ ,



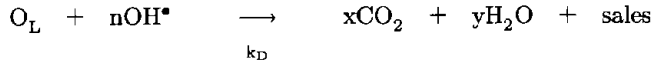
Y este intermediario a su vez reaccionar con el  $OH^\bullet$  y formar otro intermediario y así sucesivamente,



⋮



hasta lograr la completa mineralización del compuesto,



Una vez que se tienen las reacciones principales del proceso fotocatalítico se procede a obtener la cinética de la degradación.

## 2.4. Cinética de la Degradación Fotocatalítica.

En el diseño y optimización de los procesos fotocatalíticos es importante entender la velocidad de reacción, esta velocidad depende de varios factores los cuales son: la intensidad luminosa, el tipo de catalizador, la concentración de oxígeno, el pH, la presencia de iones inorgánicos y la concentración del reactante.

Si se considera la intensidad luminosa y la concentración del reactante se tiene la siguiente expresión de degradación:

$$\frac{dC_L}{dt} = -F_1(C_L)F_2(e_L) \quad (2.1)$$

donde  $F_1C_L$  es una función de la concentración local del reactante  $C_L$  y  $F_2(e_L)$  es una función de la Tasa Local de Absorción Volumétrica de Fotones (TLAVF)  $e_L$ .

La TLAVF nos expresa la cantidad de moles de fotones (unidad conocida como Einstein<sup>-1</sup>) absorbidos por segundo y por unidad de volumen en cada punto. En

el caso de un reactor perfectamente mezclado la  $C_L$  sería igual en cada punto, es decir a la concentración promedio la cual es  $C_{pr}$  y tendríamos la siguiente expresión; considerando un promedio sobre el volumen del reactor (Bandala et al., 2004).

$$\frac{dC_{pr}}{dt} = -F_1(C_{pr}) \frac{1}{V_T} \int_{V_R} F_2(e_L) dV \quad (2.2)$$

donde  $V_T$  es el volumen total del reactor y  $V_R$  es la parte iluminada.

En esta ecuación  $e_L$  depende de la cantidad de radiación incidente absorbida a diferentes longitudes de onda  $\kappa_\lambda G_\lambda$  como se mostrará en el capítulo 3.

$$e_L = \frac{1}{hcN_A} \int_{\lambda} \kappa_\lambda G_\lambda \lambda d\lambda \quad (2.3)$$

donde:  $h$  es la constante de Plank,  $c$  es la velocidad de la luz,  $N_A$  es el número de avogadro,  $\kappa_\lambda$  es el coeficiente de absorción para cierta longitud de onda,  $G_\lambda$  es la cantidad de radiación incidente para cierta longitud de onda.

Generalmente se considera que el proceso de absorción de fotones depende de la concentración del catalizador  $C_p$ , es decir, en la expresión  $F_2(e_L)$ ,  $e_L$  depende únicamente de la concentración de las partículas del dióxido de titanio, pues son la componente que absorbe radiación. En otras palabras, comunmente no se considera que la concentración del contaminante afecte a  $e_L$ . Esto permite resolver la ecuación 2.1 desacoplando el problema de radiación de la evolución de la cinética de degradación:

$$\frac{dC_{pr}}{dt} = K F_1(C_{pr}) F_3(C_p) \quad (2.4)$$

$$F_3(C_p) = \frac{1}{V_T} \int_{V_R} F_2(e_L) dV \quad (2.5)$$

De esta manera cuando la concentración de catalizador  $C_p$  no varía, se puede resolver el problema de transporte de radiación para calcular  $F_3$  en la ecuación (2.5) y tomar este valor de  $F_3$  como una constante para resolver la ec.(2.4) y obtener la evolución de la concentración de contaminante.

El caso de un colorante que absorba en el UV,  $e_L$  depende tanto de la concentración del catalizador como de la concentración del compuesto orgánico, tal que,

$$e_L = F_4(C_{pr}, C_p) \quad (2.6)$$

ahora el problema radiativo no se puede desacoplar de la evolución de la cinética como se explicó anteriormente [ec. (2.4)], si no que; es necesario resolverlo simultáneamente como se describirá más adelante.

### 2.4.1. Velocidad de Reacción.

Al realizar un balance de masas con las ecuaciones de la sección(2.3), para cada una de las especies  $e^-$ ,  $h^+$ ,  $OH^\bullet$  y  $R_i$ , se obtienen las siguientes expresiones: (Bandala et al., 2004; Cassano et al., 1997)

$$\frac{d[e^-]}{dt} = k_e e_L [\text{TiO}_2] - k_R [e^-][h^+] - k_E [e^-][\text{O}_2] \quad (2.7)$$

$$\frac{d[h^+]}{dt} = k_e e_L [\text{TiO}_2] - k_R [e^-][h^+] - k_F [h^+][\text{H}_2\text{O}] \quad (2.8)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{OH}^\bullet]}{dt} = & k_F [h^+][\text{H}_2\text{O}] - k_{O,1} [\text{O}_L][\text{OH}^\bullet] - k_{O,1} [\text{R}_1][\text{OH}^\bullet] - k_{O,2} [\text{R}_2][\text{OH}^\bullet] \\ & - k_{O,3} [\text{R}_3][\text{OH}^\bullet] - \dots - k_n [\text{R}_n][\text{OH}^\bullet] - k_D [\text{O}_L][\text{OH}^\bullet] \end{aligned} \quad (2.9)$$

$$\frac{d[\text{O}_L]}{dt} = -k_{O,1} [\text{O}_L][\text{OH}^\bullet] - k_D [\text{O}_L][\text{OH}^\bullet] \quad (2.10)$$

$$\frac{d[\text{R}_i]}{dt} = -k_{O,i} [\text{R}_i][\text{OH}^\bullet] - k_{O,2} [\text{R}_2][\text{OH}^\bullet] - k_{O,3} [\text{R}_3][\text{OH}^\bullet] - \dots - k_n [\text{R}_n][\text{OH}^\bullet] \quad (2.11)$$

Para obtener un modelo cinético sencillo se toman en cuenta las siguientes consideraciones:

- De acuerdo a Tuchi y Ollis (Cassano et al., 1997) la degradación no está limitada por las concentraciones de  $[\text{H}_2\text{O}]$ ,  $[\text{O}_2]$  y  $[\text{TiO}_2]$ , las cuales se considera que están en exceso en la suspensión.
- Se tienen en equilibrio las especies inestables que participan en las reacciones intermedias, como radicales ( $\text{OH}^\bullet$ ), electrones ( $e^-$ ) y huecos ( $h^+$ ).
- Las propiedades del catalizador permanecen constantes durante la reacción.

Los dos últimos puntos son aceptables para un proceso fotocatalítico, particularmente cuando no hay envenenamiento del catalizador. Tomando en cuenta estos puntos obtenemos las siguientes expresiones:

$$k_e e_L - k_R [e^-][h^+] - k_E [e^-] = 0 \quad (2.12)$$

$$k_e e_L - k_R [e^-][h^+] - k_F [h^+] = 0 \quad (2.13)$$

$$\begin{aligned} k_F [h^+] - k_{O,1} [\text{O}_L][\text{OH}^\bullet] - k_{O,1} [\text{R}_1][\text{OH}^\bullet] - k_{O,2} [\text{R}_2][\text{OH}^\bullet] \\ - k_{O,3} [\text{R}_3][\text{OH}^\bullet] - \dots - k_n [\text{R}_n][\text{OH}^\bullet] - k_D [\text{O}_L][\text{OH}^\bullet] = 0 \end{aligned} \quad (2.14)$$

Simplificando la ecu.(2.14):



$$k_F[h^+] - [OH^\bullet](k_\alpha + k_{O,1}[R_1] + k_{O,2}[R_2] + k_{O,3}[R_3] + \dots + k_n[R_n]) = 0 \quad (2.15)$$

donde:

$$k_\alpha = K_0 + k_D \quad (2.16)$$

La velocidad de degradación del contaminante  $[O_L]$  es:

$$\frac{d[O_L]}{dt} = -k_\alpha[O_L][OH^\bullet] \quad (2.17)$$

La velocidad de formación de los intermediarios  $R_i$  es:

$$\frac{d[R_i]}{dt} = [OH^\bullet] \left( -k_{O,1}[R_1] - k_{O,2}[R_2] - k_{O,3}[R_3] - \dots - k_n[R_n] \right) \quad (2.18)$$

Resolviendo simultáneamente para ec.(2.12) y ec.(2.13) se obtiene la ecuación cuadrática, ecu.(2.19) (los detalles se ven en el apéndice A).

$$k_F k_R [h^+]^2 + k_F k_E [h^+] - k_e e_L k_E = 0 \quad (2.19)$$

y se resuelve (ver apéndice B):

$$[h^+] = \frac{-k_F k_E + \sqrt{(k_F k_E)^2 + 4(k_F k_R k_e e_L k_E)}}{2k_F k_R} \quad (2.20)$$

Simplificando se adquiere:

$$[h^+] = -A + \sqrt{A^2 + B e_L} \quad (2.21)$$

donde:

$$A = \frac{K_E}{2k_R} \quad (2.22)$$

$$B = \frac{k_e K_E}{k_F k_R} \quad (2.23)$$

Cuando se despeja  $[OH^\bullet]$  de la ec.(2.14) se obtiene:

$$[OH^\bullet] = \frac{k_F [h^+]}{k_\alpha [O_L] + k_{O,1}[R_1] + k_{O,2}[R_2] + k_{O,3}[R_3] + \dots + k_n [R_n]} \quad (2.24)$$

Sustituyendo el valor de  $[h^+]$  que se encuentra en la ecuación (2.21):

$$[OH^\bullet] = \frac{k_F (-A + \sqrt{A^2 + B e_L})}{k_\alpha [O_L] + k_{O,1}[R_1] + k_{O,2}[R_2] + k_{O,3}[R_3] + \dots + k_n [R_n]} \quad (2.25)$$

Al considerar la ecuación (2.25) y al sustituirla en ec.(2.17), se consigue una expresión sencilla de la cinética simplificada del contaminante:

$$\frac{d[O_L]}{dt} = \frac{-k_\alpha[O_L]k_F(-A + \sqrt{A^2 + Be_L})}{k_\alpha[O_L] + k_{O,1}[R_1] + k_{O,2}[R_2] + k_{O,3}[R_3] + \dots + k_n[R_n]} \quad (2.26)$$

$$\frac{d[O_L]}{dt} = -F_1([O_L], [R_1], [R_2], \dots, [R_n])F_2(e_L) \quad (2.27)$$

De la ec.(2.26) el denominador es una constante. Esto se puede ver examinando la ec.(2.15) y recordando que  $[h^+]$  y  $[OH^\bullet]$  se supusieron constantes, estado estacionario. De modo que la última ecuación es de la forma (2.1) independiente de las concentraciones de intermediarios.

De manera general la función  $F_2$  (ver ecu.(2.21)) se expresa:

$$F_2(e_L) = -A + \sqrt{A^2 + Be_L} \quad (2.28)$$

### 2.4.2. Dependencia de la Velocidad de Reacción con la Intensidad de Iluminación

La velocidad de reacción del contaminante depende de cuántos fotones se absorben en cada punto del reactor por unidad de tiempo y de volumen. La dependencia de la velocidad de reacción con  $e_L$  se ilustra en la figura 2.1, la dependencia con  $e_L$  se puede dividir en tres regiones: en la primera la velocidad de reacción depende linealmente de la TLAVF, la segunda región se caracteriza por una dependencia cuadrática y la tercera por una saturación, donde la velocidad de reacción ya no depende de  $e_L$ . Las primeras dos regiones se pueden entender en términos de la ecuación(2.19): El comportamiento lineal se da cuando predomina el segundo término, que es lineal en  $[h^+]$ , sobre el término cuadrático.

$$k_F k_R [h^+]^2 \ll k_F k_E [h^+] \quad (2.29)$$

$$k_R [h^+] \ll k_E \quad (2.30)$$

Es decir, que el número de huecos (y electrones) generados sea lo suficientemente pequeño como para que el efecto de recombinación de la izquierda sea mucho menor que el efecto de consumo de electrones por el agente oxidante ( $O_2$ ,  $H_2O_2$ , etc). Al incrementarse el consumo de electrones hay menos recombinación y por lo tanto más electrones disponibles por lo que la generación de  $OH^\bullet$  se vuelve más eficiente. Para que  $[h^+]$  sea pequeña  $e_L$  debe serlo también. De esta manera cuando la TLAVF es baja, es decir ( $Be_L \ll A^2$ ) la ecuación (2.28), empleando una aproximación en serie de Taylor (ver apéndice C), obtenemos una dependencia lineal entre la velocidad de reacción y  $e_L$ :

$$F_2(e_L) \approx \frac{B}{2A} e_L \quad (2.31)$$

En el caso cuando la recombinación es importante es decir cuando  $e_L$  aumenta y se incrementa el número de pares generados  $[h^+]$ , predomina el primer término de

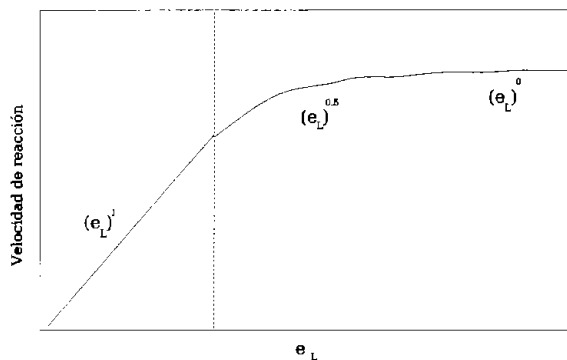


Figura 2.1: Dependencia de la velocidad de reacción con la intensidad luminosa.

la ec.(2.19) sobre el segundo. En tal caso la intensidad es alta ( $Be_L \gg A^2$ ) se obtiene una dependencia cuadrática de la forma:

$$F_2(e_L) \approx \sqrt{Be_L} \quad (2.32)$$

Aquí la recombinación está causando una menor frecuencia en la generación de  $OH^*$ . Finalmente la tercera región cuando la velocidad de reacción se vuelve independiente de  $e_L$ , no puede ser explicada con el modelo que se usa aquí. Sin embargo su origen es conocido: se debe a que el nivel de radiación es tan alto y hay tantos fotones disponibles, que el material fotocatalizador llega a su máxima capacidad y se satura. Por lo tanto la velocidad de la reacción no aumenta aunque se siga proporcionando más energía radiativa. Este último régimen no se llega a observar en reactores solares, en cambio los dos primeros sí llegan a ocurrir.

Ya que se entendió la cinética de degradación, en la sección posterior se describen las principales características del CPC, que fue el tipo de reactor usado en la parte experimental.

## 2.5. Colectores Parabólicos Compuestos (CPCs)

La concentración de la radiación solar es necesaria cuando se desea obtener temperaturas más altas que las que se pueden obtener por un concentrador de placa plana por ejemplo. Existen dos definiciones de concentración solar: La primera de ellas es una relación geométrica, y se define como el área de abertura ( $A_{ap}$ ) entre

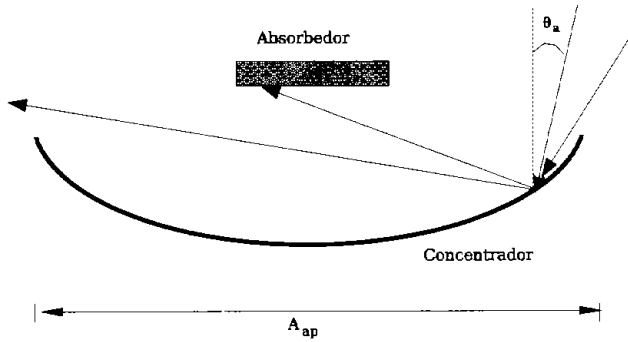


Figura 2.2: Concentrador con un absorbedor con ángulo de aceptación  $\theta_a$

el área de la superficie de absorbedor ( $A_{abs}$ ). A esta relación se le conoce como *concentración geométrica* y es la más apropiada para los colectores térmicos (Ralb, 1985).

$$C = C_{geom} = \frac{A_{ap}}{A_{abs}} \quad (2.33)$$

La segunda definición está en términos de intensidad y es la relación entre la intensidad en la apertura ( $I_{ap}$ ) y en el absorbedor ( $I_{abs}$ ). Se le conoce como *concentración de flujo*. Comúnmente esta definición se usa en trabajos fotovoltaicos.

$$C = C_{flujo} = \frac{I_{ap}}{I_{abs}} \quad (2.34)$$

El ángulo de aceptación  $\theta_a$ , se define como el rango angular sobre el cual la mayoría de los rayos son aceptados sin mover el colector, ver figura 2.2. Su límite de concentración alcanzable por un concentrador de foco lineal está dado por (Ralb, 1985):

$$C_{ideal,2D} = \frac{1}{\sin\theta_a} \quad (2.35)$$

En el caso de los concentradores en dos-dimensiones (v.g. concentrador de foco lineal). En tres-dimensiones (v.g. concentrador puntual) de el límite de concentración es:

$$C_{ideal,3D} = \frac{1}{\sin^2 \theta_a} \quad (2.36)$$

Los concentradores solares que requieren muy poco o no requieren seguimiento solar, deben de tener un ángulo de aceptación amplio, que le permite captar una cantidad significativa de radiación difusa.

La fracción de radiación difusa aceptada por un colector solar de concentración  $C$  es independiente de los detalles del concentrador (ec.(2.37)).

$$\mathcal{F}_{ap-abs} = \frac{1}{C} \quad (2.37)$$

Un cálculo preciso de este efecto, requiere información detallada acerca de la distribución angular de la radiación difusa del cielo. Obtener este tipo de información es muy difícil; por lo tanto se asume que la insolación hemisférica es la suma entre un componente directa y la radiación difusa isotrópica (Ralb, 1985).

Existen dos tipos de concentradores solares: Los Formadores de Imagen y los No Formadores de Imagen (NFI). Los NFI surgieron debido a que con el tiempo, se llegó a la conclusión de que no resultaba eficiente el uso de colectores con Formación de Imagen. Estos sistemas modifican o reflejan de forma distorsionada una imagen determinada y permiten realizar diseños cercanos al límite de la concentración teórica máxima [ec.(2.33 y 2.34)] (Ralb, 1985).

Los Concentradores Parabólicos Compuestos (CPCs) forman parte de los dispositivos ópticos basados en el principio de sistemas No Formadores de Imagen (NFI).

Los primeros tipos de CPCs fueron desarrollados de manera independiente en los Estados Unidos por Hinterberg y Winston(1966); en Alemania por Ploke(1966) y en la ex-URSS por Baranov y Melnikov[1966] (Ralb, 1985). De acuerdo a Ralb (1985), al diseño básico del CPC se le han desarrollado varias modificaciones, las cuales han servido para aplicaciones muy específicas. Entre estas modificaciones están:

- El uso de diferentes formas del receptor de la energía concentrada, por ejemplo en forma de películas y tubos.
- La restricción de ángulos de salida de el receptor. Esto es importante ya que algunos recibidores tienen una pobre aceptación a largos ángulos de incidencia.
- Orientación asimétrica de la fuente y la apertura.
- El hacer coincidir a el CPC una fuente finita de radiación.

La principal meta de cada una de las modificaciones hechas al diseño básico del CPC es concentrar la máxima cantidad de radiación.

Cuando estos dispositivos son diseñados con una relación de concentración de radiación de uno, es decir, cuando  $FC = C_{geom} = 1$  nos proporcionan una de las mejores ópticas para los sistemas de baja concentración, lo que permite tener el colector estacionario y aceptar tanto radiación directa como difusa (CYTED editado por Blesa, 2001). En este caso el reflector ya no cumple la función de concentrar la radiación si no de distribuirla más eficientemente en las paredes del receptor y mejorar su eficiencia de captación.

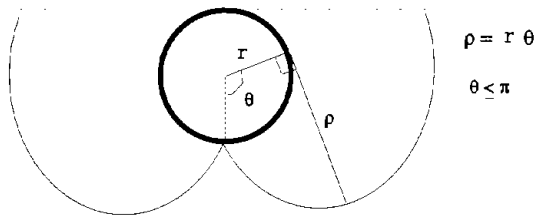


Figura 2.3: CPC de concentración 1 para un receptor tubular

### 2.5.1. EL CPC como Reactor Fotocatalítico

Los primeros reactores utilizados en la fotocatalisis (colectores Cilindro-Parabólico) (ver sección 1.4.1), se sustituyeron por los CPCs conforme se fueron desarrollando como tecnología.

La magnitud de la radiación difusa entre las longitudes de onda  $\lambda$  300nm y 400nm es comparable con la de la radiación directa, en la zona UV del espectro solar (Blanco, 2002; Iqbal, 1983). Esto ocurre incluso en días despejados donde podemos tener más de la mitad de la radiación en forma UV difusa. La razón de esto es que las componentes de la atmósfera que se encuentran por debajo de la capa de Ozono casi no absorben la radiación UV, pero si la dispersan de manera muy importante (Blanco, 2002; Iqbal, 1983). Por esta razón es importante usar en fotocatalisis colectores que aprovechen la radiación difusa, es decir colectores de baja concentración.

Otro hecho importante es que, como ya se vió en la sección(2.4.2), la eficiencia de aprovechamiento de la energía radiativa disminuye al aumentar  $e_L$  (es decir al aumentar la concentración de la radiación  $C_{geom}$ ). Por lo tanto se aprovecha mejor la energía en concentradores con  $C_{geom}$  cercano a la unidad.

Un CPC de concentración 1 para un receptor tubular, tiene la forma de involuta (Ralb, 1985), ver figura 2.3.

Una vez que ya se explicó brevemente el reactor, en la sección posterior se describen trabajos previos que han modelado distintos tipos de reactores fotocatalíticos.

## 2.6. Modelación de Reactores Fotocatalíticos

En el proceso de la fotocatalísis heterogénea, no importando cual sea el mecanismo, la reacción inicial es siempre un acto fotoquímico que depende de la cantidad de fotones absorbidos. Por lo tanto, es importante evaluar correctamente la cantidad de radiación absorbida dentro del volumen total del reactor.

Rígidamente esto significa que se deben obtener valores locales puntuales de la intensidad de la radiación, resolviendo la ecuación de transferencia de radiación (ETR). Debido a la complejidad de esta ecuación en casos apegados a situaciones reales y pocas suposiciones existen varios métodos de solución aproximados reportados en la literatura como: la aproximación P1, dos flujos, cuatro flujos y numéricos como Monte Carlo, Ordenadas discretas, etc.

El tamaño pequeño de las partículas del catalizador causan una cantidad considerable de dispersión de la radiación. En particular, la cantidad de luz dispersada por una partícula puede ser hasta cinco veces la cantidad de radiación absorbida. Debido a esto, la dispersión es muy importante y por lo tanto es necesario aplicar métodos de solución al problema radiativo que incluyan los efectos de la dispersión, algunos de ellos son los que se mencionaron en el párrafo anterior.

Hay muy pocos trabajos como los reportados por (Brucato y Ruzzuti, 1997a; Brucato y Rizzuti, 1997b; Santarelli y Stramigioli, 1982; Curcó et al., 2002; Arancibia-Bulnes et al. 2002a; Cassano et al., 1997; Cassano et al., 2000), menos aún son las publicaciones enfocadas a reactores solares (Arancibia-Bulnes et al. 2002a; Arancibia-Bulnes y Cuevas, 2004; Brandi et al., 1999; Martin et al. 1999) donde se incluya la solución completa de la ecuación de transferencia de radiación en los estudios de reacciones y reactores fotocatalíticos.

Cassano et al.(1997) presentaron un modelo cinético para evaluar la evolución de la reacción fotocatalítica a través del tiempo, éste se aplica a sistemas en donde se encuentre el dióxido de titanio en forma de partículas en suspensión, en donde el oxígeno está siempre presente en el medio reactante y que no existan limitaciones del transporte de masa. El modelo muestra una evaluación precisa y detallada de los efectos de la absorción de la radiación uni-dimensional y uni-direccional para un reactor modelo.

Cassano et al.(2000) analizaron los diferentes métodos que se han propuesto para evaluar la Tasa Local de Absorción Volumétrica de Fotones, en cada uno de los métodos evaluados se discute su validez. Se pone especial énfasis en la descripción de los procedimientos rigurosos, en donde se resuelve completamente la ecuación de transferencia de radiación.

Brucato y Ruzzuti(1997a) estimaron la cantidad del flujo radiante en un reactor heterogéneo de placa plana, para lo anterior propusieron dos modelos simplificados: El primero de ellos con cero reflectancia, es decir la dispersión de los fotones es despreciada y son absorbidos totalmente por el catalizador. En el segundo la dispersión es considerada y se trata como un modelo sencillo de "dos flujos".

Curcó et al.(2002) propusieron modelos que relacionan la velocidad de reacción con la radiación absorbida por el catalizador  $\text{TiO}_2$ . Los modelos que propusieron para la propagación de la luz a través del medio fueron dos: el modelo exponencial y el probabilístico. Estos modelos permitieron obtener ecuaciones que explican las

tendencias observadas en el tratamiento fotocatalítico del Cr(IV) y fenol.

Arancibia-Bulnes et al.(2002a) evaluarón la absorción de radiación en un reactor tubular catalítico, utilizando un modelo analítico basado en la aproximación P1. En dicho trabajo se compararon los resultados obtenidos por modelo, con los resultados obtenidos por simulaciones Monte Carlo y los obtenidos por una aproximación tipo Lambert-Beer.

Arancibia-Bulnes y Cuevas(2004) calcularón la distribución de la radiación absorbida por un reactor solar de canal parabólico, en donde se considera que el catalizador esta en forma de micro-partículas y en suspensión en agua. Para dicho cálculo resolvieron analíticamente la ETR empleando la aproximación P1 y tomando en cuenta la distribución de flujo en las paredes del reactor.

En este trabajo de tesis se utiliza un modelo simplificado (modelo de dos flujos) para el caso de una geometría simple y radiación paralela para las partículas del dióxido de titanio en suspensión y un contaminante que absorbe radiación UV. Este caso es importante debido a que cómo ya se había mencionado la velocidad de las reacciones fotocatalíticas dependen de la cantidad de radiación absorbida por el catalizador. En particular, el contaminante que estudiamos es un colorante que absorbe en el UV. Esto hace que el cálculo radiativo se vuelva mucho más complicado, razón por la cual no hay antecedentes de esto es la literatura de fotocatalisis.





---

## Capítulo 3

# TRANSPORTE DE RADIACIÓN

---

### 3.1. Coeficientes de Absorción, Extinción y Dispersión

El bloqueo de la radiación con una partícula puede ser tanto por absorción como por dispersión (ver figura 3.1). En la teoría de transporte de radiación, se define el coeficiente de absorción volumétrico ( $\kappa$ ) como la fracción de la radiación incidente que es absorbida por la materia por unidad de longitud a lo largo del camino del haz de radiación. El coeficiente de dispersión ( $\sigma$ ) indica la fracción de radiación del haz que es dispersada por la partículas y que por tanto también disminuye la potencia del mismo. A la suma del coeficiente de absorción y el coeficiente de dispersión se le conoce como coeficiente de extinción ( $\beta$ ). Dicho coeficiente expresa la capacidad que tiene una suspensión de partículas de catalizador para atenuar la radiación a una longitud de onda dada.

Los mencionados coeficientes son importantes ya que la cantidad de radiación que pueden absorber las partículas del catalizador es directamente proporcional a los pares hueco-electrón necesarios para llevar a cabo las reacciones fotocatalíticas. Además, estos parámetros son necesarios para resolver la ecuación de transferencia de radiación, que es la que nos permite modelar el comportamiento detallado de la radiación en el medio.

Los coeficientes específicos de extinción  $\beta^*$ , absorción  $\kappa^*$  y dispersión  $\sigma^*$ , se diferencian de los coeficientes  $\beta$ ,  $\kappa$  y  $\sigma$  por que no dependen de la concentración del catalizador  $C_p$ . La relación entre los dos tipos de coeficientes se expresa en la ecuación(3.1).

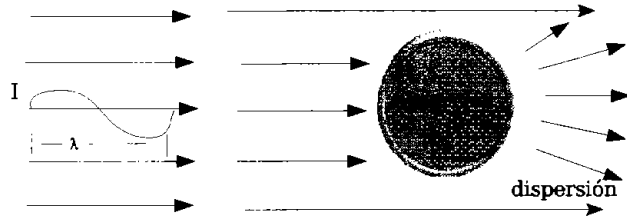


Figura 3.1: Interacción de la radiación con una partícula

$$\begin{aligned}
 \beta &= C_p \beta^* \\
 \kappa &= C_p \kappa^* \\
 \sigma &= C_p \sigma^*
 \end{aligned}
 \tag{3.1}$$

donde: En un medio homogéneo (donde predomina la absorción de radiación) el coeficiente de extinción se puede determinar con una medida espectrofotométrica de la absorbancia. De la misma manera, en una mezcla heterogénea (en donde existen la absorción y la dispersión) es posible obtener el coeficiente de extinción a partir de mediciones en un espectrofotómetro (Cabrera et al., 1996). Esta determinación se basa en la ley de Lambert-Beer, que se discutirá en la sección siguiente.

En el presente trabajo determinamos experimentalmente el coeficiente específico de extinción ( $\beta^*$ ). Las mediciones experimentales se realizaron con un espectrofotómetro UV-Visible, en función de la longitud de onda, como se describirá en la sección 5.1.

### 3.2. Ley de Lambert-Beer

La ley de Lambert-Beer describe la disminución de la potencia de un haz de radiación incidente  $P_0$  al propagarse una distancia  $d$  en un medio participativo,

$$\ln(P/P_0) = -\beta d \tag{3.2}$$

donde  $P$  es la potencia del haz después de propagarse y  $\beta$  es el coeficiente de extinción del medio. La cantidad que aparece a la izquierda en la ecuación (3.2) se conoce como la absorbancia de la muestra.

Para llegar a la ley de Lambert-Beer (ec.3.2) se toma en cuenta lo siguiente:

Se considera un bloque plano ortogonal con  $n$  partículas de materia por unidad de volumen capaces de absorber y dispersar radiación, al cual se le hace incidir paralelamente un haz de radiación de potencia  $P_0$  (ver figura 3.2). También se considera un detector del otro lado del bloque capaz de medir la potencia de salida del haz y localizado a una distancia grande.

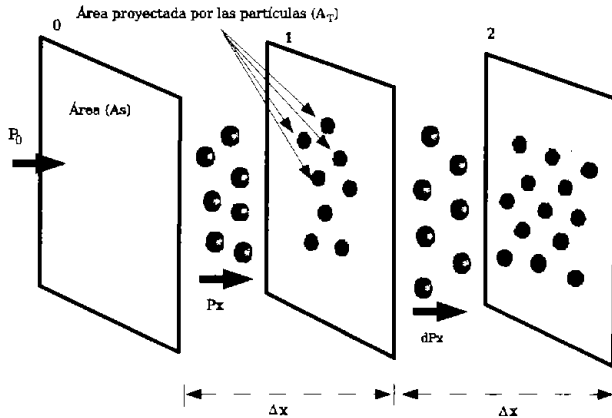


Figura 3.2: Bloque plano ortogonal.

Después de que este haz de radiación ha recorrido cierta trayectoria  $d$  dentro del bloque, su potencia disminuye a  $P$  como consecuencia tanto de la absorción como de la dispersión por las partículas. En particular, en el caso de la dispersión, esta radiación no desaparece, pero se dispersa en todas direcciones de modo que se desvía de su trayectoria original y no llega al detector imaginario.

Al considerar el bloque en secciones transversales de área  $A_s$  y con cierto espesor muy pequeño  $dx$ . El área total proyectada perpendicularmente al haz por las partículas que se encuentran en una sección dada es  $dA_T$  y la probabilidad de captura de un fotón que pasa por la sección será  $dA_T/A_s$ , que es la fracción del área total de la sección que es "sombreada" por las partículas. Cada haz que penetra en la sección entra con una cierta potencia  $P_x$  y es proporcional al número de fotones por  $\text{cm}^2$  por segundo. Entonces la fracción capturada de potencia  $-dP_x/P_x$  en el intervalo  $dx$ , es igual que la probabilidad de captura de un fotón (ec.(3.3)).

$$-\frac{dP_x}{P_x} = \frac{dA_T}{A_s} \tag{3.3}$$

La suma de las áreas de captura  $dA_T$  es proporcional al número de partículas  $dN$ , es decir  $dA_T = C_{\text{ext}} dN$ . La cantidad  $C_{\text{ext}}$  se conoce como sección eficaz de

extinción de una partícula y expresa su capacidad para bloquear radiación (Modest, 2003). Esta sección tiene unidades de área, pero no es el área real proyectada por la partícula si no el área efectiva que muestra la partícula a un rayo de luz. Esta área efectiva puede ser mucho mayor que el área real de la partícula, debido a complicados efectos electromagnéticos cuya descripción se encuentra más allá del objetivo del presente trabajo (Modest, 2003; van de Hulst, 1957).

El número de partículas que hay en la sección considerada puede expresarse en términos del producto del número de partículas por unidad de volumen  $n$  por el volumen de la sección  $A_s dx$ . De modo que obtenemos  $dA_T = C_{\text{ext}} n A_s dx$ . Al sustituir ésto en la ecuación 3.3 se obtiene:

$$-\frac{dP_x}{P_x} = C_{\text{ext}} n dx \quad (3.4)$$

Para obtener la ley de Lambert-Beer sólo falta integrar esta expresión sobre todo el recorrido de la radiación:

$$-\int_{P_0}^P \frac{dP_x}{P_x} = \int_0^d C_{\text{ext}} n dx \quad (3.5)$$

y se consigue

$$\ln \frac{P}{P_0} = -C_{\text{ext}} n d \quad (3.6)$$

Finalmente, identificando  $C_{\text{ext}} n = \beta$ , se llega a la ec.(3.2).

La ley de Lambert-Beer describe un decaimiento exponencial de la radiación. Si se toma la exponencial a ambos lados de la ecuación anterior se puede escribir:

$$P = P_0 \exp[-\beta d] \quad (3.7)$$

### 3.2.1. Limitaciones del Modelo Lambert-Beer.

A primera vista podría parecer que la ley de Lambert-Beer es suficiente para describir la interacción de la radiación con un medio donde hay partículas que absorben y dispersan (medio participativo), sin embargo esto no es así, ya que esta ley presenta limitaciones fuertes:

De acuerdo con la figura 3.2, se asumió que cada partícula en el volumen 0 – 1 bloqueó parcialmente la radiación, asimismo para el volumen 1 – 2 y volúmenes subsecuentes. Nunca se consideró la posibilidad de que algunas partículas en el volumen 0 – 1 en realidad sombreen a otras en los volúmenes siguientes. Si esto ocurre, dichas partículas sombreadas no reciben fotones y por lo tanto no contribuyen a bloquearlos. Esto haría que la cantidad de radiación que logra atravesar el medio sea mayor que la predicha por la ec. (3.7). Dicho problema puede despreciarse mientras el medio se encuentre relativamente diluido, es decir que la concentración del sólido sea lo suficientemente pequeña como para reducir al mínimo el sombreadamiento. Más específicamente, es importante que la profundidad óptica del medio  $\tau = \beta d$  no sea grande.

Por otro lado también es necesario que el medio sea bastante diluido para que no ocurran efectos de dispersión múltiple. Para obtener la ley de Lambert-Beer se

asume que toda la radiación dispersada se desvía en direcciones lejos del detector, y que no ha sido detectada. Sin embargo, si la densidad de partículas es grande, un fotón dispersado puede ser dispersado nuevamente antes de salir del medio y de este modo cambiar su dirección, incluso retomando su dirección original. Este tipo de fenómenos de dispersión múltiple requieren el uso de modelos más complicados, como el modelo de dos flujos que se presenta más adelante.

Al aplicar la ley de Lambert-Beer para interpretar los datos experimentales de mediciones espectrofotométricas en una celda (como se muestra en el capítulo 5) también hay que tener en cuenta desviaciones por las interfaces y por el índice de refracción de la solución, sin embargo este error es muy pequeño y se considera en los errores experimentales.

### 3.3. Modelo de Dos Flujos

La teoría de transferencia radiativa conduce a ecuaciones integro-diferenciales con distintos grados de complejidad cuyas soluciones no son triviales. En el estudio de las ecuaciones de transferencia radiativa se tienen dos objetivos (Chandrasekhar, 1960):

- El descubrimiento de métodos aproximados de solución que tengan la suficiente flexibilidad para adaptarse a cualquier situación práctica que se desee alcanzar.
- El descubrimiento de métodos lo suficientemente poderosos que generalmente nos conducen a tener varias ecuaciones complejas y a obtener soluciones exactas al menos para aquellos aspectos del problema en que se tenga un interés particular.

En 1905 Schuster y Schwarzschild (1906) (Chandrasekhar, 1960) propusieron un método sistemático (Modelo de dos flujos) para resolver las ecuaciones de transferencia radiativa. Este método consiste básicamente en buscar un sistema de ecuaciones lineales que nos permitan reemplazar las ecuaciones más complejas y se basa en que el flujo radiativo toma dos direcciones: hacia adelante y hacia atrás. La principal ventaja del método es que permite visualizar el campo radiativo en términos de un número discreto de flujos radiativos (Chandrasekhar, 1960).

En 1931 Kubelka y Munk (Chandrasekhar, 1960; Ishimaru, 1997) propusieron una teoría similar a la propuesta por Schuster y Schwarzschild. Ambas teorías se diferencian en que en el modelo de Kubelka y Munk el coeficiente de dispersión es diferente al usado por Schuster y Schwarzschild, además de que estos últimos no consideran el coeficiente de absorción, mientras que Kubelka y Munk sí lo hacen. Es importante mencionar que el modelo de dos flujos solamente es válido para medios planos-paralelos. En el presente caso se usa un modelo de dos flujos similar en términos del coeficiente de dispersión al modelo propuesto por Schuster y Schwarzschild, pero ahora con este nuevo modelo se considera la absorción.

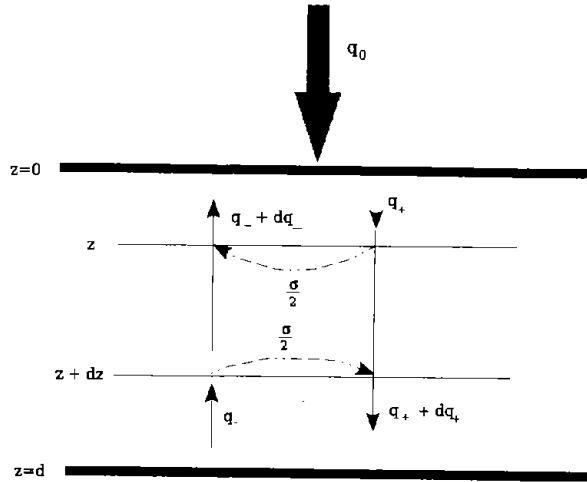


Figura 3.3: Dirección de los flujos dentro del reactor.

### 3.3.1. Solución al Modelo de Dos Flujos

La metodología que se utiliza para solucionar el modelo de dos flujos es similar a la empleada por Kubelka y Munk (Ishimaru, 1997). En la figura 3.3 se tiene un reactor de placa plana que contiene partículas capaces de absorber radiación y que tiene cierto espesor  $z = d$ . A éste entra cierto flujo radiativo  $q_0$ , el cual únicamente va a tomar dos direcciones respecto a  $z$ : hacia adelante ( $q_+(z)$ ) y hacia atrás ( $q_-(z)$ ).

Cuando  $q_+$  se encuentra con alguna partícula dentro del reactor, este flujo sufre un decrecimiento debido a la absorción y a la dispersión de la partícula. Lo mismo pasa con el flujo hacia atrás ( $q_-$ ).

Se considera que la dispersión que ocurre en cualquiera de los dos flujos se divide en partes iguales en ambas direcciones de  $z$ ; por ejemplo en el caso del flujo hacia adelante cuando se encuentra con alguna partícula una parte se absorbe y otra parte se dispersa, de este flujo que se dispersa la mitad se desplaza a la misma dirección de  $q_+$  y la otra mitad a la dirección  $q_-$ .

De esta manera planteamos las siguientes ecuaciones: El flujo  $q_+$  disminuye debido a la absorción,

$$\kappa q_+ dz \quad (3.8)$$

y tambien disminuye debido a la dispersión. Del flujo que se dispersa la mitad se desplaza a la misma dirección de  $q_+$  [ec.(3.9)] y la otra mitad a la dirección  $q_-$ , [ver ec.(3.10)].

$$\frac{\sigma}{2}q_+dz \quad (3.9)$$

$$\frac{\sigma}{2}q_-dz \quad (3.10)$$

Pero al mismo tiempo aumenta debido a la dispersión que ocurre en flujo  $q_-$ ,

$$\frac{\sigma}{2}q_-dz \quad (3.11)$$

De tal manera que realizando un balance de energía, entre lo que entra [ec.(3.11)] menos lo que sale [ecuaciones (3.8 y 3.9)] se puede escribir

$$dq_+ = \frac{\sigma}{2}q_-dz - \left(\kappa + \frac{\sigma}{2}\right)q_+dz \quad (3.12)$$

Similarmente para el flujo hacia atrás, decrece por la absorción [ec.(3.13)] y la mitad de la dispersión [ver ec.(3.14)] y la otra mitad toma la dirección hacia el flujo  $q_+$ , ver ec.(3.15),

$$\kappa q_-(-dz) = -\kappa q_-dz \quad (3.13)$$

$$\frac{\sigma}{2}q_-(-dz) = -\frac{\sigma}{2}q_-dz \quad (3.14)$$

$$\frac{\sigma}{2}q_+(-dz) = -\frac{\sigma}{2}q_+dz \quad (3.15)$$

y aumenta debido a la dispersión del flujo  $q_+$ , ver ecu.(3.16),

$$dq_- = \frac{\sigma}{2}q_+(-dz) = -\frac{\sigma}{2}q_+dz \quad (3.16)$$

Realizando el balance de energía para  $q_-$ , entre lo que entra ec.(3.16) y lo que sale [ecuaciones (3.13 y 3.14)] se puede escribir:

$$dq_- = -\frac{\sigma}{2}q_+dz - \left(-\kappa - \frac{\sigma}{2}\right)q_-dz \quad (3.17)$$

$$dq_- = -\frac{\sigma}{2}q_+dz + \left(\kappa + \frac{\sigma}{2}\right)q_-dz \quad (3.18)$$

Al simplificar las ecuaciones(3.17 y 3.18) se obtienen las expresiones ec.(3.19 y 3.20). Se puede observar que aparece como factor común el número 2 en ambas, este factor se obtiene a que en el modelo se considera que cada flujo es isotrópico, de modo que el camino promedio de los rayos al atravesar un espesor  $dz$  es igual a  $\overline{ds} = 2dz$  (más detalles ver apéndice F).



$$\frac{dq_+}{dz} = 2 \left( -\omega_\lambda q_+ + \frac{\sigma}{2} q_- \right) \quad (3.19)$$

$$\frac{dq_-}{dz} = 2 \left( \omega_\lambda q_- - \frac{\sigma}{2} q_+ \right) \quad (3.20)$$

donde:

$$\omega_\lambda = \beta - \frac{\sigma}{2} \quad (3.21)$$

$\sigma$  es el coeficiente de dispersión volumétrico,  $\beta$  es el coeficiente de extinción volumétrico y  $\beta = \kappa + \sigma$ ,  $\kappa$  es el coeficiente de absorción volumétrica.

Las ecuaciones (3.19) y (3.20) constituyen un sistema que se compone de dos ecuaciones diferenciales lineales de primer orden. Este sistema se soluciona con el método matemático simbólico de operadores, el cual depende del uso de los llamados operadores diferenciales (Ross, 1983). En este caso se emplea el término  $\alpha$  que es el operador diferencial [ec.(3.22)].

$$\alpha = \frac{d}{dz} \quad (3.22)$$

Al utilizar el operador en las ecuaciones(3.19) y (3.20) se pueden escribir las siguientes expresiones:

$$(\alpha + 2\omega_\lambda)q_+ = \sigma q_- \quad (3.23)$$

$$(\alpha - 2\omega_\lambda)q_- = -\sigma q_+ \quad (3.24)$$

Ahora se tiene un sistema de dos ecuaciones lineales con dos incógnitas, que se puede resolver por el método de sustitución; por lo tanto se despeja  $q_+$  de la ecuación(3.23), se sustituye en la ecuación(3.24)(ver apéndice D) y obtenemos la ecuación cuadrática [ec.(3.25)],

$$(\alpha^2 - 4\omega_\lambda^2 + \sigma^2)q_- = 0 \quad (3.25)$$

Se define el valor de  $B$ :

$$B^2 = 4\omega_\lambda^2 - \sigma^2 \quad (3.26)$$

se sustituye  $B$  en la ec.(3.25) y se factoriza:

$$(\alpha^2 - B^2)q_- = 0 \quad (3.27)$$

$$(\alpha - B)(\alpha + B)q_- = 0 \quad (3.28)$$

Por independencia lineal de la ecuación (3.28) se toma cada término y se obtienen las ecuaciones (3.29) y (3.31) (se pueden ver más detalles en el apéndice D).

$$(\alpha - B)q_- = 0 \quad (3.29)$$

De tal manera que su solución es:

$$\alpha = +B \quad (3.30)$$

Se considera el otro término independiente:

$$(\alpha + B)q_- = 0 \quad (3.31)$$

cuya solución es la ec.(3.32).

$$\alpha = -B \quad (3.32)$$

Cuando se sustituye el valor de  $B$  en la ec.(3.26 se tiene la siguiente expresión:

$$\alpha = +B = +(\sqrt{4\omega_\lambda^2 - \sigma^2}) \quad (3.33)$$

y

$$\alpha = -B = -(\sqrt{4\omega_\lambda^2 - \sigma^2}) \quad (3.34)$$

Se hace el mismo procedimiento para  $q_+$  y también se obtienen dos soluciones generales.

Para este sistema de ecuaciones(3.23) y (3.24) se propone una solución exponencial del tipo  $C_1 e^{\alpha z}$  cada  $\alpha$ , es decir para  $+\alpha$  y  $-\alpha$  y como se tienen dos soluciones para cada flujo  $q_+$  y  $q_-$ , además de que  $\alpha = B$ , entonces se pueden plantear las ecuaciones(3.35) y (3.36).

$$q_- = C_1 e^{Bz} + C_2 e^{-Bz} \quad (3.35)$$

$$q_+ = C_3 e^{Bz} + C_4 e^{-Bz} \quad (3.36)$$

Para poder obtener los valores de las constantes  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  y  $C_4$  es necesario aplicar las condiciones de frontera que se verán más adelante. Primeramente se busca una relación matemática entre las constantes, para dicha alcanzar esta relación se consideran las ecuaciones (3.35), (3.36), (3.19) y (3.20). Al sustituir la derivada de la ec.(3.35), las ecuaciones (3.35) y (3.36) en (ecu.3.20) se obtiene:

$$BC_1 e^{Bz} - BC_2 e^{-Bz} = 2[\omega_\lambda C_1 e^{Bz} + \omega_\lambda C_2 e^{-Bz} - \frac{\sigma}{2} C_3 e^{Bz} - \frac{\sigma}{2} C_4 e^{-Bz}] \quad (3.37)$$

$$BC_1 e^{Bz} - BC_2 e^{-Bz} = 2\omega_\lambda C_1 e^{Bz} + 2\omega_\lambda C_2 e^{-Bz} - \sigma C_3 e^{Bz} - \sigma C_4 e^{-Bz} \quad (3.38)$$

Por independendencia lineal entre  $e^{Bz}$  y  $e^{-Bz}$  se consiguen las siguientes relaciones:

$$C_3 = \frac{2\omega_\lambda - B}{\sigma} C_1 \quad (3.39)$$

$$C_4 = \frac{B + 2\omega_\lambda}{\sigma} C_2 \quad (3.40)$$

Al simplificar, se tiene:

$$A_+ = \frac{2\omega_\lambda - B}{\sigma} \quad (3.41)$$

$$A_- = \frac{1}{A_+} = \frac{2\omega_\lambda + B}{\sigma} \quad (3.42)$$

Al sustituir la ec.(3.41) en ec.(3.39) para obtener ec.(3.43) y ec.(3.42) en ec.(3.40) y se tiene la ec.(3.44).

$$C_3 = A_+ C_1 \quad (3.43)$$

$$C_4 = A_- C_2 \quad (3.44)$$

Es posible igualar  $A_- = \frac{1}{A_+}$  ya que (ver apéndice C):

$$\frac{2\omega_\lambda - B}{\sigma} = \frac{\sigma}{B + 2\omega_\lambda} \quad (3.45)$$

Al tomar los nuevos valores para  $C_3$  y  $C_4$  y al reemplazarlos en las soluciones generales [ecuaciones (3.35) y (3.36)]. Se pueden escribir dos nuevas expresiones que únicamente involucran las dos constantes  $C_1$  y  $C_2$  y de esta manera tenemos un sistema con dos ecuaciones y dos incógnitas,

$$q_- = C_1 e^{Bz} + C_2 e^{-Bz} \quad (3.46)$$

$$q_+ = A_+ C_1 e^{Bz} + A_- C_2 e^{-Bz} \quad (3.47)$$

donde  $C_1$  y  $C_2$  son dos coeficientes desconocidos que se determinan por las condiciones de frontera que en general nos expresan una continuidad de flujo.

De acuerdo con la fig.3.4 se tiene un flujo radiativo que entra al reactor, el cual sólo toma dos direcciones: hacia adelante y hacia atrás. El flujo hacia adelante se compone por la transmitancia del flujo inicial  $\tau_b q_0$  y por la reflectancia de el flujo hacia atrás  $\rho_d q_-(0)$  [ver ec.(3.48)]. En el caso de el flujo hacia atrás este se compone por el flujo hacia adelante reflejado por el fondo  $z_0$  del reactor  $\rho_d q_+(z_0)$ , ver ec.(3.49).

$$q_+(0) = \tau_b q_0 + \rho_d q_-(0) \quad (3.48)$$

$$q_-(z_0) = \rho_d q_+(z_0) \quad (3.49)$$

Al tomar las condiciones de frontera (ecs.3.48) y (3.49) y reemplazarlas a las ecuaciones (3.46) y (3.47) se alcanzan los valores para  $C_1$  [ec.(3.50)] y  $C_2$  [ec.(3.50)], los detalles se ven en el apéndice D.

$$\frac{C_1}{q_0} = \frac{-\tau_b e^{-Bz_0} (1 - A_- \rho_d)}{e^{Bz_0} (\rho_d A_+ - 1) (\rho_d - A_-) + e^{-Bz_0} (1 - \rho_d A_-) (\rho_d - A_+)} \quad (3.50)$$

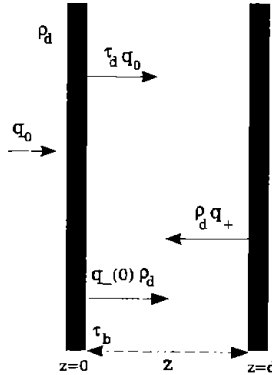


Figura 3.4: Condiciones de frontera

$$\frac{C_2}{q_0} = \frac{-\tau_b e^{Bz_0} (A_+ \rho_d - 1)}{e^{Bz_0} (\rho_d A_+ - 1) (\rho_d - A_-) + e^{-Bz_0} (1 - \rho_d A_-) (\rho_d - A_+)} \quad (3.51)$$

Las expresiones (3.50) y (3.51) permiten obtener los flujos hacia adelante y hacia atrás, ya determinados estos flujos, se puede tener el valor de la radiación local (G) en el reactor. En la siguiente sección se determina la expresión que nos conduce a estimar el valor de la radiación local.

### 3.3.2. Expresión para La Radiación Local G en el Modelo de Dos Flujos

El modelo de dos flujos resuelto por (Ishimaru, 1997) considera que el flujo de radiación que entra al reactor y recorre cualquier distancia  $dz$  toma una sola dirección, en este caso se considera que el flujo que pasa por esta distancia  $dz$  puede tomar varias direcciones, de donde se realiza un promedio  $\bar{ds}$ , ver figura 3.5.

La cantidad de radiación incidente global que llega en un punto de el flujo hacia atrás y hacia delante es:

$$G = \int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 I(\mu, \phi) d\phi d\mu \quad (3.52)$$

Se divide la integral [ec.(3.52)] para cada flujo  $q_+$  y  $q_-$ , se tiene:

$$G = \int_0^{2\pi} \int_0^1 I(\mu, \phi) d\phi d\mu + \int_0^{2\pi} \int_{-1}^0 I(\mu, \phi) d\phi d\mu \quad (3.53)$$

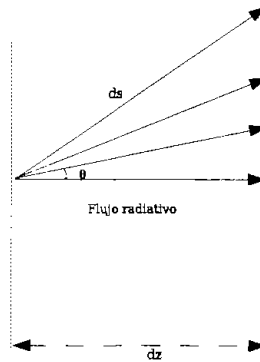


Figura 3.5: Flujo radiativo que recorre una distancia  $dz$

Al expresar la cantidad de radiación incidente ( $G$ ) ec.(3.53) en términos de los flujos  $q_+$  y  $q_-$  (ver apéndice G).

$$G = 2(q_+ + q_-) \quad (3.54)$$

Este valor de  $G$  es importante ya que determina la cantidad de radiación que llega en cada punto dentro del reactor, cuando este se multiplica por el coeficiente de absorción representa la cantidad de radiación que se absorbió por el catalizador o el colorante o ambos [ver ec.(2.3)] y de esta cantidad depende la velocidad de la reacción fotocatalítica, como lo muestran las ecuaciones (2.4) y (2.5).

### 3.4. Metodología Teórica

En la metodología desarrollada en este trabajo se aplica un modelo de dos flujos como se muestra en este mismo capítulo para simular la degradación del colorante a diferentes intervalos de tiempo, esta simulación se llevo a cabo con un método iterativo en varias hojas de cálculo. La iteración consistió en lo siguiente:

1. Se inicia con una concentración de dióxido de titanio que se mantiene constante (v.g. 0.1 g/L) y la concentración del colorante se varia de acuerdo con su degradación a través del intervalo de tiempo (por ejemplo se parte de 12ppm y se finaliza con una concentración muy baja  $\approx$  0ppm).
2. El cambio de concentración se debe a la velocidad de la reacción [ecuaciones (2.4) y (2.5)], y esta última depende de el valor de la cantidad de radiación absorbida en el intervalo de longitud de onda de 301 – 405 nm [ec.(2.3)].

3. Esta cantidad de radiación absorbida es función de los valores de los flujos  $q_+$  y  $q_-$ , cuyos valores dependen de los coeficientes de absorción, dispersión y extinción de las partículas presentes en el medio. Este cálculo iterativo se lleva a cabo para cada concentración de dióxido de titanio dependiendo de el caso que se mencionan adelante.
4. Dentro del modelo, se manejaron dos casos para el coeficiente de absorción:
  - Para un medio sin absorción: esta parte consiste en que las partículas de catalizador estan rodeadas por un medio sin absorción; es decir se consideró la presencia del contaminante pero su no su absorbancia ( $\kappa_{\lambda,c} = 0$ ).
  - y un medio con absorción: en donde se considerará la absorción del  $\text{TiO}_2$  y de su medio (NA24). En este caso el coeficiente de absorción total se consideró como la suma entre el coeficiente de absorción del  $\text{TiO}_2$  y el coeficiente de absorción del contaminante.

$$(\kappa_T = \kappa_{\lambda,c} + \kappa_{\lambda,\text{diox}}). \quad (3.55)$$

Para un medio sin absorción se itero para diferentes concentraciones de colorante, que fueron de 12, 60 y 120 ppm y la del catalizador cambio en: 0.01, 0.025, 0.1, 0.25, 0.5, 1 y 2 g/L. Y para un medio con absorción en la iteración solo se usó una sola concentración de colorante, que fue de 12 ppm y la del dióxido de titanio fue similar que el caso anterior.

En todos los casos, determinamos cuantitativamente para cada concentración de catalizador, la distribución de la radiación en cada punto dentro del reactor y la velocidad de degradación del colorante.

5. Asimismo se evalua la dependencia entre la cantidad de radiación absorbida y la velocidad de reacción para dos casos: En donde existe una dependencia lineal (ecu.(2.31))y en donde se tiene una dependencia tipo raíz cuadrada [ec.(2.32)]. En esta evaluación se usó una sola concentración de colorante (12 ppm) y cuatro diferentes concentraciones para el dióxido de titanio (0.25, 0.5, 1 y 2 g/L).

Estos pasos se esquematizan en la figura 3.6. También se determinó experimentalmente los coeficientes específicos de extinción para el catalizador y para el colorante, como se indica en el Capítulo 5.

En el siguiente capítulo se explica la metodología experimental que se utilizó para determinar las propiedades ópticas del dióxido de titanio y del colorante, que son necesarias para solucionar el modelo de dos flujos, también se describe la metodología que se empleó para llevar a cabo la degradación del contaminante.

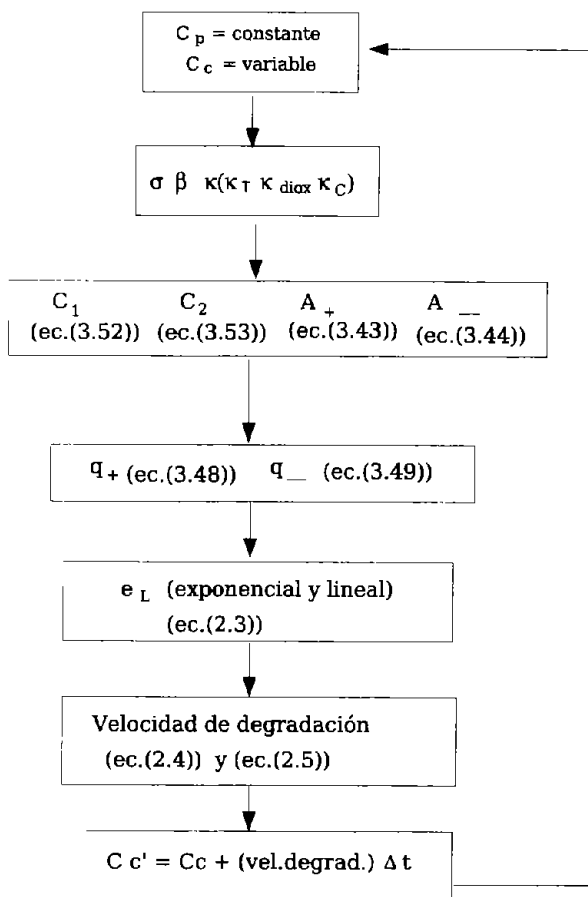


Figura 3.6: Diagrama de flujo del método teórico.

---

## Capítulo 4

# METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

---

### 4.1. Propiedades Ópticas

Como se discutió anteriormente en el capítulo 3, para llevar a cabo cálculos radiativos mínimamente son necesarios dos parámetros: los coeficientes de absorción y los de dispersión. Es difícil concebir un método teórico para calcular los valores de los coeficientes, excepto para casos muy idealizados. En particular en el caso de partículas esféricas ideales se puede usar la teoría de Mie (van de Hulst, 1957; Modest, 2003) y también existen modelos para elipses y racimos de esferas ideales. Sin embargo estos modelos son poco aplicables a las situaciones que se encuentran en fotocatalisis donde las partículas son de formas irregulares, de tamaños polidispersos y de composición y estructura cristalina no perfectamente definida, pero se pueden suponer en forma esférica.

Por lo anterior se hace necesario obtener los valores de los coeficientes de absorción y dispersión a partir de mediciones experimentales.

#### 4.1.1. Antecedentes

Cabrera, Alfano y Cassano(1996) (Cabrera et al., 1996) determinaron las características ópticas y físicas de suspensiones de partículas de dióxido de titanio en agua, para seis tipos de polvos comerciales: Aldrich, Merk, Fisher, Fluka, Degussa y Hombikat. Los parámetros que se investigaron fueron:

- Tamaño de partículas del catalizador.
- Tamaño de los aglomerados de las partículas en suspensión acuosa.



- Área específica de la superficie.
- Coeficiente de extinción espectral.
- Coeficiente de absorción espectral.
- Coeficiente de dispersión espectral.

Los últimos tres parámetros fueron obtenidos como una función de la longitud de onda en el rango de 275 a 405 nm.

Los tamaños de las partículas se midieron en un microscopio de barrido electrónico, las muestras fueron dispersadas en agua desionizada y sonificadas por 20 min. En donde, se ve que las muestras de Aldrich, Merk, Fisher y Fluka son muy similares ( $100 \leq d_p \leq 400$  nm) y las partículas de las muestras de Degussa y Hombikat son mucho más pequeñas ( $d_p \leq 100$ nm).

Las 4 primeras marcas de polvos tienen áreas específicas de superficie ( $S_g$ ) muy similares ( $8,8 \geq S_g \leq 10\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ) mientras que Degussa muestra un valor 5 veces mayor y el área de el catalizador Hombikat es aproximadamente 35 veces mayor que el primer grupo.

Los coeficientes específicos de extinción mostraron un incremento con el siguiente orden: Degussa > Aldrich > Merk > Hombikat > Fisher-Fluka. Los autores concluyen que el coeficiente de dispersión es siempre una parte significativa (siempre más de dos tercios y generalmente una fracción mayor) del coeficiente de extinción y por lo tanto bajo condiciones normales, los efectos de dispersión en las reacciones fotocatalíticas no pueden ser despreciados.

#### 4.1.2. Metodología

Para obtener las propiedades ópticas del dióxido de titanio y del catalizador se necesitaron ciertos reactivos y materiales que se muestran en la siguiente lista:

##### REACTIVOS

- Dióxido de Titanio Aldrich (Anatasa > 99%)
- Ácido Bencensulfónico, 4-[3-(Dimetilfenil)azo]-2,4-dihidroxifenil]azo (Naranja ácido 24 ( $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}_5\text{SNa}$ )). Sin purificación.  
Su estructura se muestra en la figura 4.1
- Agua de uso común.

##### MATERIALES

- Espectrofotómetro UV-VIS. Shimadzu 1601.

Para determinar el coeficiente de extinción específico del catalizador se prepararon diferentes disoluciones de dióxido de Titanio Aldrich en agua, que fueron: 0.0001, 0.0005, 0.001, 0.004, 0.005, 0.008, 0.01, 0.012, 0.016 y 0.02 g/L y se midió su espectro UV-Vis en el rango de longitudes de onda entre 295 – 405 nm.

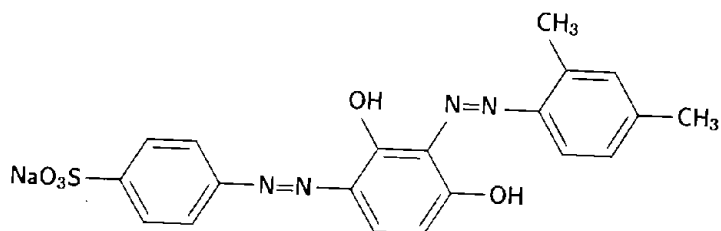


Figura 4.1: Estructura de Naranja ácido 24 (Resorcin Brown).  $PM = 445.43 \text{ g/mol}$ .

Asimismo se determinó el coeficiente específico de absorción del colorante por lo que se prepararon distintas disoluciones que fueron de: 20, 40, 60, 80 y 100 ppm y de igual manera se midió su espectro UV-Vis en el rango de  $\lambda = 295 - 405 \text{ nm}$ . Un ejemplo de la curva de absorbancia en función de la concentración para una longitud de onda dada se muestra en la fig. 4.2. Aquí se ve como se puede ajustar una línea recta a los datos, lo que indica un buen ajuste a la ley de Lambert-Beer (lineal), esta ley se usará para obtener los valores de  $K_{color}$  como se muestra posteriormente en el capítulo 5.

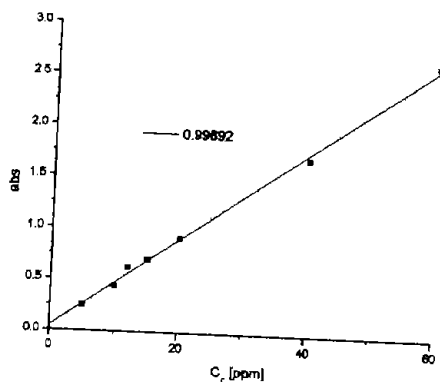


Figura 4.2: Curva de absorbancia en función de la concentración de colorante para 430nm.

En la próxima sección se describe la metodología que utilizaron algunos de trabajos previos a este para lograr la degradación de colorantes.

## 4.2. Degradación del Colorante

Como ya se había mencionado anteriormente en el capítulo 2.1, la descontaminación fotocatalítica es en la actualidad una de las más exitosas aplicaciones de la fotoquímica solar. Esto se debe a que esta técnica es una excepcional demostración de la aplicación de la energía solar a la conservación medio ambiental y a su versatilidad para el tratamiento de mezclas complejas de contaminantes. Debido a esta característica que tiene, el número de compuestos que se han degradado es muy grande y la manera en que han experimentado en cada referencia citada varía, y aquí únicamente se presentaron algunas de ellas.

Saquid M. y Munner M.(2003) estudiaron la cinética de degradación del colorante naranja ácido 8. La concentración del colorante fue  $1.2 \times 10^{-4}$  a  $5 \times 10^{-4}$  M, emplearon 4 distintos catalizadores los cuales fueron Degussa AG, Hombikat UV100, PC500, la concentración de estos se varió de 0,5 – 5 g/l. Se utilizó un reactor fotoquímico de vidrio Pirex y la solución fue irradiada con una lámpara de mercurio de presión mediana de 125 W en donde la radiación infrarroja y la UV se eliminaron. El pH se varió de 3 a 11.

Chung H.y Yinghong W.(1999) estudiaron cuatro colorantes azo no-biodegradables. Amarillo Reactivo KD-3G, Rojo reactivo 15, Rojo reactivo 24, azul cationico X-GRL, anaranjado de metilo, utilizando dióxido de titanio en suspensión e irradiando con una lámpara de mercurio de presión mediana y de 500W con un enchaquetado de cuarzo que se ubicó en el centro del reactor. El mezclado completo y saturación de oxígeno de la solución se logró utilizando un agitador magnético y burbujeo con aire a 240 mL/min.

Gonçalves et al. (1999) prepararon soluciones acuosas de 8 distintos tipos de colorantes ( $9,8 \times 10^{-5}$  M) y ajustaron el pH a 13. El  $\text{TiO}_2$  fue grado técnico Riedel-de-Haen. Se empleó un reactor de inmersión capacitado con una lámpara de mercurio de vapor de presión media (400 W), así mismo algunas veces se utilizaron lámparas de uso casero: Lámpara de mercurio Luxtek 20W y lámpara de tungsteno de luz azul. Y por último lámparas de vapor de mercurio de baja presión (AP40).

Trabajos que han utilizado energía solar como fuente de luz, únicamente se encontraron dos y solo uno de ellos utiliza un CPC, que es un reactor similar al empleado en esta investigación.

Kuo y Ho (2001) degradaron el azul metileno (MB), para la degradación emplearon el dióxido de titanio P-25. Este se inmovilizó en la superficie de las aletas del agitador y en la superficie interna del reactor utilizando PTFE (TEFLON). El volumen del reactor fue de 8L (36 cm L x 27.5 cm W x 8 cm H). La rotación del motor se mantuvo a 70 rpm, el tamaño de las aletas fue de 3 cm W x 15 cm L con un espesor de 1 mm. El área total de la película de  $\text{TiO}_2$  fue de aproximadamente  $2500\text{cm}^2$  (0.8 g de catalizador). Se utilizaron 2 fuentes de luz y se compararon resultados. Luz solar y 3 lámparas de mercurio de baja presión 15 W. La intensidad de la luz se midió con un UVP radiómetro a 254 y 365 nm.

Augugliaro et al.(2002) estudiaron la degradación de dos colorantes azo muy estables: el naranja de metilo y el naranja II. Se utilizaron dos reactores idénticos para cada uno de los colorantes y el mismo tiempo y bajo las mismas condiciones de irradiación. Cada fotoreactor consiste en tres módulos CPC conectados en serie

(superficie total irradiada  $3.08 \text{ m}^2$ ). El flujo se mantiene constante a  $0,334 \text{ dm}^3/\text{s}$ . El número de Reynolds fue de  $1.7 \times 10^4$  en régimen turbulento. El volumen de la suspensión en los tubos es de  $22 \text{ dm}^3 = 22 \text{ L}$ . Las concentraciones de MeO y Oil fueron de 5-50 ppm = 0.005 y 0.05 g/L. La cantidad de catalizador utilizada fue de 0.2 g/L.

En síntesis todos los trabajos previos mencionados degradaron distintos colorantes textiles, algunos de ellos colorantes azo, que fueron: Saquid M. y Munner M.(2003), Chung H.y Yinghong W.(1999) y Augugliaro et al.(2002), y los que usaron como fuente luminosa el sol fueron: Kuo y Ho (2001) y Augugliaro et al.(2002), ninguno de ellos modelaron la radiación.

En la siguiente sección se explica la metodología que se usó para los experimentos de degradación del colorante, así como los materiales y reactivos que se necesitan para lograr este objetivo.

### 4.2.1. Metodología

#### REACTIVOS

Los mismos que en la sección 4.1.2.

#### MATERIALES

- Bomba peristáltica Cole-Parmer. 6-600 rpm (flujo de 0.0251 L/s), se utilizó una bomba de este tipo porque maneja flujos variables y es la más adecuada para los reactores pequeños y este flujo debido a que permite tener un flujo turbulento durante el proceso.
- Colector solar tipo CPC sin seguimiento solar, con un tubo de capacidad de 600 ml ( $D=3 \text{ cm}$ ,  $L=100 \text{ cm}$ ). Fabricado por AoSol. Se usa un solo tubo para hacer más sencillo el experimento y evitar posibles fugas.
- Espectrofotómetro UV-VIS. Shimadzu 1601. Rango 190 a 1100 nm. El rango que maneja este equipo nos permite tener las mediciones que se necesitaron.
- Adquisidor de datos Agilent 34970A. Este equipo tiene la ventaja de que mide y almacena los datos de radiación en el intervalo de tiempo que se ocupó (5min), para posteriormente disponer de ellos para poder hacer los cálculos necesarios.
- Radiómetro UV Eppley, modelo TUVR. Este instrumento mide la radiación UV y tiene la ventaja que se puede conectar a el adquisidor de datos.
- Centrífuga Cole-Palmer. Este aparato nos permitió sedimentar el catalizador de las muestras para posteriormente analizarlas en el espectrofotómetro .

Para llevar a cabo la experimentación de degradación del NA24, el CPC se instaló de la siguiente manera: La solución a degradar se puso en un vaso de precipitados de donde se jala con una bomba peristáltica a la entrada de un tubo del CPC.

Esta solución recorre el tubo del CPC y sale hacia el mismo vaso de precipitados, de tal manera que se logrará una recirculación. Al mismo tiempo se hicieron mediciones cada 5 minutos de la cantidad de radiación UV con el radiómetro, este equipo se conectó a el adquireedor de datos, como se muestra en la figura 4.3.

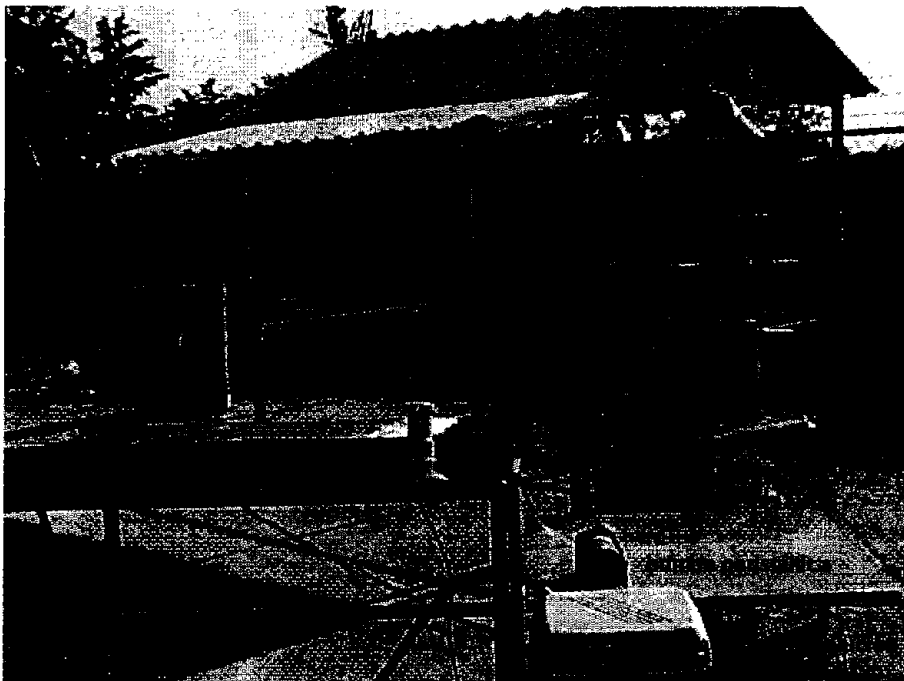


Figura 4.3: Instalación del CPC en la plataforma solar (CIE-UNAM).

En los dos experimentos de degradación que se realizaron se colocó 1 L de solución del contaminante (concentración de 12 ppm), en el CPC sin seguimiento solar. Tapado, se deja recircular unos minutos y se toma la primera muestra sin catalizador, posteriormente se coloca el dióxido de titanio cuyas concentraciones se variaron en 0.1, 0.25, 0.5, 1 y 2 g/L y se deja recircular por 15 minutos en la obscuridad, esto se hace con la finalidad de alcanzar el equilibrio.

Pasando los 15 minutos se expone al sol por 5h., y se toman muestras cada hora. Simultáneamente se midió la radiación solar UV, para poder establecer la eficiencia del proceso en términos de su requerimientos energéticos. La solución de colorante se recirculó utilizando una bomba peristáltica con un flujo de 0.0251 L/s, que equivale a un número de Reynolds de  $3.1 \times 10^4$  en régimen turbulento.

Las muestras tomadas se centrifugan para separar el catalizador y se mide la absorbancia de la muestra en el espectrofotómetro, durante las diferentes etapas del proceso de degradación, para observar la evolución de la concentración del colorante.

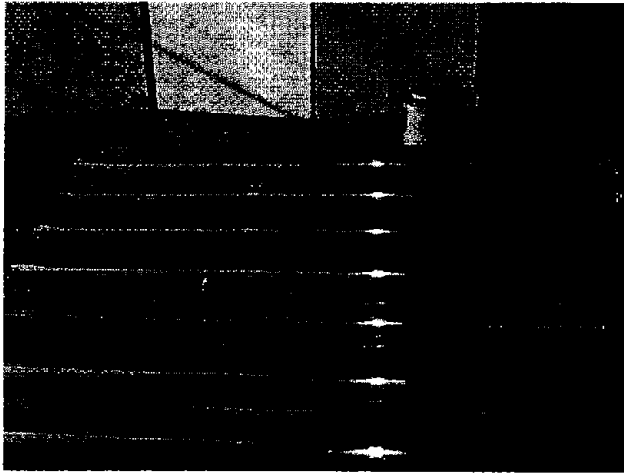


Figura 4.4: CPC y radiometro UV de la plataforma solar (CIE-UNAM).

Los resultados que se obtuvieron para las propiedades ópticas y los experimentos de degradación se presentan en el siguiente capítulo.



Figura 4.5: Vaso de precipitados en donde se recircula la solución de colorante y  $\text{TiO}_2$ .

---

# Capítulo 5

## RESULTADOS

---

### 5.1. Propiedades Ópticas

En este capítulo se determinarán las propiedades ópticas del colorante y del dióxido de titanio, estas propiedades son importantes ya que son necesarias para resolver el modelo de dos flujos, formulado en el capítulo 3. Este modelo sirve para determinar el valor puntual de la cantidad de radiación absorbida dentro del reactor ( $G$ ) [ec.(3.54)] y a su vez  $G$  se utiliza para determinar la velocidad de reacción, ver sección 2.4.

#### 5.1.1. Colorante

Para obtener el coeficiente específico de absorción del colorante se grafica la absorbancia en función de la concentración, para cada longitud de onda como se muestra en la figura 5.1, de donde se obtiene el valor de su pendiente, al dividir el este valor por el espesor de la celda se adquiere el valor de el coeficiente de absorción[ec.(5.1)], ver figura 5.2 y tabla 5.1,

$$\text{abs} = \kappa_c^* d C_c \quad (5.1)$$

donde las siglas abs indican la absorbancia,  $\kappa_c^*$  es el coeficiente específico de absorción del colorante,  $d$  es la distancia de la celda y  $C_c$  es la concentración del colorante.

También se determinarán las propiedades ópticas del dióxido de titanio, cuyo procedimiento se explica en la siguiente sección.



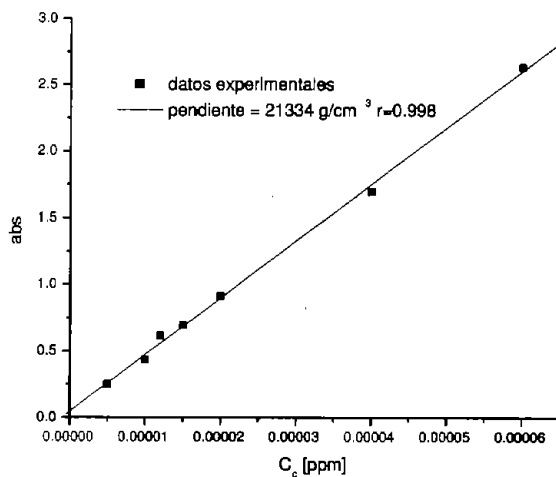


Figura 5.1: Absorbancia del colorante en función de la concentración para  $\lambda$  igual a 430 nm

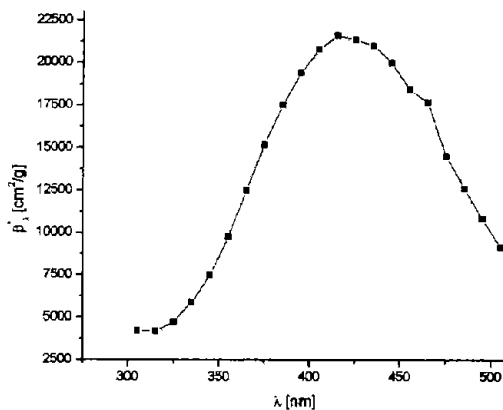


Figura 5.2: Coeficientes de absorción específicos para el colorante

Tabla 5.1: Coeficientes de absorción específicos para el colorante para diferentes longitudes de onda

<b>Coeficientes específicos de absorción para el NA24</b>	
$\lambda$ (nm)	$\kappa^*$ (cm <sup>2</sup> /g)
295	2841 ±0,39
305	4221 ±0,39
315	4171 ±0,39
325	4729 ±0,39
335	5864 ±0,39
345	7483 ±0,39
355	9774 ±0,39
365	12500 ±0,39
375	15194 ±0,39
385	17528 ±0,39
395	19411 ±0,39
405	20769 ±0,39
415	21596 ±0,39
425	21367 ±0,39
435	20972 ±0,39
445	19977 ±0,39
455	18447 ±0,39
465	17671 ±0,39
475	14479 ±0,39
485	12613 ±0,39
495	10836 ±0,39
505	9136 ±0,39

### 5.1.2. Catalizador

De acuerdo con la figura 5.3 que corresponde a una longitud de onda intermedia (360nm), se ve que la absorbancia en función de la concentración de partículas de catalizador tiene una tendencia lineal lo que indica un buen ajuste a la ley de Lambert-Beer en el rango de concentraciones entre 0.000003 y 0.00002 g/cm<sup>3</sup>, estas concentraciones se prepararon por medio de dilución de una solución original de 0.1 g/L; esta ley no se cumple para concentraciones muy altas como se indicó en el capítulo 3.

Para obtener el coeficiente de extinción se graficó la absorbancia para diferentes longitudes de onda (305-405nm) cada 10nm, en función de la concentración del catalizador (ej. ver figura 5.3). De cada gráfica se obtiene su pendiente, cuyo valor se divide por el espesor de la celda y este resultado es el coeficiente de extinción. Esto es de acuerdo con la ecuación de Lambert-Beer [ver ec.(3.7) y (5.2)].

$$\text{abs} = \beta_{\text{diox}}^* d C_p \quad (5.2)$$

En donde: la siglas abs incan la absorbancia,  $\beta_{\text{diox}}^*$  es el coeficiente específico de extinción del catalizador,  $d$  es la distancia de la celda y  $C_p$  es la concentración del catalizador.

Brandi, Alfano y Cassano en 1999 obtuvieron los valores experimentales para el dióxido de titanio de diferentes marcas. En particular, sus resultados para el TiO<sub>2</sub> marca Aldrich (que es el usado en el presente trabajo) se reportan en la fig.5.4. En esta figura se muestran también los resultados experimentales y se ve que el comportamiento de la línea es muy similar. Cuando se multiplican los valores de Brandi et al. por cierto valor constante se observa que ambos resultados se ajustan muy bien, ver figura 5.5, el valor que mejor ajuste fue el de 0.34 cuyo rango de desviación está entre 0,7 y 1,74 %, ver tabla 5.2. Esta diferencia que se tiene entre los resultados y los de Brandi et al. se discutirá en el capítulo 6.

En vista del resultado tan concordante para el coeficiente de extinción, y como no se puede determinar el coeficiente de absorción se decide aplicar el mismo factor multiplicativo para obtener este último parámetro a partir de los resultados de Cassano et al (1999), lo anterior se discute en el siguiente capítulo. Esto también se basa en el hecho de que las curvas para  $\kappa^*$  son de forma similar para diferentes marcas en los experimentos de Cassano et al (1999), como se discutirá también en el capítulo 6.

## 5.2. Experimentos de Degradación

Se realizaron dos experimentaciones en diferentes días para cada concentración de catalizador 0.25, 0.5, 1 y 2 g/L y con una concentración de colorante de 12ppm. Antes de las experimentaciones en las que se empleó esta concentración de colorante, se realizaron otras con concentraciones más altas de 60 y 120 ppm. En ellas se notó que no había degradación apreciable del colorante. Un ejemplo de lo anterior se reporta en la figura 5.6 en donde empleamos una concentración de

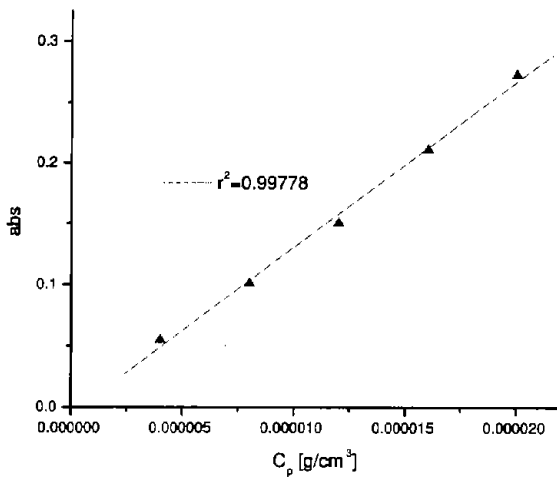


Figura 5.3: Gráfico conc. vs abs. del  $\text{TiO}_2$  Aldrich para  $\lambda=355\text{nm}$ .

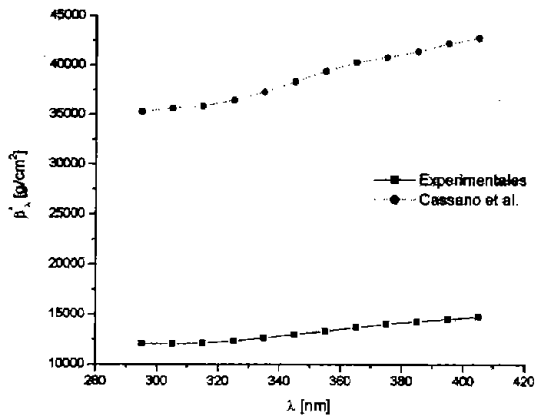


Figura 5.4: Coeficientes de extinción específicos: Para los cuadros resultados experimentales y para los círculos rellenos los resultados de Brandi, Cassano y Alfano, sin factor multiplicativo.

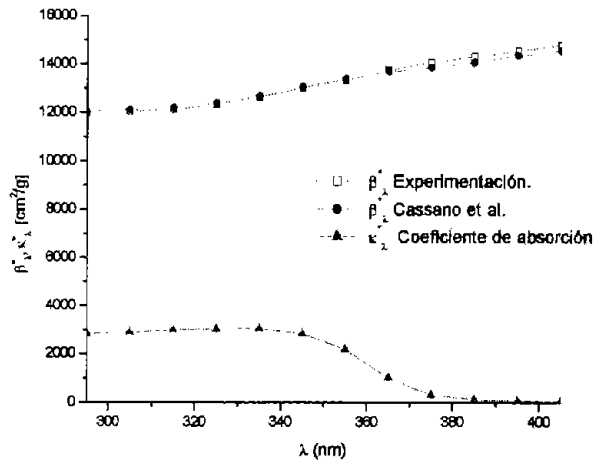


Figura 5.5: Coeficiente de absorción específico [los triángulos para los resultados de Cassano et al.(1996)] y coeficiente de extinción específico [Para los cuadros resultados de los experimentos y para los círculos los resultados de Cassano et al.(1996), multiplicados por el factor de 0.34] para el  $\text{TiO}_2$  Aldrich

Tabla 5.2: Coeficientes de extinción, absorción y dispersión específicos para el TiO<sub>2</sub> Aldrich para diferentes longitudes de onda.

Coeficientes de absorción y extinción específicos del TiO <sub>2</sub> Aldrich				
m)	$\kappa_{\lambda}^* \times 0.34$ [cm <sup>2</sup> /g] Cabrera et al.(1996)	$\beta_{\lambda}^* \times 0.34$ [cm <sup>2</sup> /g] Cabrera et al.(1996)	$\beta_{\lambda}^*$ Experm.[cm <sup>2</sup> /g]	% Desv.
5	2841	11998	12083 ±0,19	0.7
5	2900	12114	12049 ±0,19	0.54
5	2991	12198	12131 ±0,19	0.55
5	3033	12400	12342 ±0,19	0.47
5	3058	12691	12670 ±0,19	0.17
5	2835	13042	13018 ±0,19	0.18
5	2188	13393	13345 ±0,19	0.36
5	1035	13704	13764 ±0,19	0.44
5	323	13861	14070 ±0,19	1.49
5	128	14087	14322 ±0,19	1.64
5	81	14363	14549 ±0,19	1.28
5	65	14542	14799 ±0,19	1.74

60 ppm de colorante y 0.1 g/L de catalizador. Debido a esto no se realizaron muchas experimentaciones con esta concentración de colorante y no se incluyen más resultados de ellas en la tesis.

En cada uno de los gráficos 5.7, 5.8, 5.9 y 5.10 se muestra la variación de la concentración del colorante con diferentes concentraciones de dióxido de titanio en función de la cantidad de radiación acumulada ( $Q_{uv}$  [J/m<sup>3</sup>]) [ver ecu.(5.3)] para  $\lambda = 430\text{nm}$ . Esta longitud de onda pertenece a el pico característico del espectro del colorante. La radiación acumulada se puede calcular en este caso como:

$$Q_{uv} = \frac{A}{V} \sum G_{uv,i} \Delta t_i \quad (5.3)$$

donde  $A$  es el área del reactor,  $V$  es el volumen de la solución de colorante,  $G_{uv,i}$  es la radiación medida por el sensor en la  $i$ -ésima medición y  $\Delta t_i$  el intervalo transcurrido desde la medición anterior.

La radiación se midió con el radiómetro UV cada 5 minutos y la concentración del colorante cada hora. Cada experimento tuvo una duración de 5hrs.

El comportamiento de la velocidad de degradación entre cada experimento es muy similar y las diferencias que existen entre los valores experimentales se discutirán más adelante en el capítulo 6.

Con el objeto de una futura comparación entre los resultados experimentales y los teóricos se calcula la pendiente inicial ( $R_{ini}$ ) de los dos primero puntos para cada uno de los gráficos experimentales 5.7, 5.8, 5.9 y 5.10. De tal manera que

ya con los valores de las pendientes al graficarlos para diferentes concentraciones de catalizador se obtiene la figura 5.11, en donde cada serie experimental que se presenta corresponden a diferentes días en los que se experimento y son: para la serie 1 experimental corresponden los días: 30 de junio (0.25 g/L), 22 de junio (0.5 g/L), 15 de junio(1 g/L) y 28 de junio(2 g/L) del 2004; la serie 2 experimental corresponde a los días: 23 de junio (0.25 g/L), 7 de julio (0.5 g/L), 10 de junio(1 g/L) y 9 de septiembre(2 g/L) del 2004.

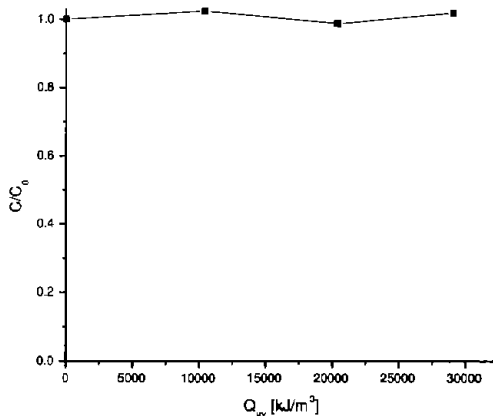


Figura 5.6: Variación de la concentración de colorante en función de la radiación acumulada para  $C_p = 0,1$  g/L y  $C_c = 60$ ppm, el día 31 de octubre del 2003, en Temixco, Morelos.

### 5.3. Resultados Teóricos

La cantidad de radiación absorbida dentro del reactor es afectada por la absorción de las partículas del dióxido de titanio y por la absorción del colorante, por esta razón para tener un punto de comparación que permita apreciar los efectos del colorante se presentan resultados para dos casos: i) sin absorción, es decir, sin el efecto de la absorción del colorante, únicamente con la absorción de las partículas del catalizador y ii) con absorción, que sería con la absorción tanto del dióxido de titanio, y la del colorante.

#### 5.3.1. Distribución de Radiación

En los gráficos de esta sección y en adelante únicamente se muestran los resultados para una sola longitud de onda ( $\lambda = 335$  nm) la cual es representativa de

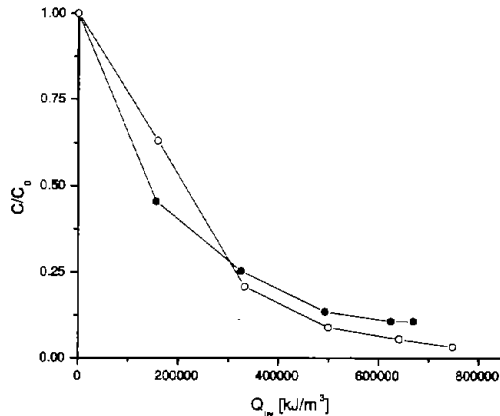


Figura 5.7: Variación de la concentración de colorante en función de la radiación acumulada para  $C_p = 0,25$  g/L y  $C_c = 12$ ppm, los días 23 junio 2004 para los círculos vacíos y 30 de junio 2004 para los círculos llenos en Temixco, Morelos.

la región de absorción del dióxido de titanio. A regiones  $\lambda \geq 365$ nm la absorción del catalizador decae notablemente, ya que la energía de los fotones en este rango menor que los 3.2 eV del ancho de banda del material y por lo tanto, no participan en el proceso fotocatalítico.

En la evaluación de la distribución de la radiación absorbida se consideran dos casos: Para un medio con un contaminante transparente hipotético (sin absorción) y un medio con un contaminante coloreado (con absorción). En ambos casos los cálculos se realizarán para una sola longitud de onda la cual fue de 335nm; los coeficientes de absorción y extinción se obtuvieron de los resultados de la sección 5.1, de tal manera que para el dióxido de titanio se tiene:  $\beta_{\lambda, \text{diox}}^* = 12670,39$  [cm<sup>2</sup>/g],  $\kappa_{\lambda, \text{diox}}^* = 3058,4$  [cm<sup>2</sup>/g]; y para el colorante  $\kappa_{\lambda, \text{color}}^* = 5864,5$  [cm<sup>2</sup>/g].

La transmitancia del vidrio del reactor se considero de  $\tau = 0,9$ , la reflectancia  $\rho = 0,1$  y el espesor de  $z_0 = 2$  cm.

Los datos anteriores se sustituyen en las constantes que involucra la solución de  $q_+$  y  $q_-$  (ecuaciones 3.46 y 3.47) y de esta manera se obtiene el valor de  $G$  (ecuación 3.54), cuyo valor se multiplica por el coeficiente de absorción y el resultado es la cantidad de radiación absorbida.

### Contaminante Transparente (Hipotético)

Los gráficos 5.13 y 5.12 muestran la distribución de la radiación en cada punto del reactor para el dióxido de titanio, considerando un contaminante transparente lo que es equivalente a una concentración  $C_c = 0$ ppm (sin el efecto de partículas



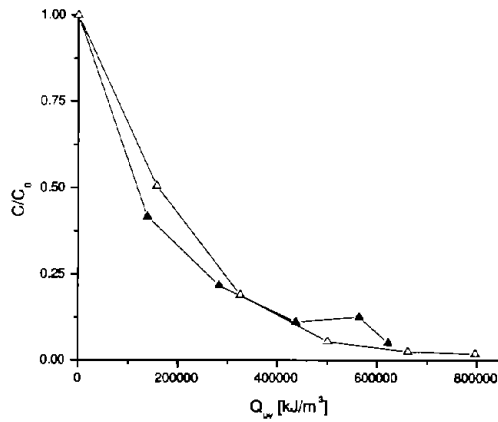


Figura 5.8: Variación de la concentración de colorante en función de la radiación acumulada para  $C_p = 0,5$  g/L y  $C_c = 12$ ppm, los días 22 junio 2004 para los rectángulos llenos y 7 de julio 2004 para los rectángulos vacíos en Temixco, Morelos.

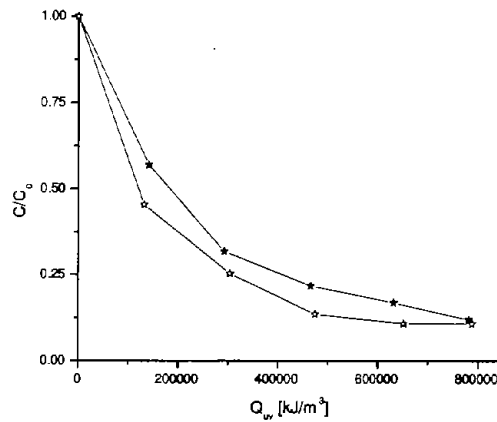


Figura 5.9: Variación de la concentración de colorante en función de la radiación acumulada para  $C_p = 1$  g/L,  $C_c = 12$ ppm, los días 10 junio 2004 para las estrellas vacías y 15 de junio 2004 para las estrellas llenas en Temixco, Morelos.

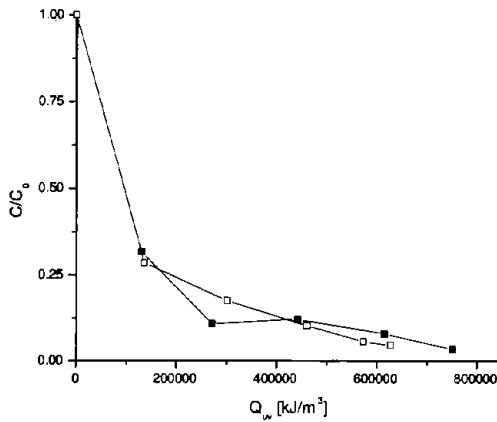


Figura 5.10: Variación de la concentración de colorante en función de la radiación acumulada para  $C_p = 2 \text{ g/L}$ ,  $C_c = 12 \text{ ppm}$ , los días 9 de septiembre 2004 para los cuadros vacíos y 28 de junio 2004 para los cuadros llenos en Temixco, Morelos.

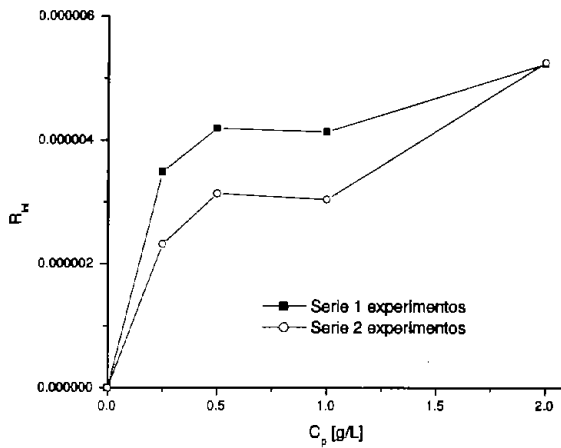


Figura 5.11: Pendientes para los resultados experimentales con  $C_p = (0,25 - 1) \text{ g/L}$  y  $C_c = 12 \text{ ppm}$  en el CPC, Temixco, Morelos.

absorbentes). Las concentraciones de las partículas del catalizador se variaron y fueron de: 0.005, 0.01, 0.1, 0.5, 1 y 2 g/L.

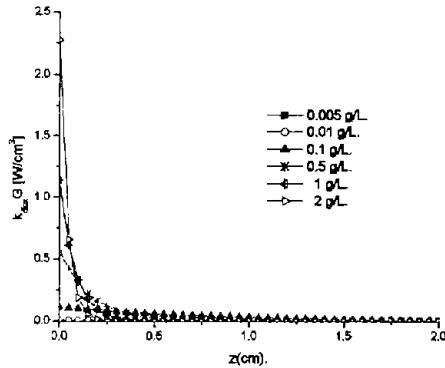


Figura 5.12: Distribución de la radiación para el  $\text{TiO}_2$ , contaminante transparente ( $C_c = 0\text{ppm}$ ),  $C_p = (0,005 - 2\text{g/L})$ .

### Colorante

En los gráficos 5.14, 5.15 y 5.16 se muestra la distribución de la radiación para cuando hay absorción de las partículas del catalizador y del colorante, en donde se representan partes diferentes de la radiación absorbida que son: Radiación total absorbida ( $\kappa_{\text{total}}G$ ) en donde:  $\kappa_{\text{total}} = \kappa_{\text{color}} + \kappa_{\text{diox}}$ , radiación absorbida por el colorante  $\kappa_{\text{color}}G$  y radiación absorbida por el catalizador  $\kappa_{\text{diox}}G$ .

$G$  representa la radiación disponible para absorber en un cierto punto; al multiplicarla por un  $\kappa$  da una cierta fracción de radiación absorbida en unidades de Watts por  $\text{cm}^3$ . Para estos gráficos se utilizó una concentración fija de catalizador de 0.1 g/L y la del colorante se varió (12, 60 y 120 ppm).

### 5.3.2. Degradación

La ecuación 5.4 sirve para determinar la velocidad de degradación del contaminante, ver sección 2.4, en donde  $F_3(C_p)$  depende de  $e_L$  [ecu.(5.5)] este es función de la concentración del catalizador y del contaminante. El término  $e_L$  depende de la cantidad de radiación absorbida para cada longitud de onda y su valor lo se obtiene con la ecuación(5.6).

$$\frac{dC_{\text{pr}}}{dt} = KC_{\text{pr}}F_3(C_p) \quad (5.4)$$

donde:

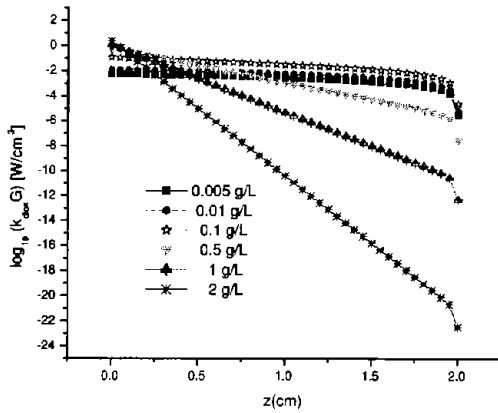


Figura 5.13: Distribución de la radiación para el  $\text{TiO}_2$  (Escala logaritmica), contaminante transparente ( $C_c = 0\text{ppm}$ ),  $C_p = (0,005 - 2\text{g/L})$ .

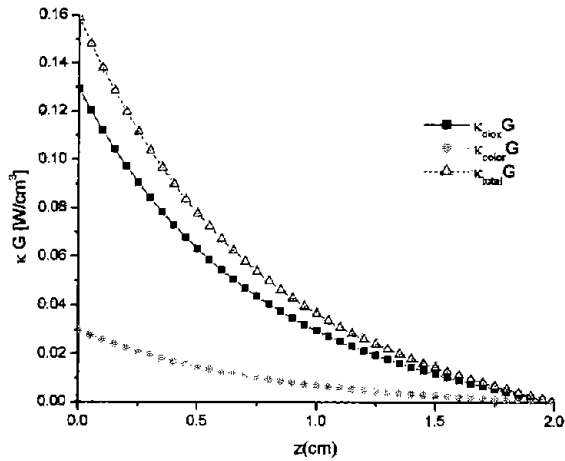


Figura 5.14: Distribución de la radiación,  $C_p = 0,1\text{ g/L}$ ,  $C_c = 12\text{ppm}$

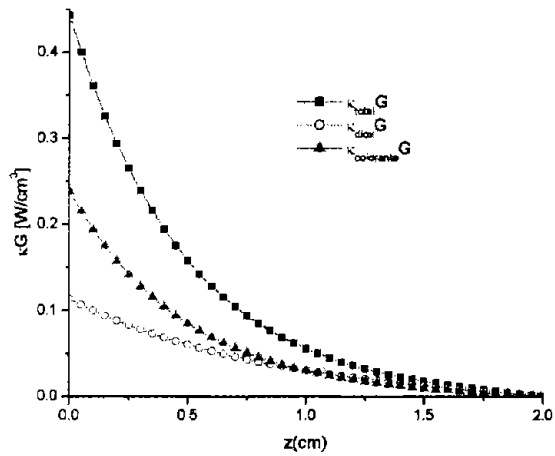


Figura 5.15: Distribución de la radiación,  $C_p = 0,1 \text{ g/L}$ ,  $C_c = 60 \text{ ppm}$

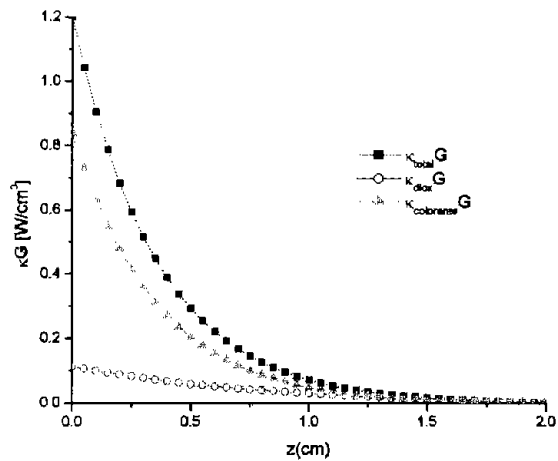


Figura 5.16: Distribución de la radiación,  $C_p = 0,1 \text{ g/L}$ ,  $C_c = 120 \text{ ppm}$

$$F_3(C_p) = \frac{1}{V_T} \int_{V_R} F_2(e_L) dV \quad (5.5)$$

$$e_L = \sum \frac{\kappa_\lambda G_\lambda}{hcN_A} \quad (5.6)$$

donde:  $\kappa_\lambda G_\lambda$  es la cantidad de radiación absorbida para cierta longitud de onda,  $h$  es la constante de Plank,  $c$  es la velocidad de la luz y  $N_A$  es el número de Avogadro,  $C_{pr}$  es la concentración promedio del contaminante.

La función  $F_2$ , como se discutió en el capítulo 2 puede ser lineal ( $F_2 \approx ke_L$ ) o del tipo raíz cuadrada ( $F_2 \approx k\sqrt{e_L}$ ). Ambos casos se consideran en las siguientes simulaciones. Para hacer el cálculo de la velocidad de degradación del contaminante se usó el método que se propuso en la sección 3.4 y consideramos dos casos: sin absorción (con un contaminante transparente hipotético) y con absorción (con el colorante NA24).

En el primero de los casos se tiene una suspensión de  $TiO_2$  en un medio no absorbente, es decir con la presencia de un contaminante hipotético cuyo coeficiente de absorción es de cero ( $\kappa_{\lambda, \text{contaminante}} = 0$ ) y el segundo caso se considera una suspensión de dióxido de titanio en un medio absorbente (que sería el colorante).

### Contaminante Transparente

Esta parte corresponde al primero de los casos mencionados anteriormente en donde: no se considera la absorción del contaminante, es decir  $\kappa_{\lambda, \text{contaminante}} = 0$ ; la concentración inicial del contaminante fue de 12ppm y la del catalizador se varió de 0.01-2 g/L.

En la figura 5.17 la disminución de la concentración del contaminante es función de  $Q_{uv}$  [ $J/m^3$ ] que es la cantidad de radiación absorbida por unidad de volumen [ver ec.(5.7)].

$$Q_{uv} = \frac{A}{V} t \sum G_{uv,i} \Delta\lambda_i \quad (5.7)$$

donde  $G_{uv,i}$  es el valor de la radiación UV incidente en la longitud de onda considerada de acuerdo con un espectro solar estándar (Hulstom et al., 1985),  $\Delta\lambda$  es el intervalo de longitud de onda al cual corresponde ese valor,  $A$  es el área del reactor,  $V$  es el volumen de la solución de contaminante y  $t$  es el tiempo.

En la figura 5.18 a diferencia de la figura 5.17 se considera una concentración fija del catalizador y se varía la del colorante. Se observa que cuando no hay absorción por parte del contaminante la velocidad de degradación no depende de la concentración del mismo, debido a que en el gráfico 5.18 las curvas de velocidad de degradación para las diferentes concentraciones de colorante se enciman. En el cálculo de la velocidad se empleó una concentración fija de dióxido de titanio de 1 g/L y tres concentraciones diferentes de contaminante (12, 60 y 120 ppm).

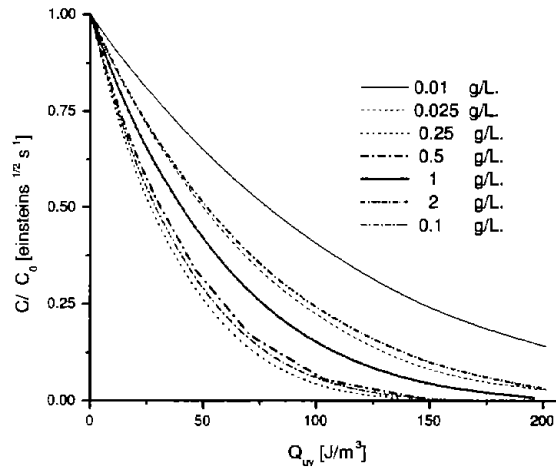


Figura 5.17: Velocidad de degradación para el contaminante transparente hipotético sin absorción,  $C_{\text{conta}} = 12\text{ppm}$ ,  $C_p = (0,01 - 2\text{g/L})$

### Colorante

En esta sección se evaluó la velocidad de degradación del colorante, ahora se consideró absorción de las partículas del dióxido de titanio y del contaminante; en donde el coeficiente de absorción para el colorante fue de:  $\beta_{\lambda, \text{color}}^* = 5864,5 \text{ [cm}^2/\text{g]}$ , la concentración del colorante fue un valor fijo de 12ppm, y la concentración del dióxido de titanio se varió de 0.25 a 2 g/L. Finalmente los resultados se reportan en la figura 5.19.

De la misma manera que en el caso de un contaminante transparente, en el gráfico 5.20 se muestra el cambio de la velocidad de degradación para cuando tenemos una concentración intermedia de dióxido de titanio (1 g/L) y tres concentraciones del contaminante (12, 60 y 120 ppm). En donde vemos el efecto de la absorción del colorante al aumentar su concentración.

Como ya se había explicado en la sección 2.4.2 la velocidad de reacción del contaminante depende de cuántos fotones se absorben en cada punto del reactor por unidad de tiempo y de volumen. En todas las iteraciones anteriores se considera el caso para cuando la intensidad luminosa es alta, es decir cuando  $e_L$  tiene una dependencia del tipo raíz cuadrada [ver ec.(2.32)]. Cuando se calcula el valor de la pendiente inicial para cada concentración diferente de catalizador  $R_{\text{ini}}$  (v.g. ver la figura 5.21) se tiene un gráfico como el de la figura 5.22. Asimismo se realizaron iteraciones para cuando  $e_L$  es lineal; es decir, para cuando la intensidad luminosa es baja [ver ecu.(2.31)] y de igual manera que el ejemplo anterior se calcula el valor

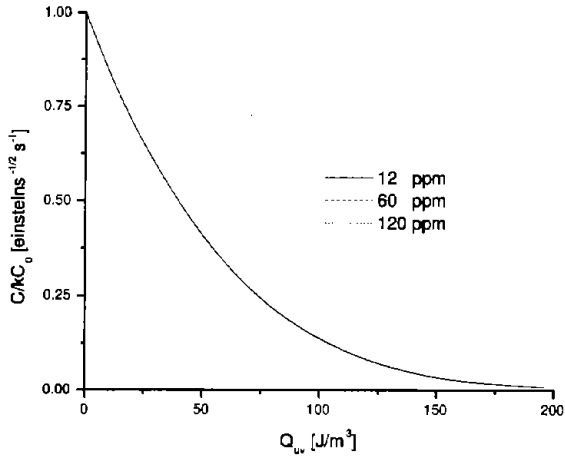


Figura 5.18: Velocidad de degradación para el contaminante transparente hipotético,  $\kappa_{\lambda, \text{contaminante}} = 0$ ,  $C_p = 1 \text{g/L}$  y  $C_c = 12, 60 \text{ y } 120 \text{ ppm}$

las pendientes para cada una de las concentraciones de dióxido de titanio  $R_{ini}$  para y se obtiene la figura 5.23.

En el próximo capítulo se discuten y analizan los gráficos anteriores.



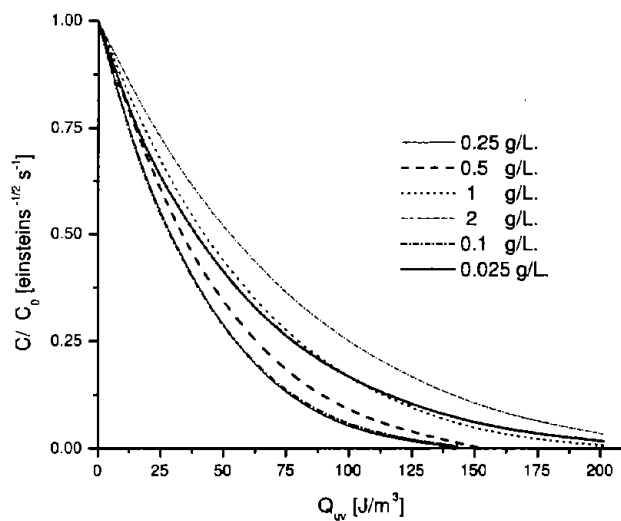


Figura 5.19: Velocidad de degradación del colorante NA24 considerando absorción,  $C_p = (0,025 - 2)$  g/L y  $C_c = 12\text{ppm}$

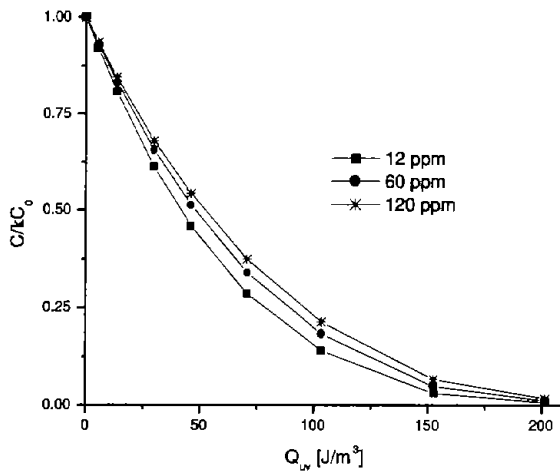


Figura 5.20: Velocidad de degradación del colorante NA24 con absorción,  $\kappa_{\lambda,color}^* = 5864,5[\text{cm}^2/\text{g}]$ ,  $C_p = 1 \text{ g/L}$ ,  $C_c = 12, 60 \text{ y } 120 \text{ ppm}$ .

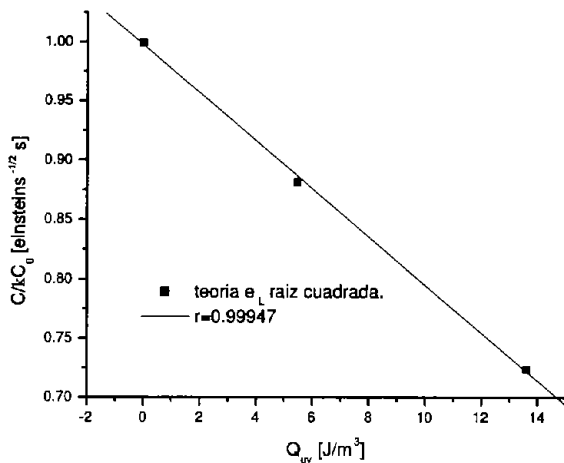


Figura 5.21: Ajuste lineal teórico para cuando  $\sqrt{eL}$ ,  $C_p = 0.25 \text{ g/L}$ ,  $C_c = 12 \text{ ppm}$ .

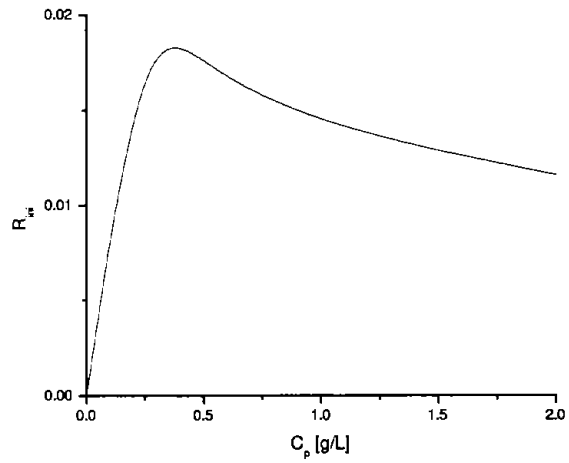


Figura 5.22: Pendiente teórica de la velocidad de degradación contaminante para  $\sqrt{e_L}$  y diferentes concentraciones de  $\text{TiO}_2$  (0.25-2 g/L),  $C_c = 12\text{ppm}$ .

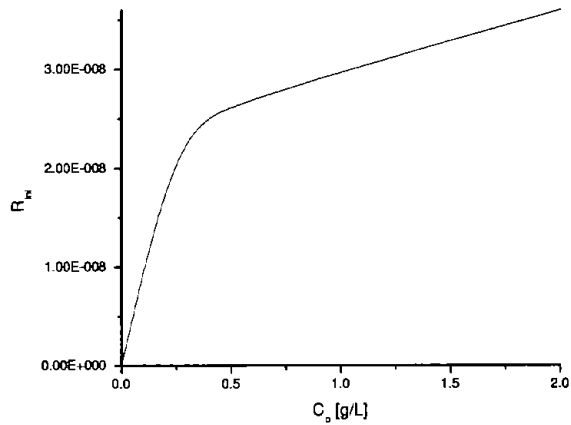


Figura 5.23: Pendiente teórica de la velocidad de degradación contaminante para  $e_L$  lineal y diferentes concentraciones de  $\text{TiO}_2$  (0.25-2 g/L),  $C_c = 12\text{ppm}$ .

---

## Capítulo 6

# DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

---

### 6.1. Propiedades Ópticas

Los coeficientes de extinción del colorante se obtuvieron de la figura 5.2 y tabla 5.1, en donde se ve que el color presenta una gran absorción de 350-500nm. A diferencia de las mediciones que se describen abajo para el catalizador, en las del colorante no hay dispersión por lo que se puede aplicar directamente la ley de Lambert-Beer.

Se determinarán los coeficientes específicos de extinción para el colorante y para el dióxido de titanio de la tabla 5.2. Al multiplicar los coeficientes específicos por la concentración de colorante o de dióxido de titanio, según sea el caso, se adquiere el coeficiente de extinción para dicha concentración, los cuales sirven para aplicarlos al método iterativo que explicó en la sección 3.4 (ver la figura 3.6).

En el caso de los coeficientes de extinción del dióxido de titanio experimentales, estos fueron comparados con los obtenidos anteriormente por Brandi, Alfano y Cassano en 1999 en donde se observó que el comportamiento de la línea es muy similar y cuando se multiplican sus valores por una constante de 0.34 estos se ajustan bien a los resultados de este trabajo, ver la figura 5.5 y la tabla 5.2.

La diferencia que se obtiene entre ambas líneas se cree que es originada por el origen del dióxido de titanio, ya que provienen de diferentes lotes y la manera en que se prepararon las muestras; en el caso de las muestras de Cabrera et al.(1996) ellos las sonificaron y en este caso no se pudieron sonificar, de tal manera que se

puede tener la presencia de pequeños grumos de catalizador que interfirieran en las mediciones espectrofotométricas y esto se refleja en que se tiene un menor valor para el coeficiente de extinción. Otra posible causa de la diferencia entre ambas líneas es el hecho de que no se pudo bloquear la radiación dispersada por la solución al momento de la medición. El bloqueo se puede lograr cuando al orificio de entrada de radiación al detector se le adosa un accesorio que posee una pequeña ranura vertical, ver figura 6.1 y otra manera es ubicando al detector más alejado de la muestra, ver figuras 6.2 y 6.3, de tal manera que la mayoría de la radiación dispersada ya no llegue hasta el detector. Con el equipo que se cuenta en el CIE no se pudo realizar ninguna de estas dos opciones, por lo tanto las mediciones se hicieron de manera convencional.

La manera como Cabrera et al.(1996) midieron el coeficiente de absorción fue adicionándole al espectrofotómetro un accesorio que mide la reflectancia total difusa (Esfera integradora), ver figura 6.4. De tal manera que el aparato solo detecta los fotones que son dispersados hacia adelante. De acuerdo a la figura 6.4 la muestra se debe ubicar muy cerca de la esfera integradora, posteriormente este accesorio mide, en términos de una medición convencional de absorbancia, toda la radiación que es transmitida (ya sea por que no fue absorbida o porque esta siendo dispersada hacia adelante). Hay dos parámetros a medir, por lo cual al menos se requerirán dos mediciones y no una, como se hace en este trabajo. En realidad se requería más, para poder medir tanto radiación dispersada hacia adelante, como la dispersada hacia atrás y para poder conocer la cantidad total de energía dispersada.

Como alcanza un resultado tan concordante para el coeficiente de extinción del catalizador, y como no es posible determinar el coeficiente de absorción se aplica el mismo factor multiplicativo para obtener este último parámetro a partir de los resultados de Cabrera et al (1999) (ver figura 5.5). Estos últimos midieron el coeficiente de absorción para diferentes marcas de dióxido de titanio, las cuales fueron: Degussa, Aldrich, Merk, Hombikat, Fisher y Fluka en donde todas ellas excepto la marca Hombikat tuvieron curvas del coeficiente de absorción muy similares. Este hecho se debe principalmente a el tamaño de las partículas del dióxido de titanio, ya que para todas las anteriores marcas es muy semejante (100-400nm). Lo anterior hace pensar que al obtener una curva para el coeficiente de extinción similar a la de Cabrera et al.(1996) el tamaño de las partículas de catalizador que se empleó es muy similar a la de ellos y que la formación de grumos no era tan relevante, lo cual llevó a la conclusión de utilizar sus valores multiplicados por la constante y emplearlos en las iteraciones.

## 6.2. Experimentos de Degradación

En la degradación experimental del colorante cuyos resultados se observan en las figuras 5.7, 5.8, 5.9 y 5.10; se utilizó una concentración fija de colorante(12ppm) y la del catalizador fue variable (0.25, 0.5, 1 y 2 g/L). Inicialmente se hizo una corrida experimental para 0 g/L de catalizador de la cual se verificó que no hubiera disminución de la concentración de colorante, de esta manera se comprobó que no hay fotólisis. Posteriormente antes de emplear una concentración de colorante

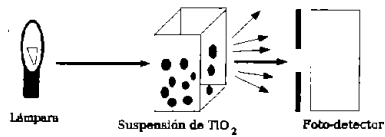


Figura 6.1: Espectrofotómetro con una placa anterior el detector.

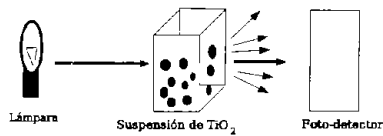


Figura 6.2: Posición inicial del fotodetector en el espectrofotómetro.

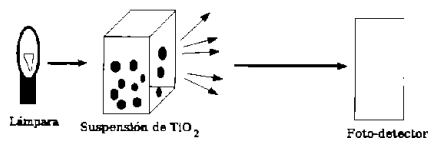


Figura 6.3: Posición más alejada del fotodetector en el espectrofotómetro.

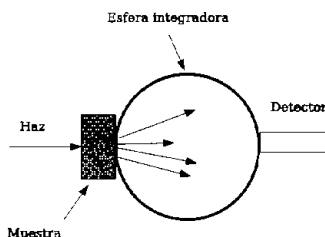


Figura 6.4: Sistema detector de muestra para medir el coeficiente de absorción

de 12 ppm, se realizaron otras corridas experimentales en las que se emplearon concentraciones más altas de colorante 60 y 120 ppm. De la figura 5.6 se ve que prácticamente no se tiene degradación de colorante, esto se debe a que para cuando se tienen concentraciones altas de colorante, su coeficiente de absorción comienza a predominar sobre el coeficiente de absorción del dióxido de titanio. De tal manera que este hecho se refleja en la velocidad de degradación, ya que no permite que las partículas del catalizador absorban la radiación que necesitan para iniciar las reacciones de degradación.

Debido a la duración de cada experimento (5 h.) fue necesario hacer los experimentos en dos días diferentes para cada una de las concentraciones de catalizador (v.g. en la figura 5.7 se muestran experimentaciones para el 23 y 30 de junio de 2004 para la misma concentración de 0.25 g/L de catalizador y 12 ppm de colorante). Las curvas de los resultados que se obtuvieron son muy similares entre sí, ya que llegan a la misma cantidad de colorante degradado, existen variaciones entre cada curva debido a que al experimentar en días diferentes varió la preparación de cada muestra, la toma de la muestra, la pesada del catalizador y la cantidad de radiación. De este último parámetro depende la velocidad de degradación del colorante y como los días en que se realizaron los experimentos fueron distintos, la cantidad de radiación fue distinta y este hecho condujo a ciertas variaciones que se observan en las figuras mencionadas.

De la figura 5.7 se observa que el día 23 de junio se obtiene una mejor degradación (99 % de colorante degradado) que el día 30 de junio que se alcanzó un 90 %. Para 0.5 g/L. de catalizador se obtuvieron el gráfico 5.8 del cual vemos que el día 22 de junio hubo menor cantidad de radiación acumulada, pero sin embargo se logra una degradación del colorante de el 99 % y se obtuvo la misma degradación del colorante el día 7 de julio, en donde se tuvo una mayor cantidad de radiación acumulada. Cuando se aumenta la concentración del dióxido de titanio a 1 g/L. los resultados se representan en la figura 5.9 donde se ve que la cantidad de radiación total acumulada fue muy similar en ambos días y que la cantidad de colorante degradada al final fue igual (90 %). En el caso de la última concentración de catali-

zador (2g/L) los resultados estan en la figura 5.10, de ella se tiene que para el día 9 de septiembre hubo una menor cantidad de radiación acumulada que para el día 28 de junio, sin embargo se alcanzó el 99 % de degradación del colorante.

Cuando se determinaron las pendientes de las curvas de degradación para las diferentes concentraciones de dióxido de titanio se obtiene el gráfico 5.11 en donde se observa que para una concentración de 2 g/L las pendientes son muy similares. La diferencia que se tiene entre las curvas se debe a el método empleado para la preparación de las muestras, en el peso del catalizador y la toma de muestras.

La degradación del colorante se evaluó de una manera cualitativa ya que únicamente se analizó la pérdida del color y no de la degradación de los intermediarios o hasta su mineralización.

### 6.3. Resultados teóricos

La cantidad de radiación absorbida dentro del reactor es afectada por la absorción de las partículas del dióxido de titanio y por la absorción del colorante, de tal manera que se obtuvieron resultados que permitieron apreciar los efectos del colorante. En los resultados se manejaron dos casos: i) sin absorción (sin el efecto de la absorción del colorante) y ii) con absorción del dióxido de titanio y del colorante. La distribución de la radiación se evaluó para un medio transparente hipotético y para un medio con un contaminante coloreado. En el primero de ellos se obtiene el gráfico 5.12, el cual al ponerlo en escala logarítmica se obtiene el gráfico 5.13. De este último se observa que existe una mejor distribución de la radiación en los 2 cm para cuando las concentraciones son bajas (0.005, 0.01 y 0.1 g/L); cuando se aumenta la concentración del catalizador a 0.5 g/L se observa que la curva comienza a decaer en los últimos centímetros del reactor, lo cual indica que cerca de los 2 cm ya se tiene una menor cantidad de radiación disponible. Para las mayores concentraciones 1 y 2 existe una menor distribución de la radiación para al final de los 2 cm, esto se debe a que al aumentar la concentración la solución se comienza a saturar y existe un sombramiento por parte de las partículas de dióxido de titanio, esto trae como consecuencia una menor eficiencia en el procesos fotocatalítico. Es importante determinar en que rango de concentraciones de catalizador se tiene una mejor distribución de la radiación dentro de el reactor ya que al haber una mejor distribución de radiación en todo el reactor, las partículas del catalizador que están en suspensión en el reactor van a absorber la radiación disponible más eficientemente y se van a generar los pares hueco-electrón que son los que van a iniciar una serie de reacciones que llevan a la degradación del contaminante.

Para un medio con un contaminante coloreado se consideraron tres partes diferentes de la radiación absorbida, las cuales fueron: radiación absorbida total, radiación absorbida por el colorante y radiación absorbida por el dióxido de titanio. De tal manera que se obtienen las figuras 5.14, 5.15 y 5.16 en donde, cuando se evaluó la distribución de la radiación comenzando para 0.1 g/L de catalizador y una concentración de colorante de 12ppm (figura 5.14) el efecto que tiene la absorción del colorante sobre la distribución de la radiación es pequeño, en comparación con el efecto de la absorción del dióxido de titanio y la absorción total. Cuando



se aumenta la concentración del colorante a 60 ppm (figura 5.15), el efecto de la absorción del colorante en la distribución de la radiación aumenta y sobrepasa a la curva de absorción de las partículas de dióxido de titanio, pero aún es menor que la curva de la absorción total. Y para una concentración mucho más alta de colorante de 120 ppm (figura 5.16) es predominante la curva de absorción del colorante en la distribución de la radiación dentro del reactor sobre la del dióxido de titanio.

Como ya se había mencionado anteriormente en la sección 5.3.2, la velocidad de degradación del contaminante depende de la cantidad de radiación absorbida, esta cantidad se evaluó con el término  $e_L$  que es función de la concentración del catalizador y del contaminante. En la evaluación de la velocidad de degradación se consideraron dos casos: sin absorción y con absorción. Para cuando no existe absorción por parte del contaminante se obtienen las figuras 5.17 y 5.18, de la primera de ellas se observa que al ir aumentando la concentración de catalizador se aumenta la velocidad de degradación hasta una concentración de 0.25 g/L y para concentraciones mayores la velocidad va disminuyendo. De la figura fig.5.17 se puede comparar como para cuando no se tiene absorción por parte del colorante la velocidad de degradación no depende de la concentración del mismo. Cuando se tiene absorción se obtienen las figuras 5.19 y 5.20. De la primera figura se ve también, como en el caso sin absorción, que cuando se aumenta la concentración de catalizador hasta 0.25 g/L se aumenta la velocidad de degradación y para concentraciones mayores está disminuyendo. Lo anterior se debe a que cuando se aumenta la concentración de catalizador, sus partículas comienzan sombreamse entre sí e impedir que absorban eficientemente la radiación, dejando poco más activa la parte interna del reactor. De la figura 5.20 se observa una dependencia de la velocidad de degradación con la concentración del contaminante, de tal manera que es más rápida para concentraciones bajas (12 ppm) que para concentraciones mayores (60 y 120 ppm). Esto ocurre debido a que al ir aumentando la concentración de colorante la solución se va saturando del mismo y esto trae como consecuencia la disminución de la cantidad de radiación disponible para generar los pares hueco-electrón necesarios para llevar a cabo el proceso fotocatalítico de degradación del colorante, en las partes internas del reactor. Se da en este caso una competencia por la absorción de radiación entre el catalizador y el colorante.

En las iteraciones se manejaron dos casos que depende la velocidad de reacción linealmente o en forma de raíz cuadrada de  $e_L$ . En el primero de los casos, con el valor de las pendientes iniciales de cada curva de degradación se obtuvo la figura 5.22 de ella se observa que al ir aumentando la concentración de catalizador los valores de las pendientes aumentan también; cuando se tiene una forma raíz cuadrada  $e_L$  se obtiene la figura 5.23 en donde su valor máximo está para una concentración de catalizador de 0.25-0.3 g/L y para concentraciones más altas comienza a decrecer .

## 6.4. Comparación de Resultados Experimentales y Teóricos

Para comparar los resultados experimentales con los dos teóricos (lineal y raíz cuadrada), se usaron las figuras 5.23 y 5.22, en dicha comparación fue necesario ajustar las pendientes teóricas de tal manera que se obtiene la figura 6.5. Para este ajuste fue necesario multiplicar por el factor de 130 los resultados de las pendientes de la velocidad de reacción para cuando es lineal y para cuando la velocidad de reacción es en forma de raíz cuadrada de  $e_L$  se multiplica por un factor de 0.00018. De estos dos ajustes se observa que el que mejor se ajusta es para cuando la velocidad de reacción es del tipo lineal. Este ajuste es válido se debe a que en los cálculos teóricos para determinar la velocidad de degradación no se consideró el valor de la constante cinética  $k$ , ya que se desconoce su valor. De tal manera que el hecho de multiplicar los valores de las pendientes por cierto factor este pudiera ser un modo de determinar indirectamente el valor de la constante cinética de degradación.

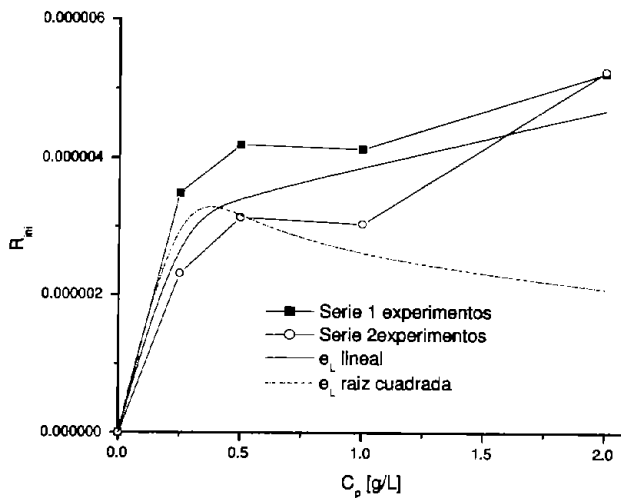


Figura 6.5: Comparación de pendientes teóricas velocidad de reacción lineal y velocidad de reacción es en forma de raíz cuadrada de  $e_L$  y resultados experimentales de la velocidad de degradación contaminante para concentraciones de  $C_p$  (0.25-2 g/L),  $C_c = 12$  ppm

## 6.5. Conclusiones

En este trabajo de tesis se estudió de manera teórica y experimental la velocidad de la degradación fotocatalítica de un colorante textil en un colector solar.

En la parte teórica se aplicó un modelo matemático de dos flujos para resolver el problema radiativo. Se determinaron experimentalmente los coeficientes de extinción para el dióxido de titanio marca Aldrich y de absorción para el colorante NA24 cuyos valores se aplicaron a el modelo matemático. En el caso del coeficiente de extinción del dióxido de titanio, en particular para esta marca los valores se compararon con los obtenidos por Brandi, Alfano y Cassano en 1999. Cuando se multiplicaron los valores de Brandi et al.(1999) por una constante de valor 0.34 los valores se ajustan bien, con un rango de desviación esta entre 0,7 y 1,74 %. Esta diferencia que se da entre nuestros resultados y los de la literatura se supone que se debe a la formación de pequeños grumos o bien por que no se puede evitar que el sensor del espectrofotómetro reciba parte de la radiación dispersada.

La simulación de la degradación del colorante se llevó a cabo con un método iterativo empleando varias hojas de cálculo en donde se evaluó  $e_L$  y la velocidad de degradación cuando depende linealmente o de la raíz cuadrada de este parámetro. Dentro del modelo se manejaron dos casos diferentes para la absorción de radiación: Un medio únicamente con absorción de partículas de dióxido de titanio, sin la presencia del contaminante (contaminante transparente hipotético) y un medio con absorción, en donde se considerará la absorción del  $TiO_2$  y de su medio (colorante). En este caso el coeficiente de absorción total se consideró como la suma entre el coeficiente de absorción del  $TiO_2$  y el coeficiente de absorción del contaminante. Estos dos casos se consideraron para obtener la cantidad de radiación absorbida dentro del reactor y con este valor poder evaluar la velocidad de degradación. Para cuando no se tiene absorción por parte del medio, únicamente por parte de las partículas de catalizador, la velocidad de degradación no depende de la concentración del contaminante; por el contrario para cuando hay absorción del medio y de las partículas dióxido de titanio la velocidad de degradación si depende de la concentración del colorante.

Los experimentos de degradación del colorante se llevaron a cabo en un colector solar parabólico-compuesto en la plataforma del Centro de Investigación en Energía, ubicada en Temixco Morelos. En donde sí se logró la decoloración del agua a un 90 %, con tiempos de irradiación de 5 horas o menos. Inicialmente se realizaron experimentos con concentraciones de colorante de 60 y 120 ppm y 0.1 g/L de catalizador, en donde la degradación no fue notoria debido a que para estas concentraciones la cantidad de radiación absorbida por el colorante comienza a predominar sobre la cantidad absorbida por el dióxido de titanio. Esta energía absorbida por el colorante no produce una reacción química, si no solo calentamiento de la suspensión, reduciendo de este modo la eficiencia del proceso. Por lo tanto se decidió experimentar con concentraciones menores de colorante. Los experimentos se llevaron a cabo empleando una concentración fija de colorante de 12 ppm y la del catalizador fue variable (0.25-2 g/L), simultáneamente se midió la radiación UV.

Al inicio de este trabajo de tesis se especuló con la posibilidad de que la eficiencia de la degradación se incrementará por la presencia del colorante. Esto sería un

mecanismo similar al que ocurre con las celdas solares sensibilizadas con colorantes: que las moléculas de colorante adsorbidas en el dióxido de titanio ayudarán a este absorbiendo radiación visible y transfiriéndole cargas que participarán en el proceso de degradación. Sin embargo no se ha encontrado que esto parezca ocurrir sino que al contrario hay una competencia entre el colorante y el catalizador que va en perjuicio de la eficiencia del proceso.

Cuando se comparan los resultados experimentales de degradación con los teóricos ambos valores se ajustan mejor cuando se supone una tasa de degradación que es lineal con  $e_L$ . Este tipo de resultado se espera para cuando tenemos sistemas de baja concentración, como ocurrió en este caso. Sin embargo es necesario verificarlo debido a que para cada contaminante las condiciones o las reacciones son diferentes y no se puede saber de antemano cual va ser la ecuación más apropiada para determinar la velocidad de degradación.

Es importante mencionar que el modelo de dos flujos en principio es aplicable únicamente para geometrías planas, a pesar de eso se decidió usarlo en este trabajo de tesis ya que es un modelo sencillo que permite modelar lo efectos principales y da una primera aproximación a los resultados que se obtendrían si se emplearan aproximaciones como la P1 o métodos exactos como el de Monte Carlo.

Las posibles mejoras que podría tener este trabajo de tesis a futuro son: en primer lugar aplicar un modelo adecuado para la geometría del reactor utilizadó en los experimentos o bien realizar experimentos en un reactor más apropiado para el modelo de dos flujos; en segundo lugar buscar un método para reducir las incertidumbres de la medición de concentración del contaminante.



---

## Apéndice A

# Cinética

---

Las ecuaciones en estado permanente son:

$$k_e e_L - k_R [e^-][h^+] - k_E [e^-] = 0 \quad (\text{A.1})$$

$$k_e e_L - k_R [e^-][h^+] - k_F [h^+] = 0 \quad (\text{A.2})$$

Despejamos  $[e^-]$  de la ec.(A.1):

$$[e^-] = \frac{k_e e_L}{k_R [h^+] + k_E} \quad (\text{A.3})$$

Sustituyendo en ec.(A.2):

$$k_e e_L - \left( \frac{k_e e_L}{k_R [h^+] + k_E} k_R [h^+] \right) - k_F [h^+] = 0 \quad (\text{A.4})$$

$$\frac{(k_e e_L - k_F [h^+])(k_R [h^+] + k_E) - k_e e_L k_R [h^+]}{k_R [h^+] + k_E} = 0 \quad (\text{A.5})$$

$$k_e e_L k_R [h^+] + k_e e_L k_E - k_F k_R [h^+]^2 - k_F k_E [h^+] - k_e e_L k_R [h^+] = 0 \quad (\text{A.6})$$

Reacomodando términos se obtiene la siguiente ecuación cuadrática:

$$k_F k_R [h^+]^2 + k_F k_E [h^+] - k_e e_L k_E = 0 \quad (\text{A.7})$$



---

## Apéndice B

# Solución a la Ecuación Cuadrática Cinética

---

Partiendo de la ecuación 2.20:

$$[h^+] = \frac{-k_F K_E + \sqrt{(k_F K_E)^2 + 4(k_F k_R k_e e_L K_E)}}{2k_F k_R} \quad (\text{B.1})$$

Reescribiendo la ecuación B.1 se tiene

$$[h^+] = \frac{-k_F K_E}{2k_F k_R} + \sqrt{\frac{(k_F K_E)^2}{4k_F^2 k_R^2} + \frac{4(k_F k_R k_e e_L K_E)}{4k_F^2 k_R^2}} \quad (\text{B.2})$$

Al eliminar términos se obtiene

$$[h^+] = \frac{-K_E}{2k_R} + \sqrt{\frac{K_E^2}{4k_R^2} + \frac{k_e K_E e_L}{k_F k_R}} \quad (\text{B.3})$$

Por último se agrupa las constantes en A y B, donde:

$$A = \frac{K_E}{2k_R} \quad (\text{B.4})$$

$$B = \frac{k_e K_E}{k_F k_R} \quad (\text{B.5})$$

se obtiene la expresión simplificada (ec.(2.21).

$$[h^+] = -A + \sqrt{A^2 + B e_L} \quad (\text{B.6})$$





---

## Apéndice C

# Serie de Taylor

---

Con base en la ecuación general de la serie de Taylor,

$$F(x) = F(b) + F'(b)(x - b) + \frac{F''(b)(x - b)^2}{2!} + \dots + \frac{F^n(b)(x - b)^n}{n!} \quad (C.1)$$

y sustituyendo  $x = e_L$ , se puede escribir la expresión

$$F(e_L) = F(b) + F'(b)(e_L - b) + \frac{F''(b)(e_L - b)^2}{2!} + \dots + \frac{F^n(b)(e_L - b)^n}{n!} \quad (C.2)$$

donde

$$F(e_L) = -A + \sqrt{A^2 + Be_L} \quad (C.3)$$

$$F'(e_L) = \frac{B}{2\sqrt{A^2 + Be_L}} \quad (C.4)$$

Al ir evaluando cada derivada de la  $F(e_L)$  se observa que cada punto el denominador  $(A^2 + Be_L)$  se incrementa. Como en este caso se considera que  $(A^2 \gg Be_L)$ , entonces los siguientes valores de la serie se aproximan a cero y por esta razón únicamente se toma en cuenta el primer término.

Si se evalúa en  $b=0$  y al sustituir C.3 y C.4 se obtiene

$$F(e_L) = 0 + \frac{B}{2\sqrt{A^2 + Be_L}}(e_L - 0) \quad (C.5)$$

$$F(e_L) = \frac{B}{2\sqrt{A^2 + Be_L}}(e_L) \quad (C.6)$$

Sin embargo como ( $A^2 \gg Be_L$ ) entonces se obtiene la expresión 2.31:

$$F(e_L) = \frac{B}{2\sqrt{A^2}}(e_L) \quad (C.7)$$

$$F(e_L) \approx \frac{B}{2A}(e_L) \quad (C.8)$$

---

## Apéndice D

# Modelo de Dos Flujos

---

Con base en las ecuaciones diferenciales (3.19) y (3.20) y reacomodando términos y empleando el operador diferencial [ver ec.3.22)],

$$(\alpha + 2\omega_\lambda)q_+ = \sigma q_- \quad (D.1)$$

$$(\alpha - 2\omega_\lambda)q_- = -\sigma q_+ \quad (D.2)$$

y al ir despejando  $q_+$  de la ecuación (D.1) se obtiene la expresión

$$q_+ = \left( \frac{\sigma}{\alpha + 2\omega_\lambda} \right) q_- \quad (D.3)$$

y sustituyendo en D.2 se tiene

$$(\alpha - 2\omega_\lambda)q_- = -\sigma \left[ \frac{\sigma}{\alpha + 2\omega_\lambda} \right] q_- \quad (D.4)$$

$$\left[ (\alpha - 2\omega_\lambda) + \sigma^2 \frac{1}{(\alpha + 2\omega_\lambda)} \right] q_- = 0 \quad (D.5)$$

$$\left[ \frac{(\alpha - 2\omega_\lambda)(\alpha + 2\omega_\lambda) + \sigma^2}{\alpha + 2\omega_\lambda} \right] q_- = 0 \quad (D.6)$$

Al simplificar y ordenar términos de la ec.(D.6) se obtiene la ecuación de la forma:

$$\alpha^2 q_- - (4\omega_\lambda^2 - \sigma^2) q_- = 0 \quad (D.7)$$

Análogamente para  $q_+$  se obtiene una ecuación similar a la ec.(D.7):

$$\alpha^2 q_+ - (4\omega_\lambda^2 - \sigma^2) q_+ = 0 \quad (D.8)$$

Si se considera que:

$$B^2 = 4\omega_\lambda^2 - \sigma^2 \quad (D.9)$$

al sustituir en la ec.(D.7) y al factorizar se obtiene la expresión:

$$[\alpha^2 - B^2]q_- = 0 \quad (D.10)$$

$$(\alpha - B)(\alpha + B)q_- = 0 \quad (D.11)$$

Por independencia lineal se toma cada término:

$$(\alpha - B)q_- = 0 \quad (D.12)$$

$$(\alpha + B)q_- = 0 \quad (D.13)$$

De la ecuación(D.12) se obtiene:

$$\alpha = -B \quad (D.14)$$

Y de la ec.(D.13):

$$\alpha = +B \quad (D.15)$$

Retomando el valor de  $B$  (ecu.(D.9)) se tiene:

$$B = \pm \sqrt{4\omega_\lambda^2 - \sigma^2} \quad (D.16)$$

Se proponen soluciones exponenciales del tipo  $C_1 e^{\alpha z}$  y como se observa que para cada  $\alpha$  y que  $\alpha = B$ , entonces se tienen dos soluciones para cada flujo [ver ecuaciones (D.14) y (D.15)] y por lo tanto se obtienen las siguientes expresiones:

$$q_- = C_1 e^{Bz} + C_2 e^{-Bz} \quad (D.17)$$

$$q_+ = C_3 e^{Bz} + C_4 e^{-Bz} \quad (D.18)$$

De lo anterior se obtiene una relación entre ambos flujos para expresarlos en términos de dos constantes únicamente. Para lo cual, se parte de las ecuaciones (3.19), (3.20), (D.17) y (D.18), al sustituir la derivada de la ec.(D.17), y los valores de las ec.(D.17) y (D.18) en la ec.(3.20) se obtiene:

$$BC_1 e^{Bz} - BC_2 e^{-Bz} = 2\omega_\lambda C_1 e^{Bz} + 2\omega_\lambda C_2 e^{-Bz} - \sigma C_3 e^{Bz} - \sigma C_4 e^{-Bz} \quad (D.19)$$

Por dependencia lineal entre  $e^{Bz}$  se obtiene la ec.(D.20), esta se expresa  $C_3$  en función de  $C_1$  ec.(D.21).

$$BC_1 = 2\omega_\lambda C_1 - \sigma C_3 \quad (D.20)$$

$$C_3 = \left( \frac{2\omega_\lambda - B}{\sigma} \right) C_1 \quad (\text{D.21})$$

y para  $e^{-Bz}$  se obtiene la ec.(D.22), y se expresa la constante  $C_4$  en función de  $C_2$  [ec.(D.23)].

$$-BC_2 = 2\omega_\lambda C_2 - \sigma C_4 \quad (\text{D.22})$$

$$C_4 = \left( \frac{B + 2\omega_\lambda}{\sigma} \right) C_2 \quad (\text{D.23})$$

Ahora ya se expresan las soluciones generales [ecuaciones (D.17) y (D.18)], únicamente en función de  $C_1$  y  $C_2$ .

Al simplificar las ecuaciones (D.22) y (D.23):

$$A_+ = \frac{2\omega_\lambda - B}{\sigma} \quad (\text{D.24})$$

$$A_- = \frac{1}{A_+} = \frac{1}{\frac{\sigma}{2\omega_\lambda + B}} \quad (\text{D.25})$$

$$A_- = \frac{1}{A_+} = \frac{2\omega_\lambda + B}{\sigma} \quad (\text{D.26})$$

$$C_3 = A_+ C_1 \quad (\text{D.27})$$

$$C_4 = A_- C_2 \quad (\text{D.28})$$

Es posible igualar  $A_- = \frac{1}{A_+}$  ya que:

$$\frac{2\omega_\lambda - B}{\sigma} = \frac{\sigma}{B + 2\omega_\lambda} \quad (\text{D.29})$$

La igualdad de la ec.(D.29), surge de las ecuaciones (D.1) y (D.2), debido a que cada una de ellas tiene dos posibles soluciones. Si se toma de la ecuación (D.11) cada término por separado y se deja a  $\alpha$ :

$$(\alpha - B)q_- = 0 \quad (\text{D.30})$$

$$\alpha = +B \quad (\text{D.31})$$

$$(\alpha + B)q_- = 0 \quad (\text{D.32})$$

$$\alpha = -B \quad (\text{D.33})$$

El operador tiene dos posibles soluciones  $+B$  y  $-B$  las cuales se llamarán  $\alpha_+$  y  $\alpha_-$  respectivamente. Al tomar la ecuación (D.1), de donde se obtienen sus dos soluciones:

$$\frac{q_-}{q_+} = \frac{\alpha_+ + 2\omega_\lambda}{\sigma} \quad (D.34)$$

$$\frac{q_-}{q_+} = \frac{\alpha_- + 2\omega_\lambda}{\sigma} \quad (D.35)$$

De manera análoga para la ecuación(D.2):

$$\frac{q_-}{q_+} = -\frac{\sigma}{\alpha_+ - 2\omega_\lambda} \quad (D.36)$$

$$\frac{q_-}{q_+} = -\frac{\sigma}{\alpha_- - 2\omega_\lambda} \quad (D.37)$$

Al igualar las ecuaciones(D.34) y (D.36) que son las que tienen  $\alpha_+$ .

$$\frac{q_-}{q_+} = \frac{\alpha_+ + 2\omega_\lambda}{\sigma} = -\frac{\sigma}{\alpha_+ - 2\omega_\lambda} \quad (D.38)$$

Al simplificar:

$$-\sigma^2 = (\alpha_+ + 2\omega_\lambda)(\alpha_+ - 2\omega_\lambda) \quad (D.39)$$

$$-\sigma^2 = \alpha_+^2 - 4\omega_\lambda^2 \quad (D.40)$$

como:

$$\alpha_+ = B = \sqrt{4\omega_\lambda^2 - \sigma^2} \quad (D.41)$$

Al sustituir la ec.(E.1) en la ec.(D.40) se obtiene:

$$-\sigma^2 = (4\omega_\lambda^2 - \sigma^2 - \omega_\lambda^2) \quad (D.42)$$

y se obtiene la siguiente igualdad

$$-\sigma^2 = -\sigma^2 \quad (D.43)$$

análogamente para  $\alpha_-$ , se igualan las ecuaciones (D.35) y (D.37) y se obtiene:

$$\frac{\alpha_- + 2\omega_\lambda}{\sigma} = -\frac{\sigma}{\alpha_- - 2\omega_\lambda} \quad (D.44)$$

al simplificar

$$-\sigma^2 = (\alpha_- - 2\omega_\lambda)(\alpha_- + 2\omega_\lambda) \quad (D.45)$$

$$-\sigma^2 = \alpha_-^2 - 4\omega_\lambda^2 \quad (D.46)$$

al sustituir el valor de  $\alpha_+ = B$  ec.(E.1):

$$-\sigma^2 = -4\omega_\lambda^2 - \sigma^2 + 4\omega_\lambda^2 \quad (\text{D.47})$$

se obtiene la igualdad:

$$-\sigma^2 = -\sigma^2 \quad (\text{D.48})$$

De esta manera se concluye que las ecuaciones (D.34) y (D.36) son iguales, así como la ec.(D.35) y la ec.(D.37). Por lo tanto se cumple la igualdad de la ec.(D.29) y las relaciones de las ecuaciones(D.24) y (D.26) también se cumplen.

Al sustituir las ecuaciones(D.21) y (D.23) en las soluciones generales [ec.(D.17) y (D.17)]:

$$q_- = C_1 e^{cz} + C_2 e^{-cz} \quad (\text{D.49})$$

$$q_+ = A_+ C_1 e^{cz} + A_- C_2 e^{-cz} \quad (\text{D.50})$$





---

## Apéndice E

# Condiciones de Frontera para el Modelo de Dos Flujos

---

Con base a las condiciones de frontera, que son las siguientes expresiones:

$$q_+(0) = \tau_b q_0 + \rho_d q_-(0) \quad (\text{E.1})$$

$$q_-(z_0) = \rho_d q_+(z_0) \quad (\text{E.2})$$

Al sustituir la ecuación (E.2) en la ec.(D.49):

$$\rho_d q_+(z_0) = C_1 e^{Bz} + C_2 e^{-Bz} \quad (\text{E.3})$$

y la ecuación (E.1) en la ec.(D.50) se obtiene:

$$\tau_b q_0 + \rho_d q_-(0) = A_+ C_1 e^{Bz} + A_- C_2 e^{-Bz} \quad (\text{E.4})$$

donde:

$$q_-(0) = C_1 + C_2 \quad (\text{E.5})$$

$$q_+(z_0) = A_+ C_1 e^{Bz_0} + A_- C_2 e^{-Bz_0} \quad (\text{E.6})$$

al sustituir la ec.(E.6) en la ec.(E.3) se obtiene:

$$\rho_d [A_+ C_1 e^{Bz_0} + A_- C_2 e^{-Bz_0}] = C_1 e^{Bz} + C_2 e^{-Bz} \quad (\text{E.7})$$

al reacomodar términos para  $C_1$  y  $C_2$  se obtiene la siguiente expresión:

$$C_1 e^{Bz_0} [\rho_d A_+ - 1] = C_2 e^{-Bz_0} [1 - \rho_d A_-] \quad (\text{E.8})$$

Ahora al sustituir la ec.(E.5) en la ec.(E.4):

$$C_1 [\rho_d - A_+] + C_2 [\rho_d - A_-] = -\tau_b q_0 \quad (\text{E.9})$$

de donde se despeja  $C_1$  se obtiene:

$$C_1 = \frac{C_2(\rho_d - A_-) - \tau_b q_0}{\rho_d - A_+} \quad (\text{E.10})$$

y al sustituir en la ec.(E.8):

$$\left[ \frac{-C_2(\rho_d - A_-) - \tau_b q_0}{\rho_d - A_+} \right] e^{Bz_0} [\rho_d A_+ - 1] = C_2 e^{-Bz_0} [1 - \rho_d A_-] \quad (\text{E.11})$$

al ordenar términos para  $C_2$

$$C_2 \left[ e^{Bz_0} (\rho_d A_+ - 1)(\rho_d - A_-) + e^{-Bz_0} (1 - \rho_d A_-)(\rho_d + A_+) \right] = \tau_b q_0 e^{-Bz_0} (A_+ \rho_d - 1) \quad (\text{E.12})$$

$$\frac{C_2}{q_0} = \frac{-\tau_b e^{Bz_0} (\rho_d A_+ - 1)}{e^{Bz_0} (\rho_d A_+ - 1)(\rho_d - A_-) + e^{-Bz_0} (1 - \rho_d A_-)(\rho_d + A_+)} \quad (\text{E.13})$$

y al sustituir la ec.(E.13) en la ec.(E.10) se obtiene el valor de  $C_1$ :

$$\frac{C_1}{q_0} = \frac{-\tau_b (A_- \rho_d)}{e^{Bz_0} (\rho_d A_+ - 1)(\rho_d - A_-) + e^{-Bz_0} (1 - \rho_d A_-)(\rho_d + A_+)} \quad (\text{E.14})$$

---

## Apéndice F

# Modelo de Dos Flujos (Valor 2)

---

El flujo radiativo que entra o sale esta expresado por:

$$q = \int_0^{2\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\vec{r}, \theta, \phi) \cos\theta \operatorname{sen}\theta d\theta d\phi \quad (\text{F.1})$$

donde:

$$\cos\theta = \mu \quad (\text{F.2})$$

$$\operatorname{sen}\theta d\theta = d\mu \quad (\text{F.3})$$

Para el flujo hacia adelante la ec.(F.1) se expresa:

$$q_+ = \int_0^{2\pi} \int_0^1 I_+(\mu) \mu d\mu d\phi \quad (\text{F.4})$$

en el caso del flujo hacia atrás la ec.(F.1) queda de la siguiente manera:

$$q_- = \int_0^{2\pi} \int_{-1}^0 I_-(\mu) \mu d\mu d\phi \quad (\text{F.5})$$

Al considerar que la intensidad  $I$  entra con un valor constante  $I_+$  en la ec.(F.4) e integrando se obtiene la expresión:

$$q_+ = 2\pi I_+ \int_0^1 \mu d\mu \quad (\text{F.6})$$

al integrar con respecto a  $\mu$ :

$$q_+ = I_+ \pi \quad (\text{F.7})$$

Para el flujo hacia atrás es similar el valor de  $I$  es constante y es  $I_-$ :

$$q_- = 2\pi I_- \int_{-1}^0 \mu d\mu \quad (\text{F.8})$$

al integrar con respecto a  $\mu$ :

$$q_- = I_- \pi \quad (\text{F.9})$$

De acuerdo a la figura 3.5 se tiene que

$$\cos\theta = \frac{dz}{ds} \quad (\text{F.10})$$

al despejar  $dz$  y al sustituir el  $\cos\theta$  ec.(F.2) se tiene:

$$dz = ds\mu \quad (\text{F.11})$$

De acuerdo a la figura 3.5 el

$$\cos\theta = \frac{dz}{ds} \quad (\text{F.12})$$

al despejar  $dz$  y al sustituir ec.(F.2) se obtiene:

$$dz = ds\mu \quad (\text{F.13})$$

Cuando se saca el promedio para el flujo hacia adelante, para ello se parte de la ec.(F.4) cuyo resultado se ve en la expresión:

$$\bar{ds} = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^1 I_+(\mu) ds(\mu) d\mu d\phi}{q_+} \quad (\text{F.14})$$

al sustituir la ec.(F.13):

$$\bar{ds} = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^1 I_+(\mu) \frac{dz}{\mu} d\mu d\phi}{q_+} \quad (\text{F.15})$$

al integrar se obtiene:

$$\bar{ds} = \frac{I_+ dz 2\pi}{q_+} \int_0^1 \mu \frac{1}{\mu} d\mu \quad (\text{F.16})$$

ahora al integrar con respecto a  $\mu$  y al sustituir el valor de  $q_+$  [ec.(eq:q7)]:

$$\bar{ds} = \frac{I_+ dz 2\pi}{q_+} \quad (\text{F.17})$$

$$\bar{ds} = \frac{I_+ dz 2\pi}{I_+ \pi} \quad (\text{F.18})$$

se obtiene:

$$\overline{ds} = 2dz \quad (\text{F.19})$$

El valor de dos que se obtiene entre la relación del promedio en  $ds$  y  $dz$  es el que aparece en las ecuaciones (3.19) y (3.20).



---

## Apéndice G

# Cantidad de radiación incidente ( $G$ )

---

El flujo radiativo que entra o sale esta expresado por:

$$q = \int_0^{2\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\vec{r}, \theta, \phi) \cos\theta \sin\theta d\theta d\phi \quad (\text{G.1})$$

En donde:  $\cos\theta = \mu$ , al sustituir en ec.(G.1) y para el flujo hacia adelante se obtiene:

$$q_+ = \int_0^{2\pi} \int_0^1 I(\mu, \phi) \mu d\mu d\phi \quad (\text{G.2})$$

Para  $q_-$  se obtiene una expresión similar, para más detalles ver apéndice 5. Se supone que la intensidad radiativa es constante y tiene un valor de  $I_+$  e  $I_-$  para el flujo hacia adelante y hacia atrás, respectivamente, al integrar la ecuación(G.10) respecto a  $\phi$ :

$$q_+ = 2\pi \int_0^1 I_+(\mu) \mu d\mu \quad (\text{G.3})$$

al integrar con respecto a  $\mu$ :

$$q_+ = I_+ 2\pi \frac{\mu^2}{2} = \pi I_+ \quad (\text{G.4})$$

Se hace un análisis para  $q_-$  y se obtiene:

$$q_- = \pi I_+ \quad (\text{G.5})$$



La cantidad de radiación incidente global que llega en un punto de el flujo hacia atrás y hacia delante es:

$$G = \int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 I(\mu, \phi) d\phi d\mu \quad (\text{G.6})$$

Si se divide la integral (ec.(G.6)) para cada flujo  $q_+$  y  $q_-$ , se tiene:

$$G = \int_0^{2\pi} \int_0^1 I(\mu, \phi) d\phi d\mu + \int_0^{2\pi} \int_{-1}^0 I(\mu, \phi) d\phi d\mu \quad (\text{G.7})$$

Se considera la intensidad de radiación  $I$  es constante y se usa  $I_+$  para la intensidad de radiación que llega de el flujo hacia adelante y para el flujo hacia atrás  $I_-$  (ver apéndice 3) e integrando se obtiene la siguiente expresión:

$$G = 2\pi I_+ \int_0^1 d\mu + 2\pi I_- \int_{-1}^0 d\mu \quad (\text{G.8})$$

al integrar respecto a  $\mu$ :

$$G = 2\pi I_+ + 2\pi I_- \quad (\text{G.9})$$

se sabe que [ver ec.(F.7)]:

$$q_+ = \pi I_+ \quad (\text{G.10})$$

y [ver ec.(F.9)]

$$q_- = \pi I_- \quad (\text{G.11})$$

se deja la ecuación (G.9) en términos de los flujos  $q_+$  y  $q_-$  ecuaciones(G.10) y (G.11).

$$G = 2(q_+ + 2q_-) \quad (\text{G.12})$$

---

## Bibliografía

---

- Abdullat M., Low G., Matthews R.(1990)*Effects of Common Inorganic Anions on Rates of Photocatalytic Oxidation of Organic Carbon Over Illuminated Titanium Dioxide*. J. Phys. Chem. 94, 6820-6825.
- Alpert D., Sprung L.J., Pacheco J., Prairie M., Reilly H., Milne T., Nimlos M. (1991).*Sandia National Laboratories work in solar detoxification of hazardous wastes*; Solar Energy Materials 24, 594-607.
- Arancibia-Bulnes C., Bandala E., Estrada C. (2002a) *Radiation Absorption in Parabolic trough and CPC Solar Photocatalytic Reactors*. 11<sup>th</sup> Solar PACES International Symposium on Concentrated Solar Power and Chemical Energy Technologies, Sep 4-6, Zurich.
- Arancibia-Bulnes C., Bandala E., Estrada C.(2002b); *Radiation absorption and rate constants for carbaryl photocatalytic degradation in a solar collector*; Catalysis Today 76, 149-159.
- Arancibia-Bulnes C., Cuevas S.A.(2004) *Modeling of the radiation field in a parabolic trough solar photocatalytic reactor*. Solar Energy 76, 615-622.
- Augugliaro V., Baiocchi C., Bianco Prevot B., García-López E., Loddo V., Sixto M., Marcí G., Palmisano L., Pazzi L., Pramauro E.(2002) *Azo-dyes photocatalytic degradation in aqueous suspension of TiO<sub>2</sub> under solar radiation*, Chemosphere 49, 1223-1230.
- Bandala E., Gelover S., Leal T., Arancibia-Bulnes C., Jiménez A., Estrada C.(2002) *Solar photocatalytic degradation of Aldrin*. Catalysis Today 76 189-199.
- Bandala E., Arancibia-Bulnes C., Orozco S., Estrada C. (2004). *Solar photoreactors comparison based on oxalic acid photocatalytic degradation*; Solar Energy 77, 503-512.
- Baran W., Makowski A., Wardas W.(2003) *The influence of FeCl<sub>3</sub> on the photocatalytic degradation of dissolved azo dyes in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions*. Chemosphere 53, 87-95.

- Billmeyer F. Jr, Saltzman M.(1981) *Principles of Color Technology*, 2nd. Ed. Jonh Wiley & Sons. New York USA pp.240.
- Blanco Gálvez J.(2002). *Desarrollo de Colectores Solares CPC para aplicaciones Fotoquímicas de Degradación de Contaminantes persistentes en Agua*, Editorial Ciemat Madrid, España.
- Blanco J., Malato S., Estrada C., Bandala E., Gelover S., Leal T. (2001) *Purificación de aguas por Fotocatálisis Heterogénea, Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*. CYTED (Ciencia y Tecnología para el Desarrollo), La Plata Argentina.
- Brandi R.J., Alfano O. M., Cassano A. E.(1999) Rigorous Model and Experimental Verification of the Radiation Field in a Flat Plate Sollar Collector Simulator Employed for Photocatalytic Reactions, *Chem. Eng. Science* 54, 2817-2827.
- Brucato A., Rizzuti L. (1997a) *Simplified Modeling of Radiant Fields in Heterogeneous Photoreactors 1. Case of Zero Reflectance*. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 4740-4747.
- 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..* *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, 4748-4755.
- Cabrera M., Alfano O., Cassano A. (1996) *Absortion and Scattering Coeficients of Titanium Dioxide Particulate Suspensions in Water*. *J. Phys. Chem.* 100, 20043-20050.
- Cassano A., Cabrera M., Alfano O. (1997) *Photocatalytic Reactions Involving Hidroxyl Radical Attack. 1. Reaction Kinetics Formulation with Explicit Photon Absorption Effects*, *Journal of Catalysis* 172, 370-379.
- Cassano A., Cabrera M., Alfano O. (2000) *Evaluation of Radiation Absorption in Slurry Photocatalytic Reactors. 1.Assessment of Methods in Use and New Proposal*. *Environ. Sci. Technol.* 34, 2623-2630.
- Cuevas-Velasco S. (2003) *Transporte de Radiación Solar UV en un Reactor Fotocatalítico de Canal Parabólico*, Tesis de maestría en Ingeniería (Energía) UN-AM. 5-9, 23-25.
- Curcó D., Giménez J., Addardak A., Cervera-March S., Esplugas S.(2002) *Effects of radiation absortion and catalyst concentration on the photocatalytic degradation of pollutants*. *Catalysis Today* 177-188.
- CYTED Cooperación Iberoamericana (2001)Editado Blesa M.,*Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, pp.289-291.
- Chandrasekhar S.(1960) *Radiative Transfer*. Dover Publications Inc. pp.55-57.

- Chung H., Yizhong W. (1999), *Decolorization and biodegradability of photocatalytic treated azo dyes and wool textile wastewater*, Chemosfere vol.39 No.12 2107-2115.
- Feng W., Nansheng D., Helin H.(2000) *Degradation mechanism of azo dye C.I. reactive red 2 by iron powder reduction and photooxidation in aqueous solutions*. Chemosfere 41,1233-1238.
- Franch M., Aylon J., Peral J., Domènech X. (2002) , *Photocatalytic degradation of short-chain organic diacids*, Catalysis Today 76, 221-233.
- Gelover S., Mondragón P., Jiménez A. (2004), *Titanium dioxide sol-gel deposited over glass and its application as a photocatalyst for water decontamination*. Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry 165, 241-246.
- Gimenéz J. Curcó D. (2001) *Modelos Cinéticos y de Radiación en Sistemas Fotocatalíticos, Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea*. CYTED (Ciencia y Tecnología para el Desarrollo), La Plata Argentina.
- Gonçalves M., Aliverira-Campos M.F., Pinto E., Palsência P., Queiroz M.(1999), *Photochemical Treatment of solutions of azo dyes containing  $TiO_2$* , Chemosfere Vol.39 No.5 781-786.
- Grove S.(1976), *Physics and Technology of Semiconductor Devices*, John Wiley and Sons. 91-92.
- Hulstom R., Bird R., Riordan C. (1985) *Spectral solar irradiance data sets for selected terrestrial condicions*; Solar Cells 15, 365-391.
- Iqbal M.(1983) *An Introduction to Solar Radiation*; Academic Press. 162.
- Ishimaru A. (1997). *Wave Propagation and Scattering in Random Media*; Oxford University Press.191-196.
- Jiménez A., Estrada C., Cota A., Román A.(2000) *Photocatalytic degradation of DBSNa using solar energy*, Solar Energy Materials and Solar Cells 60, 85-95.
- Kang S., Liao C., Shei-Tue P.(2000) *Decolorization of textile wastewater by photofenton oxidation technology*. Chemosfere 41, 1287-1294.
- Kiriakidou F., Kondarides D., Verykios X.(1999), *The effect of operational parameters and  $TiO_2$ -doping on the photocatalytic degradation of azo-dyes*, Catalysis Today 54, 119-130.
- Kiwi J.y Enea O.(2002). *Photo-Assisted fenton degradation of model textile dyes by Fe/Nafion/Glass fibers under solar radiation* 11th.SolarPACES International Symposium on Concentrated Solar Power and Chemical Energy Tecnologies. Sept. 4-6, Zurich.
- Kuo W. y Ho.P.(2001) *Solar photocatalytic decolorization of methylene blue in water*, Chemosfere 45,77-83.

- Liu G., Wu T y Zhao J.(1999) *Photoassisted Degradation of Dye Pollutants.8. Irreversible Degradation of Alizarin Red under Visible Light Radiation in Air-Equilibrated Aqueous  $TiO_2$  Dispersions* Environ. Sci. Technol. 33, 2081-2087.
- Low g., McEvoy S., Matthews R.(1991) *Formation of Nitrate and Ammonium Ions in Titanium Dioxide Mediated Photocatalytic Degradation of Organic Compounds Containing Nitrogen Atoms*. Environ. Sci. Technol. 25, 460-467.
- 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 oxidizing species*, Applied Catalysis B 17, 347-356.
- Malato S., Blanco J., Vidal A., Alarcón D., Maldonado M., Cáceres J., Gernjak W.(2003) *Applied studies in solar photocatalytic detoxification: an overview*, Solar Energy 75, 329-336.
- Martin C., Sgalari G., Santarelli F. (1999); *Photocatalytic processes using solar radiation. Modeling of photodegradation of contaminants in polluted waters*. Ind. Eng. Chem. Res. 38, 2940-2946.
- Mills y Le Hunte (1997) *J.Photochem.Photobiol A:Chemistry* 108, 1-35.
- Modest F.M.(2003) *Radiative Heat Transfer*. Academic Press. Second Edition, pp.282-283
- Neppolitan B., Choi H., Sakthivel S., Arabindoo A., Murugesan V.(2002) *Solar light induced and  $TiO_2$  assisted degradation of Textile Dye Reactive blue 4* Chemosfere 46, 1173-1181.
- Nietzki R. (1901) *Chemie des Matières colorantes organiques*, Bibliotheque technologique 1-5, 24-30.
- Peters A.T., Freeman H.S.(1990) *Modern Colorants synthesis and structure*, Volume 3 Advancesn in color chemistry series 62-65.
- Ralb A. (1985); *Active solar Collectors and Their Applications*. Oxford University Press. pp. 125-132.
- Reutergard L. e langphasuk M.(1997), *Photocatalytic decolourization of reactive azo dye: A comparison between  $TiO_2$  and CdS photocatalysis*, Chemosfere Vol.35 No.3, 585-596.
- Roselin L., Rajarajeswari G.R., Selvin R., Sadasivam V., Sivasankar B., Rengaraj K.(2001). *Sunlight/ZnO- mediated photocatalytic degradation of reactive Red-22 using Thin Film Flat Bed flow photoreactor*. Solar Energy Vol.73. No.4 281-285, 2002. University Press.
- Roselin S., Rajarajeswari G., Selvin R., Sadasivam V., Sivasankar B., Rengaraj K.(2002). *Sunlight/ZnO-Mediated Photocatalytic degradation of reactive red 22 using thin film flat bed flow photoreactor*. Solar Energy Vol.73 No.4 281-285.

- Ross S. (1983). *Introducción a las ecuaciones diferenciales*. Nva. Editorial Interamericana. Tercera Edición, pp.269-271.
- Rossetti G., Albizzati E., Alfano O.(2002). *Predictive Model for the Degradation of an Organic Pollutant in a Solar Photoreactor, Using the Photo-Fenton Reaction*, 11<sup>th</sup> SolarPACES International Symposium on Concentrated Solar Power and Chemical Energy Technologies Zurich.
- Saquid M. y Munner M.(2003). *Titanium dioxide mediated photocatalyzed degradation of a textile dye derivate, acid orange 8 in aqueous suspensions*, Desalination 155, 255-263.
- Santarelli F. y Stramigioli C. (1982) *Effects of Scattering and Reflection of Radiation on Batch Photochemical Reaction in Slab Geometry*. Int. J. Heat Mass Transfer. Vol.25 No.1 pp. 57-62.
- Sarasa J., Roche M., Ormard M., Muteburria M., Ovelleiro J.(1993)., *Caracterización y tratamiento de las aguas residuales procedientes de la fabricación de colorantes azoicos*, Tecnología del agua 116, 17-23.
- Schrank S.G., H.J. José, Moreira R.F.P.M.; *Simultaneous photocatalytic Cr(VI) reduction and dye oxidation in a TiO<sub>2</sub> slurry reactor*. Journal of photochemistry and Photobiology A:Chemistry 147(2002) 71-76.
- Schank S. y Moreira J.(2002), *Simultaneous photocatalytic Cr(IV) reduction and dye oxidation in a TiO<sub>2</sub> slurry reactor*. J. Photochemistry and Photobiology A, 147, 71-76.
- Suárez-Parra R., Hernández- Pérez I., Rincón M., López-Ayala S., Roldán-Ahumada M.C.(2003). *Visible light-induced degradation of blue textile azo dye on TiO<sub>2</sub>/CdO-ZnO coupled nanoporous films*. Solar Energy Materials & Solar Cells, 76, 189-199.
- Tanaka K., Padermpole K., Hisanaga T.(1999). *Photocatalytic Degradation of Commercial Azo Dyes* Wat.Res. 34, 1327-333.
- Theurich J., Linder M., and Bahnmann W.(1996), *Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol in Aerated Aqueous Titanium Dioxide Suspensions: A Kinetic and Mechanistic Study*, Langmuir 12, 6368-6376.
- Utset B., Garcia J., Casado J., Domenèch X., Peral J.(2000), *Replacement of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> by O<sub>2</sub>*, Chemosphere 41, 1187-1192.
- van de Hulst H.(1957) *Light Scattering by Small Particles*. Dover Publications, Inc.
- Vázquez J., Malato S. Fernández-Alba A.(2003), *Evaluación analítica y optimización de procesos de Oxidación avanzada en planta piloto solar*, Editorial CIEMAT Madrid, España, pp. 1-20.

- Vinodgopal K., Bedja I., Hotchandani S. y Kamat P.(1994) *A Photocatalytic Approach for the Reductive Decolorization of Textile Azo Dyes in Colloidal Semiconductor Suspensions*. Langmuir 10, 1767-1771.
- Vinodgopal K. y Darrel E.(1996) *Environmental Photochemistry on Semiconductor Surfaces: Photosensitized Degradation of a Textile Azo Dye, Acid Orange 7, on  $TiO_2$  Particles Using Visible Light* Environ. Sci. Technol.30, 1660-1666.
- Wahl H. (1957) *Précis des matières colorantes synthétiques*, Tome II, Ed. Presses Universitaires de France, Paris pp.9-10.
- Wang Y.(2000) *Solar photocatalytic degradation of eight commercial dyes in  $TiO_2$  suspension*. Wat. Res Vol.34 No.3, 990-994.
- Weber E.Adams R.(1995), *Chemical-and Sediment-Mediated Reduction of the Azo Dye Disperse Blue 79*, Environ. Sci. Technol. 29, 1163-1170.
- Winston R.(2001), in *Solar Energy. The state of the Art*. Edited by Gordon Jeffrey, ISES, pp. 358-390.

