



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

**PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA**

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA

**DISEÑO DE COLECTORES SOLARES PARABÓLICO
COMPUESTO PARA ESTUDIOS DE FOTOCATÁLISIS
HETEROGENEA**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

ENERGÍA – SOLAR FOTOVOLTAICA

P R E S E N T A:

Iván Salgado Tránsito

Tutor de Tesis:

Dr. Antonio E. Jiménez González.



Temixco, Morelos. 2007



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.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Claudio Alejandro Estrada Gasca.

Secretario: Dr. Antonio Esteban Jiménez González.

Vocal: Dra. Gabriela Álvarez García.

1^{er}. Suplente: Dr. Camilo Alberto Arancibia Bulnes.

2^{do}. Suplente: Dr. Rubén Dorantes Rodríguez.

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

CENTRO DE INVESTIGACION EN ENERGIA, TEMIXCO MORELOS.

TUTOR DE TESIS:

ANTONIO E. JIMÉNEZ GONZÁLEZ

FIRMA

AGRADECIMIENTOS.

Gracias a ti Señor por permitirme tener vida, por tu amor y misericordia, y por que todo lo que realmente vale en mi, tu me lo has dado.

Gracias a la Universidad Nacional Autónoma de México y al Centro de Investigación en Energía, por brindarme la oportunidad de recibir una educación de excelencia

Gracias al Dr. Antonio Jiménez González por el esfuerzo y dedicación brindado durante todo este trabajo. Por su dirección, sacrificios y consejos en cada paso como tutor de la tesis. Gracias por también darme consejos personales, ayuda económica y ser mi amigo.

Gracias al Dr. Camilo Arancibia Bulnes, por siempre estar dispuesto a contestar mis dudas por muy pequeñas que fueran estas.

Gracias al Dr. Claudio Estada Gasca, al Dr. Ruben Dorantes y la Dr Gabriela Álvarez, por su disposición a revisar esta tesis y ser miembros de mi jurado.

Gracias a los Ing. Francisco Payan y Rogelio Moran por su invaluable ayuda en la experimentación, y por su amistad sincera.

Gracias al Ingeniero Jesús Quiñones por su ayuda en la medición de la radiación UV.

Gracias a mis padres por todo lo que me han dado, educación, valores, amor y ayuda. Son los mejores padres que un hijo puede desear. Estas pequeñas líneas son un homenaje a sus innumerables sacrificios.

Gracias a mis hermanos Arturo y a su esposa Nadia, Luis y Roció, por su cariño y apoyo desinteresado en todo.

Gracias a mi esposa Lucero y a mi hija Katheryn Sarai por su amor y compañía, la cual me hace muy feliz.

INDICE.

	Página.
RESUMEN	
LISTA DE FIGURAS	
NOMENCLATURA	
CAPITULO 1. INTRODUCCION.....	1
1.1. Introducción.....	1
1.2. Antecedentes.....	2
1.2.1 Contaminación del agua.....	2
1.2.2 La radiación electromagnética como energía de activación de fotocatalizadores....	3
1.2.3 Concentradores solares CP y CPC.....	4
1.2.4 Fotocatálisis Heterogénea.....	5
1.2.5 Degradación fotocatalítica de plaguicidas utilizando concentración solar.....	6
1.3. Objetivos y metas.....	9
CAPITULO 2. ASPECTOS TEÓRICOS.....	11
2.1. Principios básicos de concentradores solares.....	11
2.1.1 Concentrador Cilindro-Parabólico.....	13
2.1.2 Concentrador Parabólico Compuesto	14
2.1.3 CPC con receptor tubular.....	17
2.2. Física de semiconductores.....	19
2.2.1 Bandas de energía de un semiconductor.....	19
2.2.2 Semiconductores extrínsecos	23
2.3. Principios teóricos de Fotocatálisis Heterogénea.....	25
2.3.1 Estudio de fotocatalizadores en forma de polvo e inmovilizados.....	25
2.3.2 Fotocatálisis heterogénea.....	26
2.4. Degradación fotocatalítica de contaminantes en función de la intensidad de la radiación.....	29
CAPITULO 3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	33
3.1. Equipo experimental.....	33
3.1.1 Espectrofotómetro Shimadzu 1601 UV-VIS.....	33
3.1.2 Equipo de fotorrespuesta.....	33
3.1.3 El equipo de depósito químico sol-gel.....	34
3.1.4 Medidor de UV.....	36
3.2. Deposito químico sol-gel de películas de TiO ₂	36
3.2.1 Preparación de la solución.....	36
3.2.1 Depósito químico sol-gel.....	36
3.2.3 Tratamiento térmico de películas sol-gel.....	37
3.3. El contaminante carbarilo.....	38
3.4. Metodología de degradación fotocatalítica del carbarilo.....	38

CAPITULO 4. EL CONCENTRADOR PARABOLICO COMPUESTO MULTIPLE (CPCM).....	41
4.1. Diseño de concentradores CPC con receptor tubular.....	41
4.2. Diseño de troqueles para fabricación delconcentradores CPCM.....	43
4.3. Diseño integrado del CPCM.....	45
4.4. Descripción y operación del CPCM.....	46
CAPITULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	47
5.1. Análisis de difracción de rayos -X de películas de TiO ₂	47
5.2. Medidas de fotorrespu esta.....	48
5.3. El fotocatalizador de TiO ₂ utilizado en el CPCM.....	49
5.4. Degradación del plaguicida carbarilo utilizando el CPCM.....	50
5.5. Análisis de la energía UV acumulada disponible en el CPCM.....	52
5.6. Análisis de Energía UV acumulada colectada.....	55
5.7. Costos actuales.....	57
5.8. Discusión de resultados.....	58
CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.....	61
BIBLIOGRAFIA.....	63
APENDICE.....	67
A. Espectro de absorbancia del plaguicida carbarilo	
B. Planos de diseño del CPCM.	

RESUMEN.

Debido al alto grado de contaminación del agua en nuestro país, existe la necesidad de mejorar e innovar nuevas técnicas de tratamiento, alternativas a los métodos convencionales, que sean más económicas y efectivas, y que resulten adecuadas a la conservación del medio ambiente. Los Procesos de Oxidación Avanzada (POA), debido a sus efectos no tóxicos al medio ambiente, son cada vez más aplicados a la descontaminación de aguas residuales, generalmente en pequeña o mediana escala. De manera específica, uno de estos Procesos de Oxidación Avanzada es la Fotocatálisis Heterogénea, la cual utiliza la radiación solar como fuente de excitación y cuya etapa principal es la generación de radicales hidroxilo, los cuales son agentes oxidantes sumamente agresivos capaces de destruir compuestos orgánicos tóxicos. En cuanto al fotocatalizador, el TiO_2 es el material más comúnmente utilizado en procesos de degradación de esta naturaleza, debido a su gran estabilidad en medios acuosos, resistencia al envenenamiento y alta eficiencia catalítica.

En fotocatálisis heterogénea se ha desarrollado toda una tecnología en la construcción y optimización de dispositivos de concentración para su aplicación en procesos de degradación de contaminantes. En un principio se utilizaron los colectores cilíndrico-parabólicos (CP), los cuales presentaban dos desventajas principales: la necesidad de complejos sistemas de seguimiento, debido a que el colector debe de seguir la trayectoria aparente del sol y la segunda, la pérdida de radiación difusa en altas concentraciones. La radiación difusa representa el 50 % de la radiación ultravioleta que llega a la superficie del colector. Como alternativa se desarrollaron los concentradores parabólico-compuestos, CPC, dispositivos inicialmente concebidos para experimentos en física de altas energías, pero posteriormente algunos investigadores sugirieron que también podrían ser útiles para concentrar la radiación solar. Las investigaciones en fotocatálisis heterogénea utilizando radiación solar también sugirieron cambiar a un tipo de CPC con receptor tubular utilizado como reactor fotocatalítico, conservando la ventaja de no necesitar un sistema de seguimiento y que pudieran ser utilizados en aplicaciones donde se requirieran bajas razones de concentración.

En la literatura se ha reportado que la eficiencia en la degradación fotocatalítica es función de la raíz cuadrada de la intensidad de radiación que excita al fotocatalizador, sin embargo, cuando se observa detalladamente dicho comportamiento, se nota que a bajas concentraciones (por debajo de los cinco soles) se tiene un comportamiento lineal, con una gran pendiente. Por otra parte, se ha observado que al utilizar CPC de 1 sol de concentración, no es suficiente para excitar completamente un fotocatalizador como el TiO_2 , es decir, no es posible alcanzar una saturación en la concentración de pares electrón-hueco fotogenerados. También se ha concluido que una menor concentración favorece la captación de radiación difusa, como sucede con los CPC de 1 sol de concentración. A la fecha no existe ningún intento reportado en la literatura donde se hayan construido concentradores CPC para estudios de fotocatálisis en el intervalo de 1 a 5 soles. Asimismo, se ha mostrado que la fotocatálisis se vuelve bastante ineficiente, desde el punto de vista energético, cuando la intensidad de la radiación solar es demasiado alta, esto es, por encima de los 15 soles de concentración. Otra desventaja es que al aumentar la concentración el tamaño del CPC es mucho mayor y los gastos por material se incrementan rápidamente.

Tomando en cuenta lo anteriormente mencionado, los objetivos de este trabajo son inmovilizar el fotocatalizador de TiO_2 por medio de la técnica de depósito químico sol-gel sobre sustratos con geometría (planar y cilíndrica) para ser utilizados en los procesos de degradación fotocatalítica; diseñar y fabricar un dispositivo concentrador de canal parabólico compuesto múltiple (CPCM) para llevar a cabo estudios de degradación fotocatalítica en función de la concentración de la radiación solar; llevar a cabo un estudio de los procesos de degradación fotocatalítica del plaguicida carbarilo en función de la concentración de la radiación solar entre 1 y 2 soles y determinar la concentración óptima para el diseño de concentradores solares CPC para estudios de fotocatalisis.

Durante este proyecto de tesis se construyó en el Taller mecánico del CIE un dispositivo de Concentradores Parabólico Compuesto Múltiple formado por 5 CPC con concentraciones solares de 1, 1.25, 1.5, 1.75 y 2 soles con lo cual se ganó mucha experiencia en la fabricación de este tipo de dispositivos y se preparó la herramienta necesaria, es decir, dos troqueles para CPC de diferente concentración, para una posterior producción de CPC con mayor rapidez y de mejor calidad.

Por la técnica de depósito químico sol-gel se prepararon fotocatalizadores TiO_2 inmovilizados en forma de película delgada sobre tubos de vidrio pyrex de 6 mm de diámetro interior por 1 mm de pared. Grupos de 6 tubos recubiertos con TiO_2 fueron introducidos dentro del receptor (reactor) de cada CPC. Durante las pruebas de degradación fotocatalítica del plaguicida carbarilo se obtuvieron eficiencias de degradación similares al caso en los que se emplean polvos, pero sin los enormes problemas metodológicos debidos a la separación del catalizador y su final recuperación. Con los tubos de TiO_2 inmovilizado se logran importantes ahorros de tiempo y trabajo.

Con los resultados alcanzados durante la degradación fotocatalítica del carbarilo se comprobó la funcionalidad del CPCM, concluyendo que es un dispositivo muy práctico para llevar a cabo estudios de degradación fotocatalítica en función de la concentración de la radiación solar, que su modo de operación es sencillo y que es de fácil mantenimiento. Los experimentos de degradación fotocatalítica nos permitieron evaluar bajo condiciones climatológicas reales la degradación fotocatalítica del plaguicida carbarilo en función de la razón de concentración solar de cada CPC, esto es, de 1, 1.5, 1.75 y 2 soles. El análisis de los resultados, degradación en función del tiempo de exposición a la radiación, de la energía acumulada y de la energía disponible nos permitieron evaluar los elementos necesarios para establecer si tecnológicamente, es o no conveniente utilizar CPC con concentraciones comprendidas entre 1 y 2 soles.

INDICE DE FIGURAS.

	Pagina.
Figura 1.1 Esquema de un sistema de fotocatalisis para el tratamiento de contaminantes en agua.	4
Figura 1.2 Incidencia de la radiación solar sobre un concentrador CPC	5
Figura 1.5 Mineralización de mezcla de 10 plaguicidas comerciales	6
Figura 1.4 Degradación del carbarilo en función del tiempo para cuatro ópticas de colección solar.	7
Figura 1.5 Degradación del carbarilo en función de la energía acumulada.	8
Figura 2.1 Radiación solar directa y difusa.	12
Figura 2.2 Definición de la razón de concentración en un CP.	12
Figura 2.3 El concentrador cilindro-parabólico CP.	13
Figura 2.4 Concentrador CP de un grado de libertad.	14
Figura 2.5 Concentrador CP de 2 grados de libertad.	14
Figura 2.6 Geometría de un concentrador parabólico compuesto CPC.	15
Figura 2.7 CPC de 2 soles con receptor tubular.	17
Figura 2.8 Truncamiento de un CPC	18
Figura 2.9 Diseño de un concentrador CPC de 2 soles	19
Figura 2.10 a) Densidad de carga $\mathbf{r}(\mathbf{r})$ tanto iónica (positiva) como electrónica (negativa) en el arreglo periódico unidimensional en función de la posición \mathbf{r} . b) Energía potencial eléctrica $U(\mathbf{r}) = -e\mathbf{f}(\mathbf{r})$, donde $\mathbf{f}(\mathbf{r})$ representa el potencial eléctrico cristalino.	20
Figura 2.11 Relación de dispersión para la energía $E(k)$ de un electrón a) libre y b) en un potencial periódico, donde surge la banda prohibida de energía [Kittel, 1995].	22
Figura 2.12 a) Construcción de las bandas de energía de un sólido cristalino en una dimensión a partir de la relación de energía $E(k)$ de un electrón libre, b) Esquema de $E(k)$ en la zona reducida y c) esquema de $E(k)$ en la zona extendida	22
Figura 2.13 Diagrama de bandas de energía de a) aislador, b) semiconductor y c) metal	24
Figura 2.14 Procesos de fotocatalisis con TiO_2 [Gelover, 2005].	28
Figura 2.15 El potencial redox para varios procesos de oxidación y reducción que ocurren en la superficie del TiO_2 a un pH de 7 [Fijishima, 2002].	29
Figura 2.16 Degradación del CHCl_3 en función de la intensidad [Bahnenann, 1991]	30
Figura 2.17 Degradación del plaguicida carbarilo en función de la concentración solar.	31
Figura 3.1 Arreglo experimental de electrodos de plata sobre películas de TiO_2 de espesor d para determinación de la conductividad eléctrica S .	34
Figura 3.2 Equipo del depósito químico sol-gel.	35
Figura 3.3 Diagrama de bloques proceso de depósito químico sol-gel de películas de TiO_2 tanto para sustratos de vidrio con geometría horizontal como con geometría cilíndrica.	37
Figura 3.4 Molécula del 1-naftil metilcarbamato (carbarilo).	38

Figura 4.1	Diseño matemático de CPC's de 1, 1.25, 1.5, 1.75 y 2 soles, los cuales incluyen un receptor tubular de 3.2 cm de diámetro exterior.	42
Figura 4.2	Fotografía de un CPC de 1.5 soles de concentración.	42
Figura 4.3	El primer troquel diseñado por el Taller Mecánico del CIE.	43
Figura 4.4	Fotografías de los troqueles hembra y macho, mesa y base.	44
Figura 4.5	Fotografía del CPCM fabricado en el CIE-UNAM.	45
Figura 4.6	Sistema de recirculación de cada reactor fotocatalítico en el CPCM.	46
Figura 5.1	Patrón de difracción del catalizador inmovilizado de TiO_2 con fase cristalina anatasa.	48
Figura 5.2	Curva de fotorrespuesta de TiO_2 inmovilizado sobre tubos de vidrio pirex de 6 mm	49
Figura 5.3	a) Arreglos de 6 tubos cada uno con película delgada de TiO_2 y b) soporte para tubos recubiertos con TiO_2 .	50
Figura 5.4	Degradación fotocatalítica de carbarilo en función del tiempo para concentradores CPC de a) 1, b) 1.5 y c) 2 soles de concentración	51
Figura 5.5	Degradación del plaguicida carbarilo en función del tiempo de exposición para diferentes razones de concentración solar: a) 1, b) 1.5, c) 1.75 y d) 2 soles. Para estos casos se ha adicionado H_2O_2 a una concentración de 3 g/l.	52
Figura 5.6	Radiación ultravioleta (G_{UV}) de un día de verano en Temixco, Morelos.	54
Figura 5.7	Degradación fotocatalítica de carbarilo en función de la energía acumulada disponible para CPC's de a) 1, b) 1.5, c) 1.75 y d) 2 soles de concentración	55
Figura 5.8	Degradación fotocatalítica del carbarilo en función de la Energía UV Acumulada Colectada por CPC de 1, 1.5, 1.75 y 2 soles	57

INDICE DE TABLAS.

Tabla 1.1	Resumen de los parámetros experimentales de la degradación de 10 plaguicidas para el tratamiento de agua de lavado	7
Tabla 1.2.	Resumen de los parámetros experimentales en la degradación fotocatalítica en distintos sistemas de concentración solar	8
Tabla 5.1.	Costos de materiales, reactivos y equipo para la construcción del CPCM	58
Tabla 5.2	Cuadro comparativo de eficiencia fotocatalítica, tiempo de exposición, energía acumulada y costos de los CPC de 1 y 2 soles	59
Tabla 5.3	Cuadro comparativo de 2 CPC de 1 sol con 1 CPC de 2 soles de concentración.	60

NOMENCLATURA.

A_0	Longitud de apertura.
A_a	Área de apertura
A_r	Área del absorbedor o receptor
CP	Concentrador cilindro-parabólico.
CPC	Concentrador parabólico compuesto.
CPCM	Concentrador parabólico compuesto múltiple.
CR	Razón de concentración
CR_{max}	Concentración máxima teórica
d	Diámetro del tubo receptor.
d_{pel}	Espesor de película
d_a	Longitud de la mitad de la apertura
d_r	Longitud de la mitad del receptor
$E_{colecUV}$	Energía UV acumulada colectada
E_{DIS}	Energía UV acumulada disponible
E_f	Energía de Fermi.
E_g	Banda prohibida de energía.
E_{vac}	Energía de vacío
f	Distancia focal.
g	Fuerza de gravedad.
G_b	Radiación directa.
G_d	Radiación difusa.
G_h	Radiación global (irradiancia)
G_r	Radiación reflejada.
$G_{UV}(t)$	Radiación ultravioleta recibida al tiempo t.
$G_{colecUV}$	Radiación ultravioleta colectada.
K, G	Vector de red recíproca
k	Vector de onda.
L	Longitud del colector.
R	Resistencia eléctrica
U(r)	Energía potencial eléctrica
V	Volumen de agua.
v_s	Velocidad de extracción de la película
W	Función de trabajo
W_s	Potencial superficial
z	Angulo zenital
r, b	Coordenadas polares
$f(r)$	Potencial eléctrico cristalino
$r(r)$	Densidad de carga
ρ_{pel}	Densidad de película
q_c	Ángulo de media apertura
s_{osc}	Conductividad eléctrica en oscuridad
s_{luz}	Conductividad eléctrica bajo iluminación
h	Viscosidad

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.

1.1. Introducción.

Siendo el agua un elemento vital para la vida, existe la necesidad de una mejor cultura en el cuidado y manejo del agua y de un amplio conocimiento a nivel salud, tanto en zonas populares como rurales, acerca del daño que ocasionan al hombre microorganismos patógenos en el agua. Aunado a una falta de cultura sobre el manejo del agua en países como México, se presenta la carencia de redes eficientes de distribución de agua potable y la existencia de fugas en los sistemas de irrigación lo cual representa un grave problema de abastecimiento de agua a la población. Adicionalmente, uno encuentra serias carencias en manejo de aguas de deshecho como lo son la falta de sistemas de tratamiento adecuados de aguas residuales. Como resultado de ello, se presentan consecuencias bastante drásticas sobre el medio ambiente y el hombre. Debido a la contaminación de nuestra agua tanto a nivel urbano como a nivel industrial y rural, existe la necesidad de mejorar e innovar métodos de tratamiento como una alternativa a las técnicas de tratamiento convencionales buscando siempre que las nuevas tecnologías sean más económicas y efectivas, y que resulten adecuadas para la conservación del medio ambiente [Bahnmann , 2004].

Los Procesos de Oxidación Avanzada, (POA), debido a sus efectos amigables en el medio ambiente, son cada vez más aplicados en la descontaminación de aguas residuales, generalmente en pequeña o mediana escala [Blanco et al, 1999], [Hashimoto et al, 2005]. De manera específica, uno de estos Procesos de Oxidación Avanzada es la Fotocatálisis Heterogénea, la cual utiliza la radiación solar como fuente de excitación. Como reacción fotoquímica, en fotocatalisis heterogénea ocurre la aceleración de una reacción química mediante la presencia de un catalizador el cual tiene la capacidad de absorber fotones. En un evento fotocatalítico, se produce una alteración de una sustancia química como resultado de la absorción de radiación por otra especie fotosensible, denominada fotocatalizador. La absorción de un fotón por el fotocatalizador induce una transición electrónica de la banda de valencia a la banda de conducción generando así un par electrón-hueco. Posteriormente huecos en la banda de valencia y electrones en la banda de conducción son capaces de inducir reacciones de reducción y oxidación para generar radicales hidroxilo, los cuales son agentes oxidantes sumamente agresivos capaces de destruir compuestos orgánicos tóxicos [Fujishima et al, 1969], [Fujishima and Honda, 1972]. A partir de 1972, año en que los

investigadores japoneses Honda y Fujishima reportaron los primeros estudios en fotocatalisis con luz ultravioleta en agua, surgieron muchas otras investigaciones en esta área. En cuanto al catalizador, el TiO_2 es el más comúnmente utilizado hasta el momento, debido a su gran estabilidad en medios acuosos, resistencia al envenenamiento y alta eficiencia catalítica. La diferencia con la catálisis tradicional es el modo de activación del catalizador, en el cual la activación térmica, propia de una reacción catalítica térmica, es remplazada por una activación fotónica, siendo el radical hidroxilo el oxidante primario responsable de la oxidación fotocatalítica.

Para proporcionar fotones de longitud de onda adecuada, es posible utilizar radiación solar. Durante las dos últimas décadas se han desarrollado concentradores solares de canal parabólico compuesto, sin sistema de seguimiento aparente del sol, los cuales muestran ser una alternativa adecuada como fuente de fotones en el rango del ultravioleta cercano para excitación del catalizador [Malato and Blanco, 2004]. A la fecha no existe ningún intento reportado donde se hayan construido concentradores CPC en el rango de 1 a 5 soles y que optimicen los procesos de degradación fotocatalítica. Se ha mostrado que la fotocatalisis se vuelve bastante ineficiente desde el punto de vista energético cuando la intensidad de la radiación es demasiado alta (por arriba de los 15 soles). Como se reporta en la literatura, la eficiencia en la degradación depende de la intensidad de la radiación que excita el catalizador, donde primeramente existe una dependencia lineal a bajas intensidades y otra en forma de raíz cuadrada a altas intensidades [Bahnemann et al, 1991][Roman, 2001] A la fecha no se han explorado colectores solares CPC con concentraciones intermedias, es decir, en el rango lineal de degradación entre 1 y 5 soles y que sean utilizados en procesos de degradación fotocatalítica.

1.2. Antecedentes.

1.2.1 Contaminación del agua

Es ampliamente conocido que el aire, el agua, e incluso los alimentos, contienen sustancias químicas indeseables. La naturaleza de estas sustancias químicas puede variar considerablemente si se considera la amplia diversidad de compuestos químicos que existen, [Nars, 1982] refiere el uso cotidiano de 63,000 sustancias y el ingreso anual de 600 a 800 nuevos compuestos químicos al mercado, por lo que una proyección modesta al día de hoy, permite estimar la circulación de unos 70,000 compuestos. Cabe aclarar que ésto no implica que todos ellos puedan considerarse contaminantes y mucho menos tóxicos. Los compuestos tóxicos comunes en aire incluyen óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno y ozono entre otros oxidantes, así como una amplia variedad de compuestos orgánicos y materia particulada. Los contaminantes presentes en el agua son tan numerosos que resulta difícil su conteo. Sin embargo, no hay duda de que trazas de la mayoría de los compuestos orgánicos que han sido detectados en agua causan efectos adversos al hombre.

La contaminación del agua implica una alteración de los sistemas acuáticos a un nivel tal que la vida acuática pueda ser dañada o destruida, o bien, que su uso implique una amenaza para la salud humana. Esta alteración puede ocurrir por sustancias químicas, sedimentos, e inclusive entes biológicos. En 1988, la Agencia de Protección Ambiental estadounidense (US-EPA) catalogó las fuentes de contaminación de agua en:

industriales, municipales, desechos combinados, descargas agrícolas, silvícolas, de la construcción, descargas de la industria extractiva, escurrimientos de rellenos sanitarios y sitios de disposición de desechos peligrosos, así como hidrológicas; refiriéndose a la construcción de presas, canales, etc. [Cheremisinoff and Graffia, 1996]. El agua puede ser contaminada por las fuentes ya mencionadas principalmente con los siguientes contaminantes: nutrientes (nitratos y fosfatos); sedimentos; bacterias, virus y protozoarios; enriquecimiento orgánico; químicos tóxicos orgánicos, metales pesados y plaguicidas. Considerando el grado de toxicidad, la US-EPA ha establecido diez categorías de contaminantes tóxicos prioritarios. Estas son plaguicidas, bifenilos policlorados, metales, otros inorgánicos (asbestos y cianuros), alifáticos halogenados, ésteres ftálicos, aromáticos monocíclicos (no incluye fenoles, cresoles ni ftalatos), éteres, fenoles, hidrocarburos aromáticos policíclicos y nitrosaminas.

Por las características tóxicas de las aguas contaminadas con estos compuestos, los tratamientos tradicionales, generalmente de tipo biológico, se ven limitados considerablemente cuando se aplican a la depuración de estas aguas. Por otra parte, un método de desinfección del agua ampliamente utilizado es la cloración. Sin embargo se ha demostrado que la cloración convierte los contaminantes hidrocarburos en hidrocarburos clorados, aun mas dañinos [Bahnmann et al, 1991].

1.2.2. La radiación electromagnética como energía de activación de fotocatalizadores

Todo proceso fotoquímico, como lo son los procesos fotocatalíticos, necesita de una fuente de energía; para ello se presentan dos alternativas: una lámpara UV como fuente luminosa o el utilizar la radiación solar, la cual es un recurso renovable, ilimitado y no contaminante. El utilizar la radiación solar para este tipo de fines, constituye el desarrollo de toda una tecnología, la cual implica la evaluación del recurso, la construcción y optimización de dispositivos de concentración de la radiación. En un principio se utilizaron los colectores cilíndrico-parabólico, dispositivos descritos más adelante, los cuales presentaban dos desventajas principales: la necesidad de complejos sistemas de seguimiento, debido a que el colector debe de seguir la trayectoria aparente del sol y la segunda, la pérdida de radiación difusa en altas concentraciones. La radiación difusa en la región UV, la cual también activa las reacciones fotocatalíticas, representa el 50 % de la radiación ultra-violeta que llega a la superficie del colector.

Con el propósito de evitar la pérdida por radiación difusa, se pensó en utilizar otros tipos de dispositivos de concentración solar, los llamados concentradores parabólico-compuestos, CPC, dispositivos no formadores de imagen desarrollados para experimentos en física de altas energías, pero que en 1979 Winston y Welford sugirieron para concentrar la radiación solar mediante dispositivos que fueran estáticos [Winston and Welford, 1979]. Las investigaciones en fotocatalisis heterogénea utilizando radiación solar como fuente de excitación indujeron a cambiar los concentradores CP por los CPC, debido a que estos últimos no presentaban los inconvenientes de contar con un sistema de seguimiento y además podrían ser utilizados para trabajar a bajas concentraciones radiativas.

La Figura 1.1 muestra un sistema de descontaminación de agua que utiliza energía solar [Blanco, 2002]. Tiene un filtro que se encarga de eliminar cualquier tipo de partícula que pudiera acumularse sobre la superficie del catalizador o en las paredes del reactor. En el sistema se adiciona aire para garantizar el suficiente oxígeno disuelto en el agua debido a que el nivel de saturación de oxígeno disuelto en el agua no es suficiente para permitir la completa oxidación de todos los contaminantes orgánicos. El concentrador solar proporciona los fotones con energía suficiente para que la reacción fotocatalítica tenga lugar.

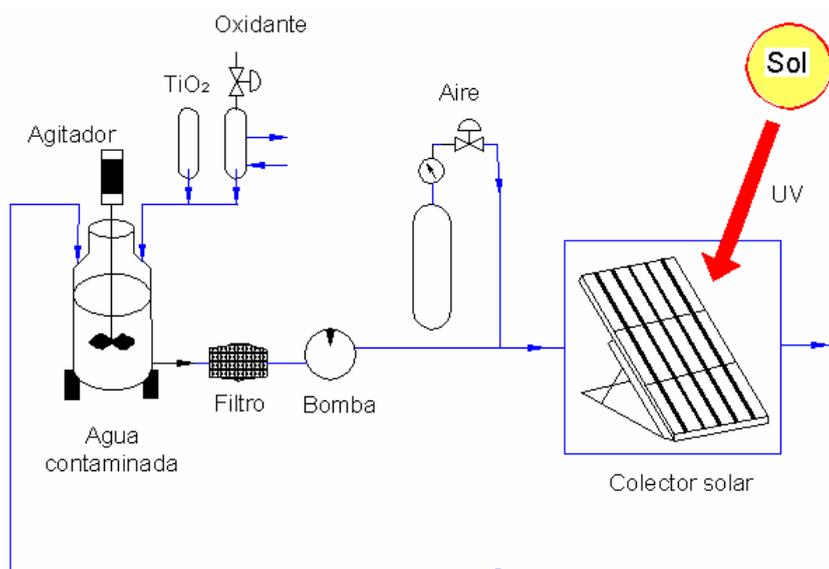


Figura 1.1 Diagrama de un sistema fotocatalítico para el tratamiento de contaminantes orgánicos en agua.

1.2.3 Concentradores solares CP y CPC.

Concentradores Parabólicos.

Los concentradores cilindro-parabólicos son dispositivos formados por una superficie altamente reflectiva de la radiación solar en forma de canal parabólico que concentra la luz en la línea focal donde se sitúa un receptor cilíndrico. Estos colectores forzosamente requieren de sistemas de seguimiento solar que los orienten en dirección hacia el sol durante el día, por lo que pueden tener mecanismos de seguimiento solar en uno o dos ejes. Sin embargo, los sistemas fotocatalíticos de CP tienen dos desventajas importantes frente a los que no tienen seguimiento (sistemas estáticos). La primera es su mayor complejidad de operación, costo y mantenimiento del sistema de seguimiento y el diseño de estructuras más complejas y reforzadas. La segunda desventaja de los sistemas con seguimiento solar es la imposibilidad de concentrar la componente difusa de la radiación solar. Para aplicaciones fotoquímicas esta limitación es severa, ya que esta componente llega a representar el 50% de la radiación UV total que llega a la superficie terrestre.

Tomando en cuenta las desventajas de los concentradores CP anteriormente mencionadas, se han diseñado sistemas solares estáticos y sin concentración, en especial para aplicaciones en procesos fotocatalíticos. Sin embargo, el diseño de reactores robustos no es sencillo debido a los requerimientos de resistencia a la intemperie, elevada transmitancia en el UV y operación a elevadas presiones, entre otros.

Concentradores Parabólico-Compuesto CPC.

Los colectores Cilindro-Parabólico Compuestos (CPC) son colectores solares estáticos, ampliamente utilizados para tubos evacuados, están constituidos por una superficie altamente reflectante que sigue una forma involuta alrededor de un reactor cilíndrico y han demostrado aportar una de las mejores ópticas para sistemas de baja concentración. Aunque estos colectores CPC no poseen seguimiento solar alguno, pueden alcanzar un factor de concentración de hasta unos 10 soles sin seguimiento gracias a la forma geométrica de su superficie reflectiva. Para aplicaciones fotocatalíticas los CPC suelen ser diseñados con un factor de concentración de 1 sol, con lo que prácticamente la totalidad de la radiación UV que llega al área de apertura del colector CPC (tanto directa como difusa, es reflejada hacia el reactor fotocatalítico, iluminando la parte interior del reactor tubular. Además, la forma tubular del reactor permite una fácil circulación y distribución del agua a tratar, simplificando la parte hidráulica de la instalación. Los concentradores CPC están generalmente fabricados de aluminio pulido. La figura 1.2 muestra como un CPC concentran la luz solar a un cierto ángulo de incidencia de la radiación. [Blanco, 2002].

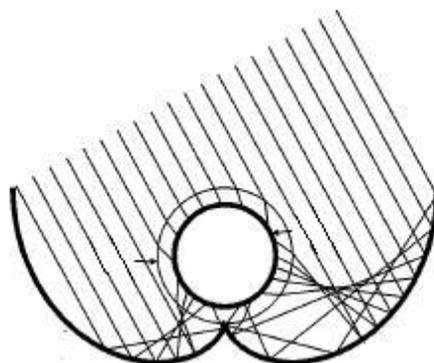


Figura 1.2 Incidencia de la radiación solar sobre un concentradores solares CPC.

1.2.4 Fotocatálisis Heterogénea

Un catalizador es un compuesto que baja la entalpía de activación de una reacción química. En una reacción catalítica, la presencia de un catalizador provoca que la energía que deben alcanzar los reactantes (energía de activación) para que se efectúe la reacción, disminuya. Si la energía de activación es proporcionada por la absorción de un fotón, se tiene una reacción fotoquímica. Se define la Fotocatálisis Solar como la aceleración de una reacción fotoquímica donde la energía de activación es proporcionado por la luz solar y existe la presencia de un catalizador [Malato and Blanco, 1999][Kaneko and Okura, 2002]. En fotocatalisis heterogénea, el sólido semiconductor (TiO_2) representa el fotocatalizador el cual se encuentra en suspensión coloidal y bajo irradiación es capaz de estimular reacciones redox en la interfase sólido/líquido o sólido/gas.

Fotocatalizador de TiO₂

El dióxido de titanio es un fotocatalizador muy utilizado en fotocatalisis heterogénea ya que es estable a temperaturas ordinarias y no toxico [Ollis and Al-Ekabi, 1993]. El TiO₂ es relativamente insoluble en agua, ácidos orgánicos, álcalis diluidos y en la mayoría de los ácidos inorgánicos; solo el ácido sulfúrico y fluorhídrico, concentrados y calientes, disuelven el dióxido de titanio. No se afecta por los gases, en particular los de la atmósfera, pero bajo determinadas condiciones y en presencia de materia orgánica se convierte en los óxidos inferiores.

1.2.5. Degradación fotocatalítica de plaguicidas utilizando concentración solar.

En la literatura existen varios estudios de degradación fotocatalítica de plaguicidas utilizando concentración solar los cuales pueden ser vistos como antecedentes al trabajo que se propone durante este proyecto de tesis. En el 2000 investigadores de la Plataforma Solar de Almería realizaron la investigación [Malato, et al 2000] sobre el diseño de una planta de fotocatalisis solar para el tratamiento de agua de lavado en el proceso de reciclaje de envases de plástico con productos fitosanitarios. Para ello se preparó una muestra de 10 plaguicidas de los cuales cada uno proporcionaba (10 mg/l) de carbono orgánico total (COT) y sumar una concentración inicial de 100 mg/l de COT. Los 10 plaguicidas eran disueltos en 250 l de agua, y una vez lograda la homogenización y disolución se circulaban a través de la instalación experimental formada por tres módulos de CPC. El área total de colección fue de 8.9 m² y la concentración del catalizador TiO₂ de 200 mg/l. Los resultados de degradación se muestran en la figura 1.3. Durante esos experimentos se notó que algunos plaguicidas se adhieren a las paredes del reactor, lo cual explica que la medida de COT aumente en los primeros minutos de iluminación.

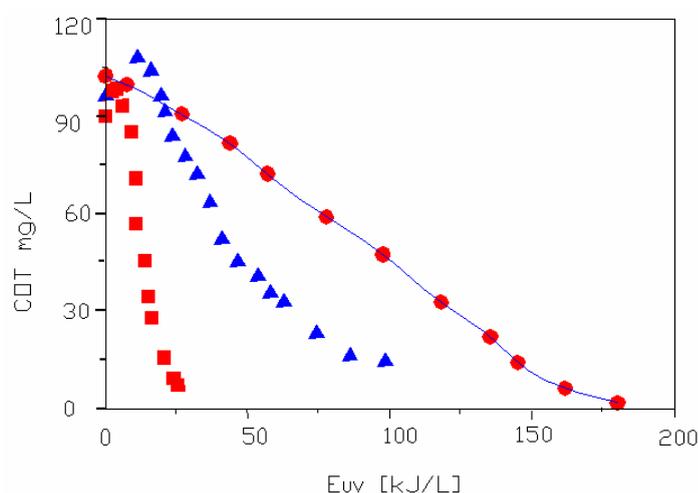


Figura 1.3. Curvas de mineralización de mezcla de 10 plaguicidas comerciales en diferentes condiciones experimentales: a) TiO₂ solo (círculo cerrado), b) utilizando H₂O₂ a concentración de 25 mM (triángulo abierto), c) con S₂O₈²⁻ 10 mM (cuadrado cerrado). En la tabla 1.1 se observan los parámetros experimentales de la degradación fotocatalítica de los 10 plaguicidas en solución procedentes del proceso de reciclaje de envases de plástico con productos fitosanitarios.

Tabla 1.1. Resumen de los parámetros experimentales de la degradación de 10 plaguicidas para el tratamiento de agua de lavado.

Parámetro	H ₂ O ₂ (25 mM)	S ₂ O ₈ ²⁻ (10 mM)
Concentrador	CPC	CPC
Área de Colección [m ²]	8.9	8.9
COT [mg/l]	100	100
Vol de Solución [l]	250 l	250
Conc. Cat. TiO ₂ [mg/l]	200	200
Energía acumulada [kJ/l]	100	25
Degradación [%]	85	92
Tiempo de exposición [h]	5	5

Bandala y colaboradores estudiaron la degradación fotocatalítica del plaguicida carbarilo la cual se realizó en 2 etapas [Bandala, 2004]; en la primera, se degradaron fotocatalíticamente 60 mg/l de carbarilo en un CPC. El catalizador empleado fue TiO₂ en concentraciones de entre 0.01 a 2.8 g/l, durante un período de exposición a la radiación solar de 5 horas. En este experimento los resultados mostraron que a concentraciones de catalizador de 0.2 y 0.7 g/l se obtuvieron degradaciones del 70 % utilizando 35 y 50 kJ/l, respectivamente. En la segunda etapa, se comparó la eficiencia fotocatalítica de 4 tipos de concentradores bajo las mismas condiciones de área de colección (0.72 m²), volumen de agua a tratar (10 l), concentración de carbarilo (50 mg/l) y concentración de catalizador TiO₂ (0.5 g/l) durante un período de exposición a la radiación solar de 90 minutos. El factor de eficiencia, ϕ_{ef} , para cada concentrador fue calculado de acuerdo a lo publicado por Sanchez y colaboradores [Sanchez et al, 2001], de donde se obtuvo para el CP $\phi_{ef} = 0.47$, para el colector tubular (CT) $\phi_{ef} = 0.31$, para el CPC $\phi_{ef} = 0.41$ y para el colector en V (CV) $\phi_{ef} = 0.36$. Los resultados obtenidos de degradación fotocatalítica de carbarilo en la segunda serie de experimentos descritos para las cuatro geometrías ópticas se ilustran en la figura 1.4. y 1.5 donde el valor calculado de la energía acumulada se multiplico por el factor ϕ_{ef} .

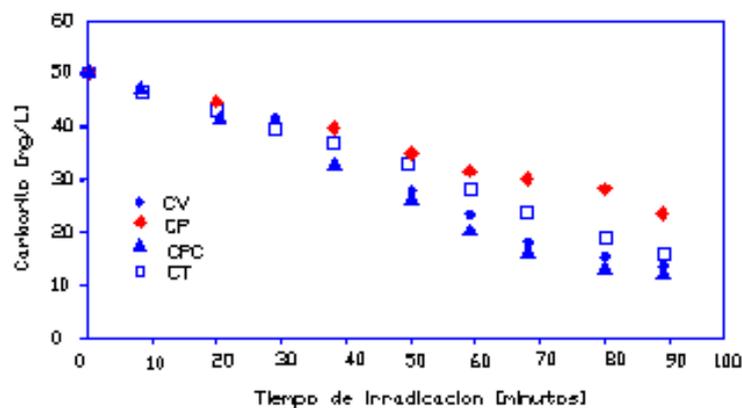


Figura 1.4 Degradación del carbarilo en función del tiempo para cuatro ópticas de colección solar, con un ángulo de incidencia de 0°. La concentración del catalizador es de 0.5 g/l. De los análisis de energía acumulada se observó una ligera ventaja en eficiencia de degradación del CPC sobre el CV, este a su vez sobre el CT y este sobre el CP.

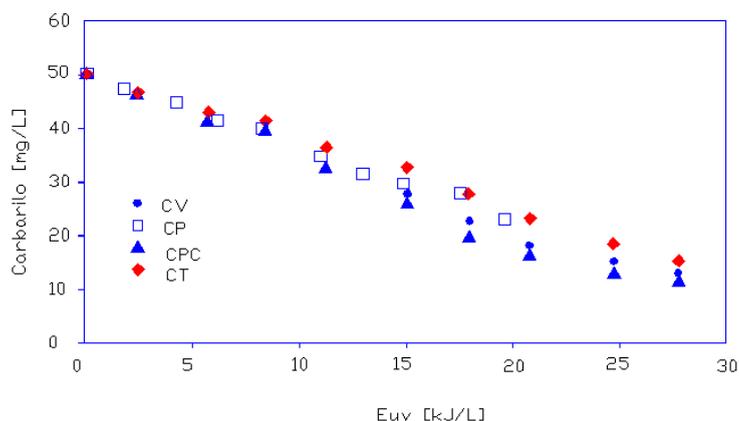


Figura 1.5: Degradación del carbarilo para las cuatro ópticas de colección en función de la energía acumulada con un ángulo de incidencia de 0° . La concentración del catalizador es de 0.5 g/l.

En la tabla 1.2 se presenta en forma resumida los parámetros experimentales de las 2 etapas de los experimentos durante degradación fotocatalítica de carbarilo para distintos tipos de concentradores solar.

Tabla 1.2 Resumen de los parámetros experimentales en la degradación fotocatalítica en distintos sistemas de concentración solar.

Parámetro	Primera etapa	Segunda etapa			
	CPC	CV	CP	CPC	CT
Área de Colección [m^2]		0.72	0.72	0.72	0.72
Conc. Contaminante [mg/l]	60	50	50	50	50
Vol. de Solución [l]		10	10	10	10
Conc. Cat. TiO_2 [g/l]	(0.2 y 0.7)	0.5	0.5	0.5	0.5
Energía acumulada [kJ/l]	(35 y 50)	26.5	19	26.5	26.5
Degradación [%]	70	70	52	76	64
Tiempo de exposición [h]	5	1.5	1.5	1.5	1.5
Factor de eficiencia	-	0.36	0.47	0.41	0.31

1.3 Objetivos y metas.

El presente proyecto de tesis tiene los siguientes objetivos y metas:

Objetivos.

- Contribuir de manera relevante al desarrollo de una técnica de tratamiento de aguas residuales, ambientalmente amigable, como lo es la fotocatalisis heterogénea, utilizando la radiación solar como fuente de excitación.
- Desarrollar fotocatalizadores inmovilizados de TiO_2 para la degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos tóxicos contenidos en aguas residuales.
- Estudiar los procesos de degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos en solución acuosa en función de parámetros experimentales tales como concentración de la radiación y del catalizador, los cuales optimizan los procesos de degradación.
- Desarrollar los dispositivos concentradores de la radiación solar adecuados para proporcionar la radiación solar necesaria en procesos fotocatalíticos de degradación

Metas.

- Obtener una metodología eficaz en el proceso de degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos tóxicos.
- Contar con fotocatalizadores inmovilizados de TiO_2 depositados sobre sustratos de vidrio con geometría (planar y cilíndrica) adecuada para ser utilizados en los procesos de degradación fotocatalítica.
- Obtener un dispositivo concentrador de canal parabólico compuesto múltiple (CPCM) con concentraciones solares de 1, 1.25, 1.5, 1.75, 2 soles para llevar a cabo estudios de degradación en función de la concentración de la radiación.
- Obtener un estudio de fotorrespuesta, fotoconductividad y fotosensibilidad de la excitación electromagnética de los fotocatalizadores inmovilizados de TiO_2 con concentraciones solares de 1, 1.25, 1.5, 1.75, 2 soles.
- Obtener un estudio de los procesos de degradación fotocatalítica del plaguicida carbarilo en solución acuosa en función de la concentración de la radiación solar entre 1 y 2 soles.

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Principios básicos de concentradores solares.

El sol es una esfera gaseosa que produce una enorme cantidad de energía, mediante la continua reacción termonuclear en su interior a temperaturas de varios millones de grados centígrados. La reacción nuclear básica en el interior del sol es la fusión en la cual cuatro protones (de hidrógeno) se combinan para formar un átomo de helio; como consecuencia de lo cual, la masa “perdida” se convierte en energía de radiación (energía en forma de ondas electromagnéticas), de acuerdo a la ecuación de Einstein. Una pequeña fracción de esta energía producida llega a la superficie de la tierra en forma de radiación electromagnética [Muhlia, 1999]. La longitud de onda de la radiación solar, que transportan energía en forma de paquetes discretos llamados fotones, cubre un rango que va desde 250 a 5000 nm (0.250 a 5.000 μm). La distribución espectral de su densidad de flujo es similar al que emite un cuerpo negro a una temperatura de 5800 °K, aunque el sol realmente no es un cuerpo negro perfecto.

De la radiación solar, que llega a la atmósfera de la tierra, una parte es reflejada hacia el espacio, una parte es absorbida por el vapor de agua y aire, y otra parte es dispersada por moléculas de aire, vapor de agua, aerosoles y partículas de polvo. La parte de la radiación solar que llega a la superficie de la tierra sin esencialmente ningún cambio de dirección se llama radiación directa (G_b). La radiación dispersada que llega a la superficie de la tierra de varias direcciones es la llamada radiación difusa (G_d). La radiación global es la suma de la radiación directa y difusa sobre una superficie horizontal (G_h), [Duffi and Beckman, 1978], como se muestra en la figura 2.1.

La cantidad de energía solar radiante que cae sobre una superficie por unidad de área se denomina irradiancia (W/m^2). Los dispositivos que captan la energía solar para su utilización en aplicaciones térmicas o fotoquímicas se les llama colectores, los cuales se clasifican en 2 tipos: sin concentración y con concentración solar.

- G_b - Radiación directa.
- G_d - Radiación difusa.
- G_r - Radiación reflejada.
- G_h - Radiación global (irradiancia)
- z - Angulo cenital.

$$G_h = G_b \cos z + G_d$$

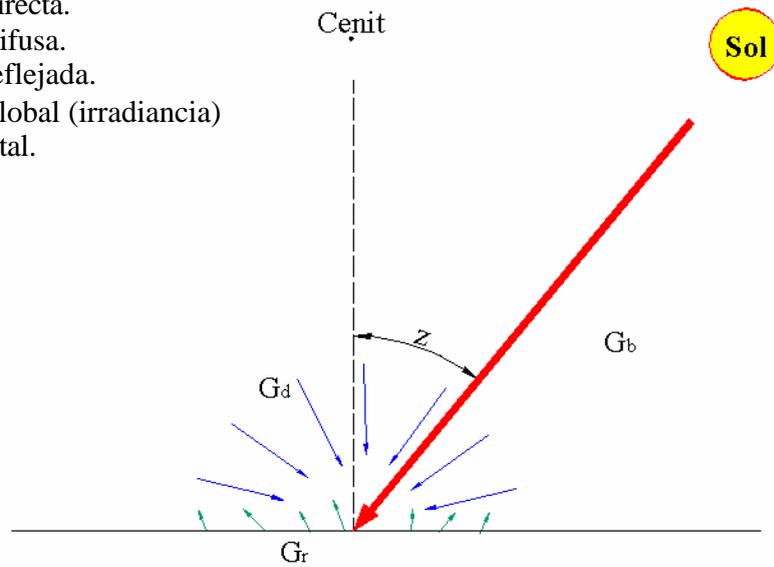


Fig. 2.1. Radiación solar directa y difusa.

Un colector solar incluye un receptor y el concentrador. El receptor es el elemento donde la radiación es absorbida y convertida a alguna otra forma de energía, este incluye el absorbedor, la cubierta y el aislamiento. El concentrador o también llamado sistema óptico es la parte del colector solar que refleja la radiación incidente sobre su superficie al receptor. La apertura del concentrador es el área a través de la cual la radiación solar entra al concentrador. [Duffi and Beckman, 1978]. En un colector solar la razón de concentración geométrica se define como la razón del área de apertura A_a entre el área del absorbedor o receptor A_r , como se muestra en la figura 2.2 Así, la razón de concentración geométrica CR (Concentration Ratio) es definida como:

$$CR = A_a / A_r$$

Considerando el caso de un concentrador cilindro-parabólico CP:

$$A_a = A_0 \cdot L$$

$$A_r = \pi d \cdot L$$

La razón de concentración geométrica es:

$$CR = \frac{A_0 \cdot L}{\pi \cdot d \cdot L} = \frac{A_0}{\pi \cdot d}$$

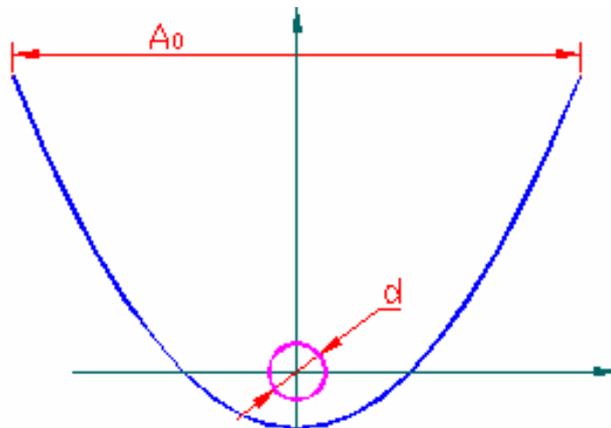


Figura 2.2 Definición de la razón de concentración en un CP.

La concentración se suele expresar en soles, por ejemplo cuando $CR = 2$ se dice que existe una concentración de 2 soles. De acuerdo con el nivel de concentración que alcanzan los concentradores solares estos se clasifican en [Winston, 2001][Villafan, 2005]:

- a) Concentradores solares estacionarios: $CR \leq 2$ soles, y no necesitan de sistemas de seguimiento.
- b) Concentradores solares ajustables: en ellos $2 \leq CR \leq 10$; este tipo de sistemas de concentración son cuasi-estacionarios, por ejemplo cuando se tiene un $CR=3$ se necesita un ajuste bianual mientras en el caso de $CR=10$ requieren de un ajuste diario.
- c) Concentradores solares con seguimiento en un eje: en este tipo de sistemas se cumple $15 \leq CR \leq 35$. Como ejemplo de ellos están los colectores de canal parabólico, los cuales fueron utilizados en fotocátalisis solar.
- d) Concentradores solares con seguimiento en 2 ejes: en estos $50 \leq CR \leq 500$; los tipos mas comunes son concentradores \mathcal{D} de plato parabólico y lentes tipo fresnel.
- e) Receptor central: en estos $500 \leq CR \leq 1000$. El receptor central o torre de potencia central, fue propuesta por los soviéticos en los años 60.

2.1.1 Concentrador Cilindro-Parabólico.

Como se menciona en la introducción, los concentradores cilindro-parabólico están formados por un canal parabólico que concentra la radiación solar sobre un receptor que usualmente es tubular (cilíndrico) situado en el foco de l canal parabólico [Ralb, 1985]. En el CP, toda la radiación incidente sobre la superficie en forma de parábola es reflejada hacia el receptor que se encuentra en el foco geométrico como mostrado en la figura 2.3. La ecuación de la parábola del CP en coordenadas cartesianas es:

$$y = \frac{x^2}{4f}$$

En función de las coordenadas polares

(r, θ)

$$x = r \cos \theta$$

$$y = -r \sin \theta$$

En coordenadas polares la ecuación de la parábola resulta ser:

$$r = \frac{2f}{1 + \cos \theta}$$

donde f es la distancia focal.

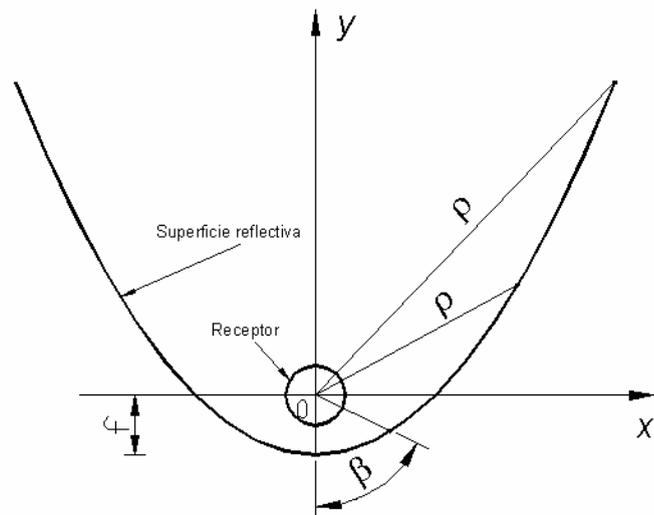


Figura 2.3 El concertador cilindro-parabólico CP.

El colector solar cilindro-parabólico consta de una estructura que lo soporta; ésta estructura puede tener uno o dos motores para el seguimiento solar en 1 o 2 ejes, su propósito es que el área de apertura del CP sea siempre perpendicular a la radiación directa. Los CP con seguimiento en un solo eje tienen un grado de libertad, por lo que el tubo del reactor está situado en el mismo plano que el vector normal al plano de apertura y al vector de la radiación solar directa. Al ángulo formado por estos 2 vectores se llama ángulo de incidencia solar. El CP de seguimiento en 2 ejes consiste de una torreta la cual sostiene 2 o más colectores cilindro-parabólicos. La torreta tiene 2 motores uno para moverse en el ángulo azimutal y otro en la elevación de manera que el área de apertura se encuentra siempre perpendicular a la radiación solar directa, la figura 2.4 muestra un CP para el seguimiento del ángulo zenital y la figura 2.5 muestra un CP con seguimiento tanto en el ángulo zenital como en el azimutal.



Figura 2.4 Concentrador CP de un grado de libertad.



Figura 2.5 Concentrador CP de 2 grados de libertad.

2.1.2 Concentrador Parabólico Compuesto.

Los primeros Concentradores Parabólico Compuesto fueron desarrollados para experimentos en física de altas energías, de manera independiente, tanto en USA por [Hinterberger and Winston, 1966], como en la ex Unión Soviética por [Baranov and Melnikov, 1966]. Desde entonces, los CPC han sufrido una serie de modificaciones en su diseño con el objeto de utilizar receptores con diferente forma. Cuando los CPC son diseñados con una razón de concentración de 1, se tienen las mejores ópticas de baja concentración. La superficie reflectiva ya no cumple la función de concentrar la radiación si no de distribuirla más eficientemente en las paredes del receptor y de mejorar su eficiencia de captación.

Una propiedad característica básica de los CPC, es que cada uno de sus lados es una parábola cuyo eje tiene un ángulo q_c (ángulo de media apertura) con respecto al eje vertical del CPC. Además, el foco de cada parábola está en el punto donde inicia la parábola opuesta en el CPC. Esta geometría permite que cualquier haz de radiación que entre por la apertura con un ángulo menor a θ_c sea reflejado al receptor en la base del concentrador, sin considerar los errores de superficie en el reflector.

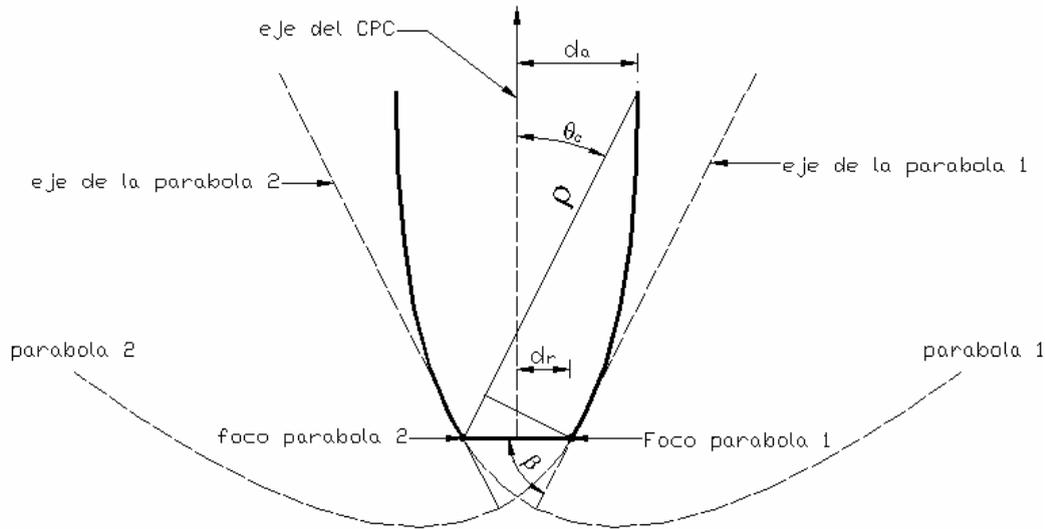


Figura 2.6 Geometría de un concentrador parabólico compuesto CPC con receptor plano.

En la figura 2.6 se observan los parámetros principales de un CPC con receptor plano, q_c (ángulo de media apertura), d_a (longitud de la mitad de la apertura) y d_r (longitud de la mitad del receptor), los cuales son empleados para determinar la concentración máxima del CPC.

Para el cálculo de la concentración de un CPC se sustituye en la ecuación de la parábola los valores de (x,y) en coordenadas polares.

$$-r \cos \mathbf{b} = y = \frac{r^2 \text{sen}^2 \mathbf{b}}{4f} - f$$

$$\frac{r^2 \text{sen}^2 \mathbf{b}}{4f} + r \cos \mathbf{b} + (-f) = 0$$

De la formula general para resolver una ecuación de segundo orden:

$$r = \frac{-\cos \mathbf{b} \pm \sqrt{\cos^2 \mathbf{b} - 4 \frac{\text{sen}^2 \mathbf{b}}{4f} (-f)}}{\frac{2 \text{sen}^2 \mathbf{b}}{4f}} = \frac{(-\cos \mathbf{b} \pm 1)2f}{\text{sen}^2 \mathbf{b}}$$

$$r = \frac{(1 - \cos b)2f}{1 - \cos^2 b} = \frac{2f}{1 + \cos b}$$

Para la parábola 1 del CPC tenemos:

$$r_1 = \frac{2f}{1 + \cos b} = 2d_r = \frac{2f}{1 + \cos(90 - q_c)}$$

$$d_r = \frac{f}{1 + \operatorname{sen} q_c},$$

donde d_r es la mitad de la longitud del receptor.

Para la parábola 2 se deduce:

$$r_2 = \frac{d_a + d_r}{\operatorname{sen} q_c} = \frac{2f}{1 + \cos(180 - 2q_c)},$$

donde d_a es la mitad de la longitud de la apertura,

Dividiendo entre d_r :

$$\frac{d_a}{d_r} + \frac{d_r}{d_r} = \frac{2f \operatorname{sen} q_c}{dr(1 - \cos(2q_c))}$$

De la identidad trigonométrica:

$$\cos(2q_c) = \cos^2 q_c - \operatorname{sen}^2 q_c$$

$$CR + 1 = \frac{2f \operatorname{sen} q_c (1 + \operatorname{sen} q_c)}{f(1 - \cos^2 q_c + \operatorname{sen}^2 q_c)} = \frac{2 \operatorname{sen} q_c (1 + \operatorname{sen} q_c)}{2 \operatorname{sen}^2 q_c} = \frac{1}{\operatorname{sen} q_c} + 1$$

De donde finalmente se obtiene que la concentración de un CPC es igual a:

$$CR_{\max} = \frac{1}{\operatorname{sen} q_c}$$

Esta concentración corresponde al limite termodinámico.

2.1.3. CPC con receptor tubular.

Por cuestiones prácticas, en aplicaciones de fotoquímica solar y fototérmicas, los receptores deben ser cilíndricos (tubulares), debido a su capacidad para que un fluido de trabajo circule a través del receptor. Para ello el diseño del CPC fue adaptado para un receptor tubular (cilíndrico) [Khonkar, 1995], tomando en cuenta que la óptica del concentrador (su superficie reflectiva) debe garantizar una absorción máxima de radiación en el receptor cilíndrico. El CPC con receptor tubular esta formado por 2 secciones distintas, una sección de involuta en la parte cercana al receptor y un segmento en forma de una parábola. Los concentradores CPC son estacionarios y captan tanto la radiación directa como una fracción de radiación difusa igual a $1/C$. Este tipo de concentrador garantiza que todo haz de luz que incida sobre el área de apertura con un ángulo de incidencia menor o igual al ángulo q_c (ángulo de media apertura), será reflejado por la superficie reflectiva y se dirigirá a alguna parte del perímetro del receptor tubular. Los haces de luz que tengan un ángulo de incidencia mayor a q_c serán reflejados al exterior, como es mostrado en la figura 2.7. Es por ello que el ángulo q_c o q_{max} es uno de los principales parámetros de diseño.

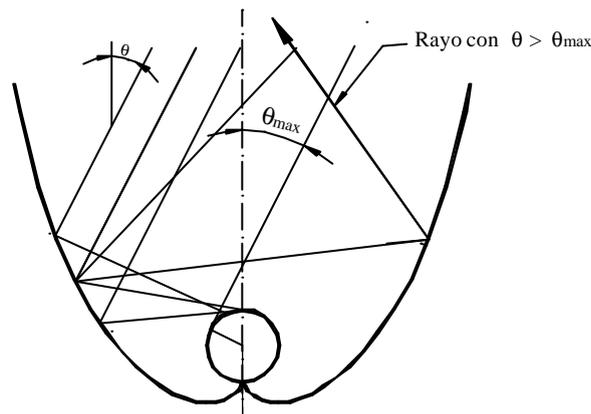


Figura. 2.7. CPC de 2 soles con receptor tubular.

Debido a que los extremos superiores de las parábolas en un CPC son casi paralelos al eje vertical del concentrador, estos no contribuyen de manera relevante a la captación de energía, por esta razón, esta parte puede ser eliminada o truncada, [Gordon and Rabl, 1983]. Al realizar un truncamiento adecuado se pierde el 10 % de la razón de concentración, sin embargo, se logra un ahorro hasta del 50 % de material, como se muestra en la figura 2.8

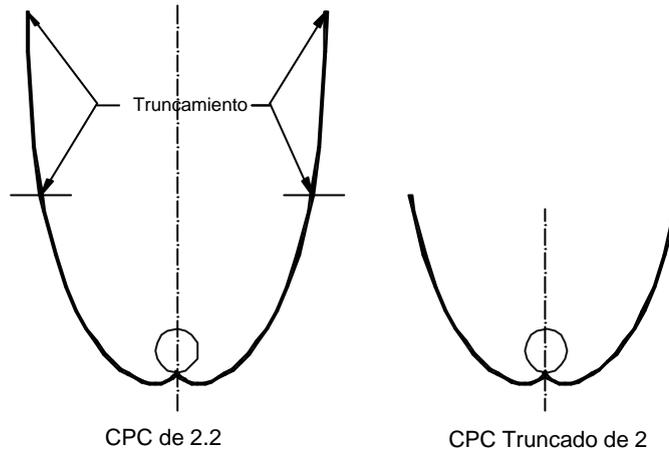


Figura. 2.8. Truncamiento de un CPC

La figura 2.9 muestra en detalle cada lado del CPC, el cual es una parábola, cuyo eje tiene un ángulo q_c (ángulo de media apertura) con respecto al eje vertical del CPC [Rabl, 1976]. En la práctica, para diseñar un CPC es necesario conocer la magnitud de concentración deseada, CR, a la cual se le añade un 10% para considerar un truncamiento. A partir del conocimiento de la concentración se calcula el ángulo de aceptación $q_c = q_{\max}$:

$$q_{\max} = \text{sen}^{-1}\left(\frac{1}{CR}\right)$$

Las coordenadas de la involuta en el plano xy están dadas en términos de las coordenadas polares r y j como se muestra en la figura 2.9:

$$\begin{aligned} x &= r(\text{sen}j - j \cos j) \\ y &= -r(j \text{sen}j + \cos j) \end{aligned}$$

Donde:

$$0 \leq j \leq \frac{p}{2} + q_{\max}.$$

Por otra parte, la trayectoria parabólica está dada las coordenadas x , y :

$$\begin{aligned} x &= r(\text{sen}j - A \cos j) \\ y &= -r(A \text{sen}j + \cos j) \end{aligned}$$

con
$$A = \frac{\frac{p}{2} + q_{\max} + j - \cos(j - q_{\max})}{1 + \text{sen}(j - q_{\max})}$$

Donde: $\frac{p}{2} + q_{\max} \leq j \leq \frac{3p}{2} - q_{\max}$

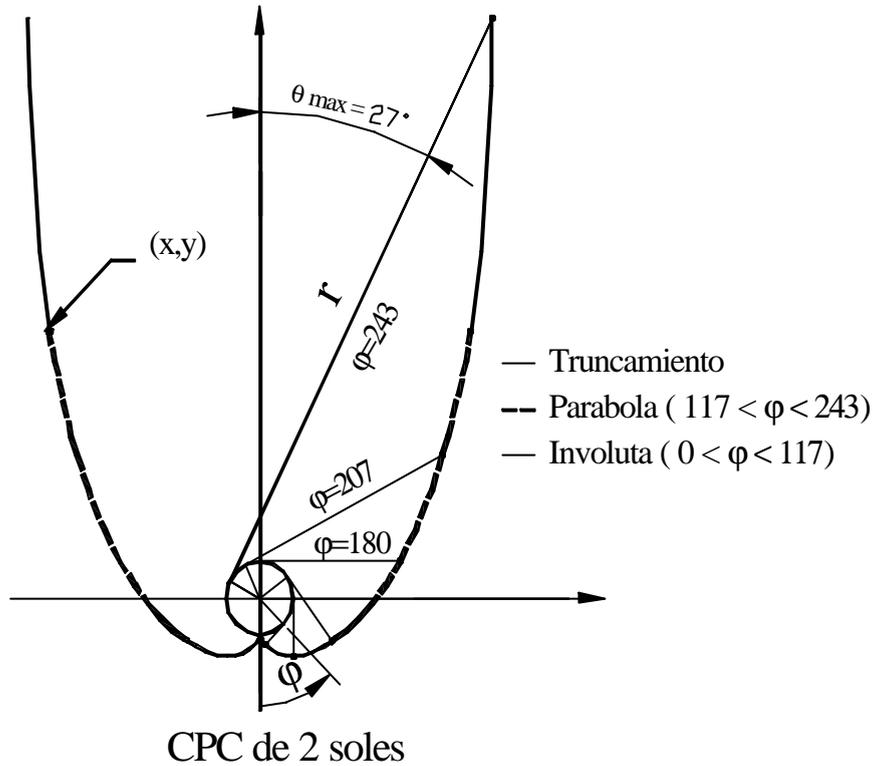


Figura 2.9. Diseño de un concentrador CPC de 2 soles

2.2 Física de semiconductores.

2.2.1 Bandas de energía de un semiconductor.

Un catalizador en estado sólido generalmente es un material semiconductor, razón por la cual es necesario entender primeramente la teoría básica de semiconductores para posteriormente entender sus propiedades catalíticas y fotocatalíticas. Para ello es necesario entender en que niveles energéticos de un sólido residen las cargas eléctricas las cuales son capaces de inducir reacciones químicas. Muchos de los materiales semiconductores poseen una estructura cristalina, esto es, un arreglo periódico de los iones (o átomos) que lo componen. Los iones en el sólido generan un potencial eléctrico periódico llamado potencial cristalino, en el cual los electrones del sólido se mueven. La figura 2.10a muestra la densidad de carga $r(r)$ tanto iónica (positiva) como electrónica (negativa) en el arreglo

periódico unidimensional en función de la posición \mathbf{r} y la figura 2.10b la energía potencial eléctrica $U(r) = -e\mathbf{f}(r)$, donde $\mathbf{f}(r)$ representa el potencial eléctrico cristalino. Asimismo se muestra la distorsión de ambas funciones en la superficie del semiconductor, y los niveles de Fermi E_F , de vacío E_{vac} , el potencial superficial W_s y la función de trabajo W .

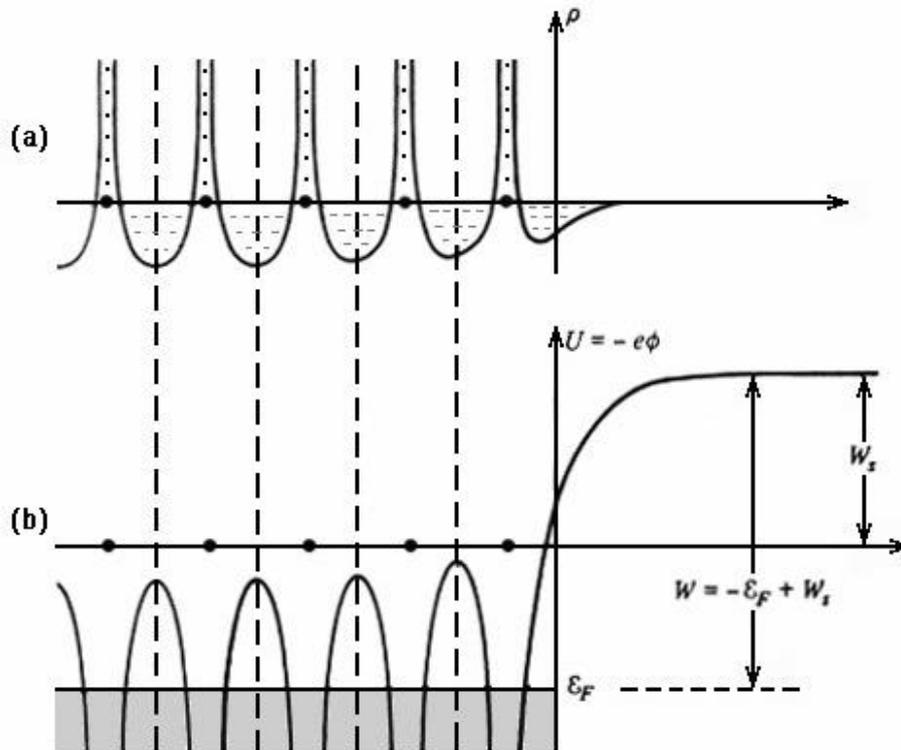


Figura 2.10 a) Densidad de carga $\mathbf{r}(\mathbf{r})$ tanto iónica (positiva) como electrónica (negativa) en el arreglo periódico unidimensional en función de la posición \mathbf{r} . b) Energía potencial eléctrica $U(r) = -e\mathbf{f}(r)$, donde $\mathbf{f}(r)$ representa el potencial eléctrico cristalino.

A diferencia de un sistema atómico, donde los electrones están localizados en niveles (atómicos) energéticos denominados orbitales, en un sólido cristalino los electrones se localizan en bandas de energía, las cuales surgen debido a la interacción de los electrones con el potencial cristalino. En un cristal, el electrón también presenta una naturaleza ondulatoria y algunos electrones pueden propagarse libremente dentro del cristal y otros pueden experimentar reflexiones de Bragg al interactuar con algún plano cristalino. Esto ocasiona que un electrón con momento o impulso $\mathbf{k} = m\mathbf{v}$, bajo ciertas condiciones ya no se propague libremente a través del sólido sino que sufra reflexiones de Bragg. m es la masa del electrón y \mathbf{v} es la velocidad con que se mueve. El vector \mathbf{k} es conocido como el vector de onda ya que el movimiento ondulatorio del electrón puede ser representado por medio de una onda plana (onda viajera) $\psi(\mathbf{r}) = Ae^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, donde A es una constante. La condición para que un electrón experimente una reflexión de Bragg dentro del sólido

cristalino es que su vector de onda \mathbf{k} sea igual a la mitad de un vector de red reciproca \mathbf{G} , esto es $\mathbf{k} = \pm \frac{1}{2} \mathbf{G}$. El vector de red reciproca \mathbf{G} es un vector normal al plano cristalino donde el electrón es reflejado. En un sólido unidimensional $\mathbf{G} = 2\mathbf{p}/a$, donde a es el parámetro de red, o equivalentemente para la red unidimensional, la distancia entre iones, con lo cual para una reflexión de Bragg se tiene $k = \pm \frac{p}{a}$.

Un electrón libre, en contraste a un electrón en un potencial periódico, se mueve con velocidad constante y posee una energía cinética $E_{\text{cin}}(k) = \frac{1}{2} mv^2 = (\hbar^2/2m) k^2$, cuya gráfica representa una parábola. La figura 2.11a representa la energía cinética del electrón libre en función del vector de onda k . En un potencial cristalino, la mayoría de los electrones se comportan como electrones libres y su función de onda es ligeramente modificada por una función periódica $U(\mathbf{r})$ que depende únicamente del vector de posición, esto es, $\psi(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$. Por lo tanto, en un potencial cristalino, solo aquellos electrones cuyo vector de onda \mathbf{k} sea igual a la mitad de un vector de red reciproca ($\mathbf{k} = \pm \frac{1}{2} \mathbf{G}$) experimentarán reflexiones de Bragg en planos cristalinos caracterizados por el vector de red reciproca \mathbf{G} y ya no se moverán libremente en el cristal y su movimiento será descrito por una onda estacionaria.

La figura 2.11b representa la energía del electrón $E(k)$ para electrones en un potencial periódico, donde claramente se muestra que para valores del vector de onda $\mathbf{k} = \pm \frac{1}{2} \mathbf{G}$ existe un hueco o un rango en el eje de energías, donde el electrón no puede permanecer. Este rango de energías no permitidas para el electrón se denomina banda prohibida de energía E_g (band gap) y surge debido a la interacción de los electrones con el potencial cristalino. El valor de E_g es igual a $2U_k$, donde U_k es el primer coeficiente de Fourier distinto de cero de la expansión en serie de Fourier del potencial cristalino $f(\mathbf{r})$.

La figura 2.12a reproduce gráficamente la construcción de las demás bandas de energía cuando los siguientes coeficientes en la expansión en serie de Fourier del potencial cristalino son tomados en cuenta. Las bandas de energía surgen debido a la interacción del electrón con el potencial cristalino y cuando el vector de onda \mathbf{k} satisface $\mathbf{k} = \pm \frac{1}{2} \mathbf{G}$ entonces se forma una banda prohibida. El inciso b) representa un esquema reducido de la grafica a) restringido a la región $k = \pm \frac{1}{2} G = \pm p/a$, lo cual se consigue por medio de traslaciones adecuadas de la relación $E(k)$ mediante de vectores de traslación \mathbf{G} . Una celda primitiva construida en el espacio reciproco de los vectores \mathbf{G} , se conoce como la primera zona de Brillouin. Se encuentra que la región $\pm \frac{1}{2} \mathbf{G}$ constituye la primera zona de Brillouin.

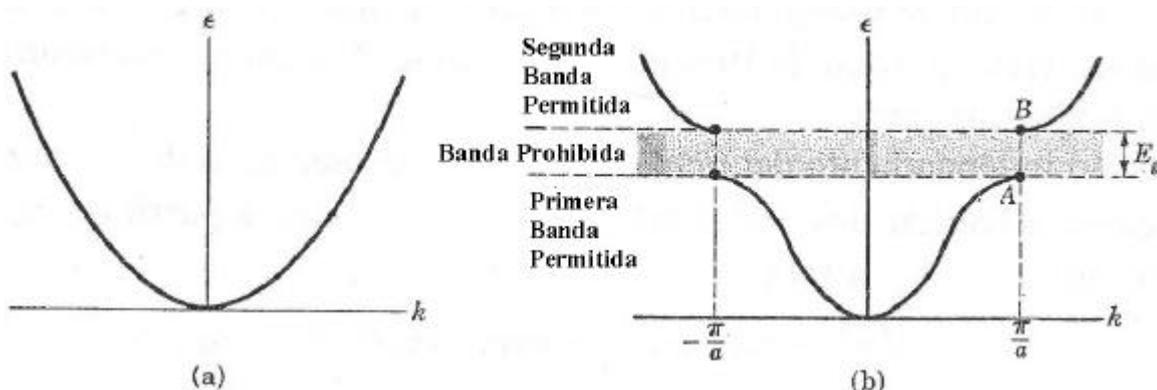


Figura 2.11 Relación de dispersión para la energía $E(k)$ de un electrón a) libre y b) en un potencial periódico, donde surge la banda prohibida de energía [Kittel, 1995].

Las operaciones de traslación son permitidas ya que un arreglo cristalino posee propiedades de simetría, dentro de las cuales las operaciones de traslación están incluidas y dejan al cristal invariante. La figura 2.12c esquematiza que la relación de energía $E(k)$ es también una función periódica del vector de onda k y que en un sólido cristalino existen bandas de energía permitidas y bandas prohibidas. Esta forma particular de representar los niveles de energía se conoce como esquema de la zona extendida.

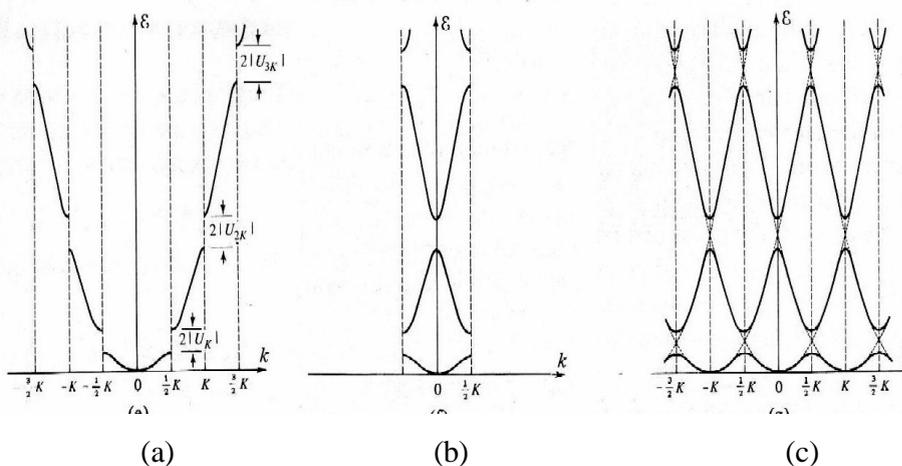


Figura 2.12 a) Construcción de las bandas de energía de un sólido cristalino en una dimensión a partir de la relación de energía $E(k)$ de un electrón libre, b) Esquema de $E(k)$ en la zona reducida y c) esquema de $E(k)$ en la zona extendida.

Analizando las bandas de energía de la figura 2.12, surgen dos conceptos importantes de la teoría de bandas de energía: a) Existen una o mas bandas de energía mínima ocupadas con electrones las cuales son denominadas bandas de valencia y existen otras bandas de energía mas alta desocupadas por electrones las cuales se denominan bandas de conducción. Las

bandas de valencia y las de conducción están separadas por la banda prohibida de energía. La banda de valencia esta ocupada por los electrones que mantienen a los iones unidos entre si para formar el cristal.

La conductividad eléctrica en un sólido cristalino es debida al movimiento de electrones libres en las bandas de energía parcialmente llenas, en bandas totalmente llenas o vacías no es posible obtener una corriente eléctrica.

En un aislador el número de electrones dentro del cristal es apenas lo suficiente para llenar completamente un determinado numero de bandas de valencia. La banda de valencia de más alta energía esta separada de la banda de conducción por una banda prohibida de energía. En un aislador la banda prohibida de energía es tan ancha que impide que electrones de la banda de valencia puedan ser excitados térmicamente hacia la banda de conducción. Por el contrario, en el caso de un metal, los electrones en el cristal saturan algunas bandas de energía y otras permanecen parcialmente llenas, por lo que muchos de ellos se comportan como electrones libres y sirven como portadores de carga en el cristal. Algunas de las propiedades importantes de los metales son alta conductividad eléctrica y térmica.

En un material semiconductor, el valor de la banda prohibida de energía es menor al de un aislador, de tal manera que un cierto número de electrones pueden ser excitados térmicamente de la banda de valencia a la banda de conducción. Esto genera estados vacantes o huecos en la banda de valencia, los cuales se comportan como partículas con carga positiva y electrones en la banda de conducción. Ambos tipos de partículas, huecos y electrones, contribuyen a la conductividad eléctrica del material semiconductor. En un metal, la resistividad eléctrica puede alcanzar valores hasta de 10^{-6} Ohm-cm mientras que en un semiconductor la resistividad eléctrica varía en el intervalo de 10^{-2} a 10^9 ohm-cm, a temperatura ambiente. Un semiconductor tiende a comportarse como un aislador a medida que la temperatura se acerca al cero absoluto. La figura 2.13 en espacio de coordenadas de posición r los diagramas de banda de energía de a) un aislador, b) un semiconductor y c) un metal.

2.2.2 Semiconductores extrínsecos.

Los semiconductores se pueden clasificar en 2 tipos, *semiconductores intrínsecos* (puros) y *semiconductores extrínsecos* (semiconductores a los que se les han introducido impurezas, con el propósito de aumentar su concentración de portadores de carga) [Kittel, 1996]. Por ejemplo, la adición de boro en silicio a una proporción de 1 átomo de boro por 10^5 átomos de silicio aumenta la conductividad eléctrica en un factor de 10^3 con respecto al silicio puro.

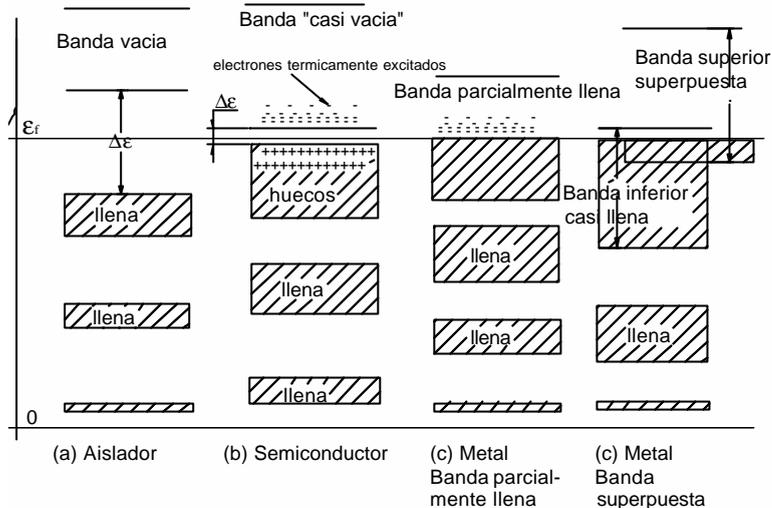


Figura 2.13. Diagrama de bandas de energía de a) aislador, b) semiconductor y c) metal

El impurificamiento o dopado de un cristal tetravalente es realizado con átomos trivalentes (con tres electrones en su última órbita) o pentavalentes (con cinco). El silicio cuenta con cuatro electrones en su última órbita. Al introducir un átomo penta o trivalente en un cristal tetravalente, se provocará un aumento o un defecto de electrones, que hará aumentar la cantidad portadores, ya sean electrones o huecos, respectivamente. Si se introduce un átomo pentavalente (P, Sb, As) en un cristal puro, cuatro de sus electrones se unirán a cuatro electrones de los átomos de silicio vecinos, pero el quinto queda libre, sin formar parte de ninguna unión, por lo que este quinto electrón estará débilmente ligado al átomo; este electrón casi libre, requerirá muy poca energía para "saltar" a la banda de conducción. La energía térmica del ambiente basta para provocar este salto. De esta forma, al agregar átomos pentavalentes agregamos electrones en la banda de conducción, es decir, agregamos portadores y a este tipo de materiales se le denominan semiconductores tipo n. Cabe mencionar que los átomos pentavalentes se ubican en un nivel de energía mucho más cercano a la banda de conducción que la banda de valencia, denominado "nivel donador".

De la misma forma, podemos impurificar un semiconductor cristalino tetravalente con átomos trivalentes (como el boro, aluminio, o galio, etc). Esto provocará una carencia de electrones en el cristal, ya que únicamente tres de los cuatro electrones de la última órbita del silicio se combinarán con los tres electrones del átomo trivalente. Esto trae como consecuencia la generación de un espacio sin electrones, que tendrá carga positiva, es decir, esto generará un hueco. A este tipo de materiales se le denominan semiconductores tipo p. De manera experimental, por medio de un impurificamiento es posible controlar la cantidad de electrones o huecos que existen en un cristal. A este tipo de sólidos cristalinos se les denomina semiconductores extrínsecos.

Como consecuencia del impurificamiento, la conductividad eléctrica σ puede variar de un material a otro. Por ejemplo, la conductividad eléctrica varía enormemente entre aislantes y

conductores. El cociente de la conductividad entre uno de los mejores conductores (como el cobre a bajas temperaturas) y uno de los mejores aisladores resulta ser $\frac{\sigma_{Cu}}{\sigma_{aislador}} \gg 10^{32}$, el cual representa un valor muy grande. Para incrementar la conducción de cualquier semiconductor se recurre a un proceso de impurificación, con el propósito de incrementar la cantidad de portadores libres en el cristal provocando un aumento en la conductividad del mismo.

2.3. Principios teóricos de Fotocatálisis Heterogénea.

2.3.1 Estudio de fotocatalizadores en forma de polvo e inmovilizados

A partir de 1972, año en que los investigadores japoneses Fujishima y Honda reportaron los primeros estudios en fotocatálisis con luz ultravioleta en agua utilizando un foto ánodo de dióxido de titanio, surgieron muchas otras investigaciones en esta área [Fujishima et al, 1969], [Fujishima and Honda, 1972]. Los primeros en usar el TiO₂ para purificar agua fueron Frank y Bard, [Frank and Bard, 1977].

La principal ventaja que presenta el TiO₂ para ser utilizado en fotocatálisis heterogénea, es que tiene un valor de banda de energía prohibida muy apropiada, esto es, tanto su banda de valencia como su banda de conducción poseen valores energéticos los cuales representan potenciales redox muy adecuados para llevar a cabo reacciones de oxidación y reducción, respectivamente, de una gran cantidad de compuestos químicos. El TiO₂ es más estable que otros materiales semiconductores en presencia de soluciones electrolíticas acuosas y es muy adecuado para llevar a cabo procesos fotocatalíticos ya que es estable a temperaturas ordinarias y no tóxico [Ollis and Al-Ekabi, 1993]. El TiO₂ es relativamente insoluble en agua, ácidos orgánicos, álcalis diluidos y en la mayoría de los ácidos inorgánicos; solo el ácido sulfúrico y fluorhídrico, concentrados y calientes, disuelven el dióxido de titanio. Entre las desventajas que se han encontrado es que el TiO₂ no permite el uso de luz visible, por lo cual solo puede usar el 3-4 % de la radiación solar directa que cae sobre la superficie, por lo que se han intentado fabricar fotocatalizadores de dióxido de titanio de segunda generación, los cuales son fotosensibles no solo a la radiación UV sino también a la visible [Anpo, 1997] [Asahi et al, 2001].

El dióxido de titanio, TiO₂, con peso molecular de 79.9, existe en 3 fases cristalinas: anatasa, brookita y rutilo. La anatasa es tetragonal, con parámetros de red $a = 2.493$, $c = 2.554$; la celda primitiva elemental contiene 4 moléculas de TiO₂, y un volumen de 136.1 Å³. El rutilo, tetragonal, es isómero, pero no es isomorfo de la anatasa; $a = 2.903$, $c = 2.616$; la celda elemental contiene 2 moléculas de TiO₂, y un volumen de 62.4 Å³. La anatasa y el rutilo se caracterizan por su alto índice de refracción, que son la causa de su alto índice de opacidad. Experimentalmente se ha encontrado una variación del área superficial del TiO₂ en función de la temperatura de sinterización. El área disminuye a medida que aumenta la temperatura. La formación de la fase de anatasa se presenta entre 350 y 600 °C y la fase del rutilo se presenta entre 800 y 900 °C. El área superficial de la anatasa varía entre 150 y 90 m²/g y para el rutilo varía entre 35 y 10 m²/g. La fase brookita no es apropiada para aplicaciones en fotocatálisis.

En la mayoría de investigaciones en fotocatalisis heterogénea, el fotocatalizador que mas ha sido utilizado ha sido el TiO_2 en forma de polvo. En forma comercial, el que más ha sido utilizado ha sido el catalizador “*Degusta P-25*”, constituido por anatasa en un 80 % y 20 % de rutilio, y con un área superficial de $50 \text{ m}^2/\text{g}$. El catalizador en forma de polvo presenta ciertas desventajas como lo es la dificultad de su recuperación una vez que el proceso fotocatalítico ha terminado, ya que en la mayoría de los casos el catalizador se deshecha. Otra dificultad se presenta al tratar de caracterizar experimentalmente los polvos de TiO_2 por técnicas optoelectrónicas, lo cual resulta casi imposible.

En contraste al catalizador en forma de polvo, la técnica sol-gel, permite preparar películas de óxidos metálicos y modificar sus características mediante el control de las condiciones del depósito. Factores como tipo de reactivo de Ti inicial, disolvente en la mezcla sol-gel, temperatura de secado y dopado con trazas de otros metales parecen ser determinantes en la preparación de este fotocatalizador [Hu *et al.*, 1992], [Jiménez *et al.*, 2004]; [Xu *et al.*, 1999]. La modificación de estos parámetros permite obtener depósitos con características específicas de tamaño de partícula, forma cristalina, microestructura y propiedades fotoelectroquímicas favorables. En el caso de inmovilización del catalizador de TiO_2 sobre vidrio de silicato de boro, en este trabajo se manejan dos alternativas en la geometría del sustrato a utilizar, esto es, a) geometría plana y b) geometría cilíndrica. La geometría plana se utiliza principalmente para llevar a cabo la caracterización experimental del fotocatalizador de TiO_2 mientras que la geometría cilíndrica se utiliza en los procesos de degradación dado que se aprovecha tanto el área interior como exterior del cilindro.

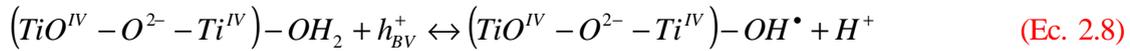
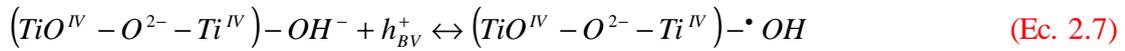
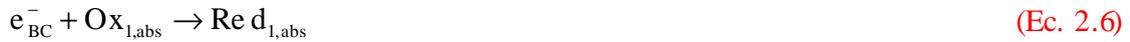
2.3.2 Fotocatálisis heterogénea.

La fotocatalisis heterogénea se define como la aceleración de una reacción química donde la energía de activación es proporcionada por una fuente de radiación electromagnética tal como el sol o una lámpara UV; en este caso el catalizador debe ser un material fotosensible, como lo es el TiO_2 . Durante un proceso fotocatalítico se lleva a cabo la absorción de un fotón de energía $E = h\nu$ por el fotocatalizador, la cual induce una transición electrónica de la banda de valencia a la banda de conducción generando así un par electrón-hueco. De acuerdo a la relación de Planck, el fotón debe tener una longitud de onda menor a 387 nm, con lo cual se dispone de energía suficiente para realizar la transición de la banda de valencia a la banda de conducción en un semiconductor de TiO_2 , el cual posee un valor de banda prohibida de energía (*band gap*) de 3.03 eV. Posterior a la transición electrónica se lleva a cabo una migración del electrón y del hueco a la superficie, donde puede ocurrir la recombinación de algunos pares electrón-hueco. Asimismo puede existir una estabilización tanto del electrón como del hueco en la superficie para formar trampas de electrones y huecos. Una vez en la superficie del catalizador, estas cargas fotogeneradas pueden inducir reacciones de reducción y oxidación de moléculas en la superficie. Cuando el medio es agua, huecos en la banda de valencia y electrones en la banda de conducción son capaces de inducir reacciones químicas para generar radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), los cuales son agentes oxidantes sumamente agresivos capaces de destruir compuestos orgánicos tóxicos.

La formación de radicales hidroxilo $\cdot\text{OH}$, así como otros procesos que pueden tener lugar durante la fotocatalisis mediante el uso de TiO_2 , se puede expresar mediante las reacciones

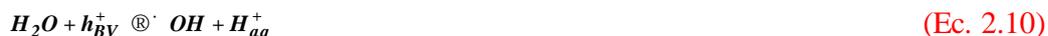
2.1 a 2.8. La primera consecuencia tras la absorción de radiación (UV cercano $\lambda = 387\text{nm}$), es la generación de pares e^-/h^+ que se separan entre la banda de valencia y la de la conducción (Ec. 2.1).

Ambos portadores migran rápidamente hacia la superficie donde el h^+ es capturado por trampas de energía subsuperficial ($Ti^{IV} - O^{2-} - Ti^{IV}$) y el e^- por trampas superficiales ($-Ti^{IV}$, Ec 2.3 y 2.4), o bien por trampas externas mediante donantes de electrones ($Red_{2,ads}$) y captadores de electrones ($Ox_{1,ads}$) respectivamente (Ec. 2.5 y 2.6).



Para impedir la recombinación de pares fotogenerados (Ec. 2.2), se requiere que Red_2 y Ox_1 estén previamente absorbidos en la superficie, antes de la excitación del catalizador por la radiación. Si el disolvente es oxidorreductoramente activo (agua) también actúa como donante y aceptor de electrones, de manera que para una superficie de TiO_2 hidratada y hidroxilada, los huecos atrapados generan radicales $\bullet OH$ enlazados a la superficie (Ec. 2.7 y 2.8), sin embargo los electrones y huecos atrapados pueden recombinarse rápidamente en la superficie de la partícula como se describe en la (Ec. 2.2). Para evitar este proceso, el electrón debe de ser capturado por oxígeno molecular previamente absorbido formando el radical súper oxido $O_2^{\bullet-}$ (Ec. 2.9).

En fase acuosa y en presencia de oxígeno, el agua actúa como elemento reductor, es decir donador de electrones, y las reacciones (Ec. 2.5) se transforman en una reacción del tipo (Ec. 2.10). Como consecuencia, tanto el agua como el oxígeno resultan ser de gran importancia ya que sin ellos no habría degradación.



Las evidencias han demostrado que los radicales $\cdot OH$ son los principales causantes de las reacciones de oxidación de contaminantes orgánicos mediante la ruptura progresiva de sus enlaces. También se ha mostrado la descomposición total de compuestos orgánicos simples y complejos mediante Fotocatalisis solar.

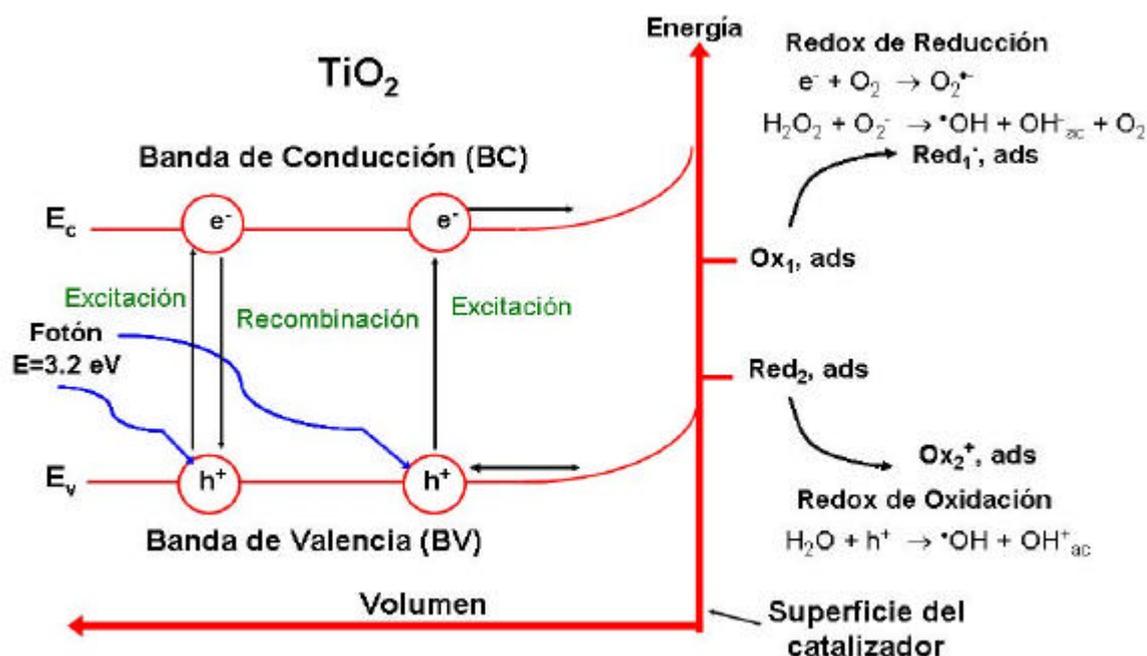


Figura 2.14. Procesos de fotocatalisis con TiO_2 [Gelover, 2005].

En la figura 2.15 se muestra un diagrama de bandas de energía del TiO_2 en una solución a pH 7, donde se esquematiza que el potencial redox de los huecos fotogenerados es de +2.53 V con respecto al Electrodo Normal de Hidrógeno ENH (Standard Hydrogen Electrode (SHE)). Al reaccionar con agua estos huecos pueden producir radicales hidroxilo ($\cdot OH$). Tanto los huecos como los radicales hidroxilo poseen un potencial de oxidación mayor que el ozono. El potencial redox de los electrones en la banda de valencia es -0.52 V , lo cual permite separar el hidrógeno del agua o reducir el dióxigeno a superóxido (O_2^-).

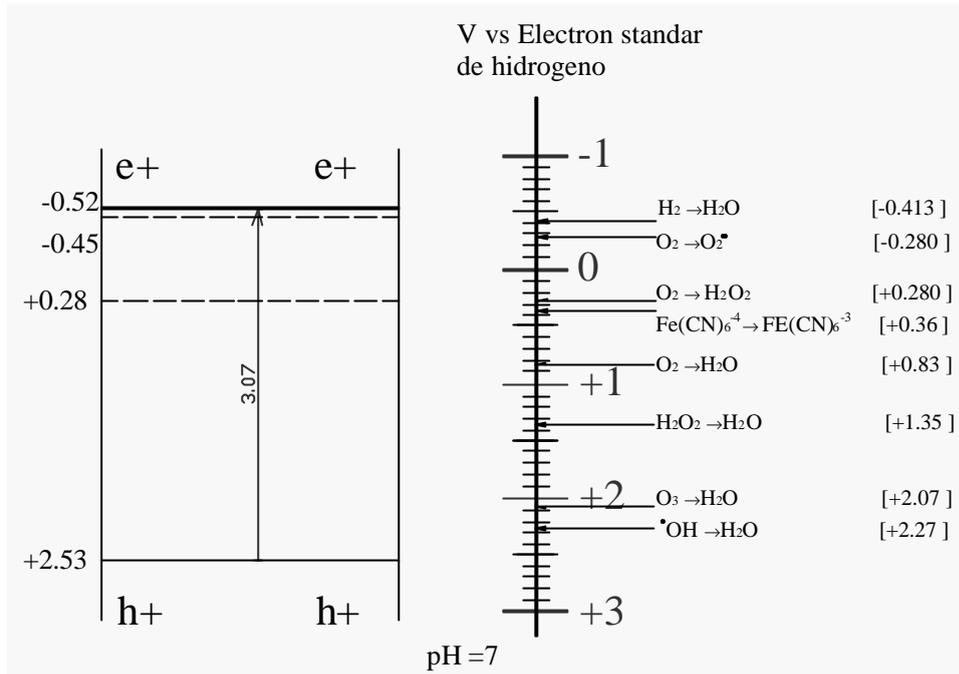


Figura 2.15. El potencial redox para varios procesos de oxidación y reducción que ocurren en la superficie del TiO_2 a un pH de 7 [Fijishima, 2002].

2.4. Degradación fotocatalítica de contaminantes en función de la intensidad de la radiación.

Con una concentración solar de 1 sol, la intensidad de la radiación no es suficiente para excitar completamente un fotocatalizador como el TiO_2 , es decir, durante la excitación del fotocatalizador con radiación solar a una concentración de un sol no es posible alcanzar una saturación en la fotogeneración de pares electrón-hueco. De acuerdo a lo reportado en la literatura, para concentradores de canal parabólico (CP), la concentración de contaminante degradado en función de la concentración de la radiación solar sigue una relación matemática que va como la raíz cuadrada de la intensidad, la cual representa una parábola que se abre hacia la derecha del eje vertical que pasa por el origen.

Para bajas concentraciones de radiación, menor de cinco soles, se encuentra una relación cercanamente lineal entre la tasa de degradación y la intensidad de la radiación, alrededor de los 5 soles se alcanza la mayor velocidad de la reacción de degradación. Este comportamiento es muy importante, ya que para un incremento de la radiación en este rango, la degradación del contaminante se incrementa linealmente. Bahnemann, realizó estudios de degradación fotocatalítica de moléculas de cloroformo [$CHCl_3$] con TiO_2 , las cuales fueron sometidas a intensidades de luz que variaban en 5 órdenes de magnitud, demostrando que existe una correlación no lineal entre la tasa de degradación de cloroformo (dada en Moles sobre segundo) y la intensidad de la radiación (dada en Einstein sobre segundo), como se muestra en la figura 2.16. Un Einstein de radiación es un Mol de

fotones, 6.023×10^{24} fotones, esto quiere decir que cuando un Einstein es absorbido por un Mol, cada molécula absorbe un fotón

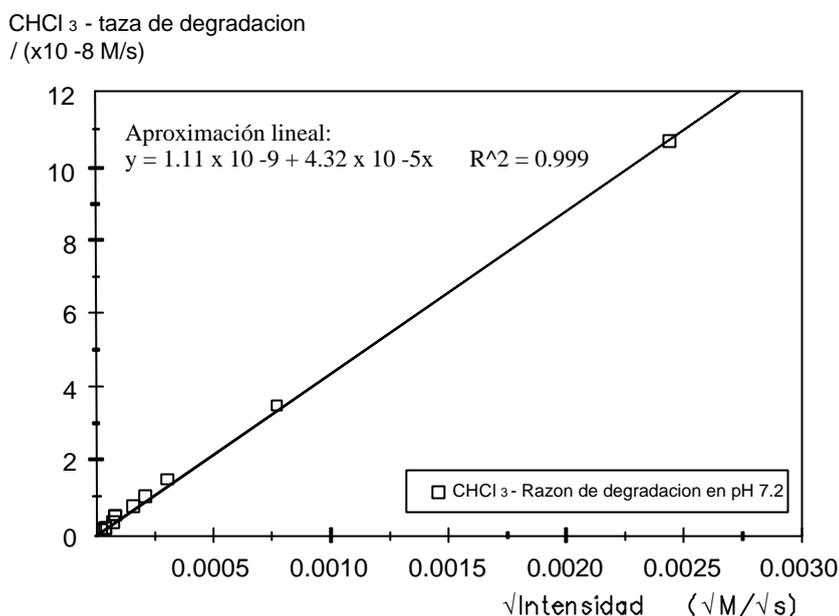


Figura 2.16. Degradación del CHCl₃ en función de la intensidad [Bahnenann et al, 1991]

De manera análoga, estudios de degradación fotocatalítica de Fenol realizados por Okamoto, mostraron una relación de la degradación del fenol que va como la raíz cuadrada de la intensidad de la radiación [Okamoto et al, 1985]. Sin embargo, también se ha encontrado que a bajas intensidades de radiación ($<1 \times 10^{-8}$ Einstein / m² s) se observa una dependencia lineal de la degradación con respecto a la intensidad. Este resultado se interpreta en base a un importante incremento de la recombinación electrón/hueco a altas intensidades de radiación

A. Román, encontró que en concentraciones menores a 5 soles, la razón de degradación del carbarilo y del DBSNa es directamente proporcional a la intensidad de la radiación o concentración solar, como se muestra en la figura 2.17 [Román, 2001].

Se ha mostrado que la fotocatalisis se vuelve bastante ineficiente desde el punto de vista energético cuando la intensidad de la radiación es demasiado alta (por arriba de lo 15 soles). También se ha concluido que una menor concentración favorece la captación de radiación difusa, sin embargo, a la fecha no existe intento alguno reportado en la literatura, en el cual se haya incrementado a más de 1 sol la concentración solar en concentradores CPC con fines de degradación fotocatalítica. Durante este proyecto se propone diseñar y desarrollar 5 concentradores CPC de 1, 1.25, 1.5, 1.75 y de 2 soles de concentración, integrados como un módulo múltiple denominado CPCM, de bajo costo y sin seguimiento del sol. El CPCM será diseñado para estudiar la eficiencia catalítica del fotocatalizador en función de la concentración solar. En el CPCM se verificarán simultáneamente y bajo las

mismas condiciones experimentales 5 reacciones fotocatalíticas, siendo el parámetro experimental la concentración solar.

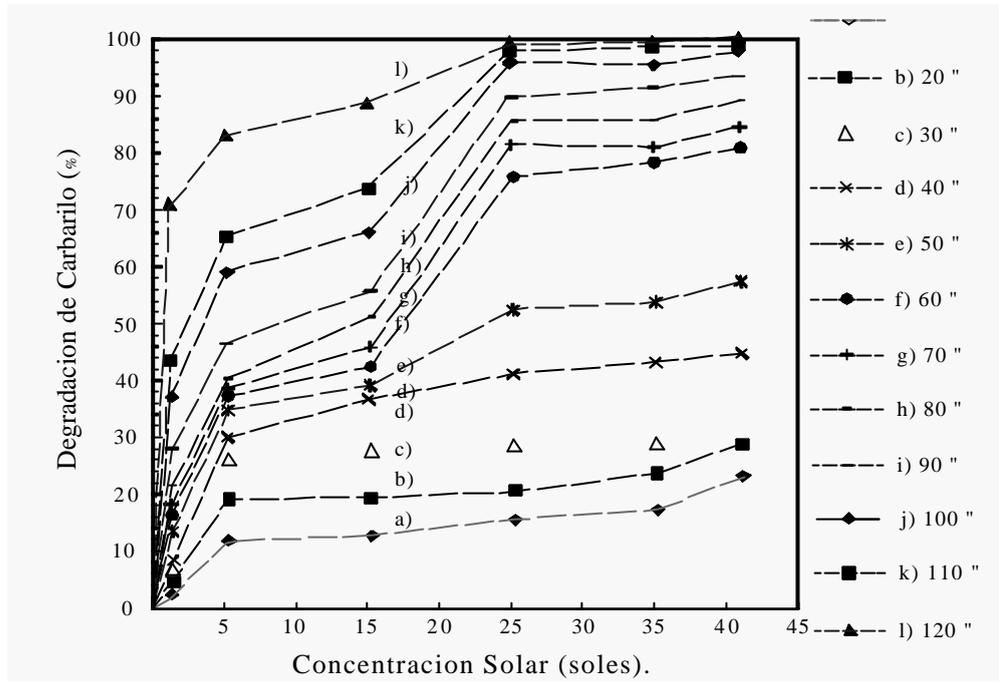


Figura 2.17 Degradación del plaguicida carbarilo en función de la concentración solar. [Román, 2001]

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

En este capítulo se hace una descripción de las técnicas experimentales utilizadas tanto para preparar como para caracterizar el fotocatalizador de TiO_2 utilizado en el reactor de los concentradores CPC donde se llevan a cabo los procesos de degradación. Asimismo se describe el equipo utilizado para medir la radiación solar que llega al concentrador solar y por último se describe la metodología utilizada para llevar a cabo los procesos de degradación fotocatalítica del contaminante. Durante este trabajo se eligió como contaminante modelo el plaguicida carbarilo debido a su toxicidad y a uso extensivo en la agricultura en nuestro país.

3.1 Equipo experimental.

3.1.1. Espectrofotómetro Shimadzu 1601 UV-VIS.

Con el propósito de cuantificar la concentración del contaminante en solución acuosa, primeramente se determina la absorbancia óptica de la molécula de carbarilo para lo cual se utilizó un espectrofotómetro Shimadzu UV-1601 PC. El espectrofotómetro cuenta con 2 lámparas, una de deuterio para la región del ultravioleta y otra de tungsteno-halógeno para la región del visible y cercano infrarrojo; entre ambas lámparas se cubre el rango de 190 hasta los 1100 nm. El equipo Shimadzu opera en forma totalmente computarizada. El rango elegido de medición fue de 200-400 nm con una velocidad de barrido media.

3.1.2. Equipo de fotorrespuesta.

Para llevar a cabo las medidas de la fotorrespuesta de películas delgadas de TiO_2 se utilizó el simulador solar de la Marca Oriel modelo 68820 el cual permite simular la radiación solar dentro del laboratorio. El simulador solar puede operar una potencia radiante de 400-1000 W/m^2 . El Simulador solar Oriel esta formado por una lámpara de arco de xenón, esta emite un espectro que simula el de un cuerpo negro a 5 800 K. Las características del diseño del simulador solar, como son la homogenización óptica del rayo, la filtración y la colimación, permiten una salida continua de un espectro uniforme como el espectro solar.

Las mediciones de conductividad eléctrica y de fotorespuesta bajo iluminación y oscuridad se efectuaron con ayuda de una fuente de voltaje Keithley 230, la cual sirve para aplicar una diferencia de potencial sobre la muestra y provocar un flujo de corriente eléctrica. El voltaje aplicado puede ser programado desde la computadora. El rango de voltaje va de 0 a 100 V. Para determinar la corriente a través de la muestra se tiene un medidor de corriente Keithley 619, el cual tiene la capacidad de medir una corriente máxima de 100 mA.

Para poder determinar la conductividad eléctrica σ de las películas delgadas de TiO_2 de espesor d_{pel} , se pintan electrodos de plata de longitud $x = 1$ cm sobre el material, separados una distancia $l = 1$ cm, como se representa en la figura 3.1. La conductividad eléctrica de un material esta dada por la siguiente relación matemática:

$$s = \frac{1}{d_{pel}} \cdot \frac{l}{R \cdot x} [\Omega \cdot cm]^{-1}$$

Donde d_{pel} representa el espesor de película y R la resistencia eléctrica.

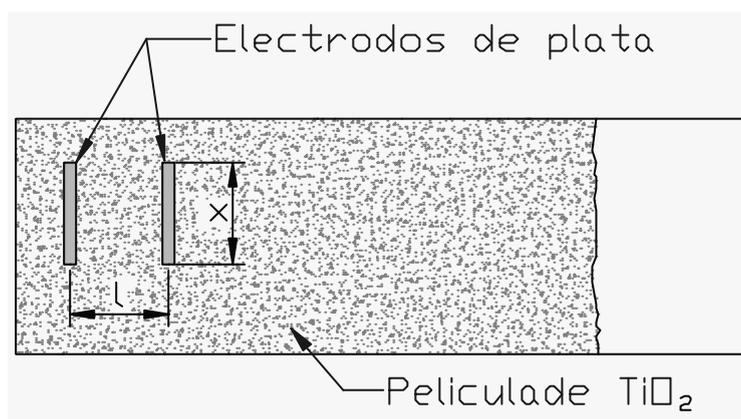


Figura 3.1. Arreglo experimental de electrodos de plata sobre películas de TiO_2 de espesor d para determinación de la conductividad eléctrica s .

Para medir la fotorespuesta de cada una de las muestras se aplica un voltaje de 10 volts durante toda la medición, durante los primeros 30 s se mide la corriente en la oscuridad, después se le irradia la muestra con luz procedente del simulador durante 60 s en una potencia de 500 W/m^2 , pasado este tiempo, se apaga la lámpara y se continua midiendo hasta completar el tiempo total de 150 s.

3.1.3 El equipo de depósito químico sol-gel.

Para la preparación de películas delgadas de TiO_2 se utilizó el equipo de depósito químico sol-gel diseñado en el CIE-UNAM. Este es un dispositivo electromecánico semiautomático que consta de un carro mecánico dispuesto verticalmente e impulsado por un motor reductor

que le proporciona un movimiento tanto ascendente como descendente a través de un tornillo sinfín. El equipo Sol-gel cuenta con una mesa de trabajo adaptada, un soporte metálico, un brazo que soporta seis porta muestras y un control semiautomático que regula la velocidad de inmersión y extracción. El equipo Sol-gel cuenta con campana de humos para de extracción vapores procedentes de la solución. Este equipo está diseñado tanto para depósitos de películas con un área pequeña (1 cm^2) como áreas grandes de hasta 1 m^2 . La velocidad de extracción varía desde 20 a 80 cm./s. Variando la velocidad de extracción varia el espesor de película de acuerdo a la relación:

$$d_{pel} = (2V_s g h / \rho_{pel} g)^{1/2}$$

Donde d_{pel} es el espesor de película [\AA], v_s velocidad de extracción de la película [cm/s], h = viscosidad, ρ_{pel} = densidad de película y g = fuerza de gravedad. Para el depósito químico sol-gel se utiliza material básico de laboratorio, equipo de seguridad, microbalanzas, muflas, una pistola de aire caliente y reactivos químicos.



Figura 3.2. Equipodel depósito químico Sol-gel.

3.1.4 Medidor de UV.

Para medición de la radiación ultravioleta contenida en el espectro solar, se utilizó un radiómetro para luz ultravioleta marca Eppley modelo TUVR, cuyo valor es comparable a la de un piranómetro. El radiómetro está diseñado para la medición de radiación de onda corta (0.295 a 0.385 micras). Este instrumento utiliza una célula hermética tipo capa-barrera de selenio protegida por una ventana de cuarzo. Un difusor especialmente diseñado de Teflon reduce no sólo el flujo radiante a los niveles aceptables sino también proporciona una muy buena aproximación a la ley de Lambert. Un filtro pasa bandas limita la respuesta espectral de la fotocélula al intervalo en longitudes de onda de 0.295 a 0.385 μm . Para su calibración fue comparado con el Standard Total Ultraviolet Radiometer 30867 y como resultado se calculó la constante de calibración en el valor de $172 \times 10^{-6} \left[\text{V} / \text{W} \cdot \text{m}^{-2} \right]$.

3.2. Deposito químico sol-gel de películas de TiO_2

3.2.1 Preparación de la solución

Para la preparación de la solución precursora, se utilizaron los siguientes reactivos: isopropóxido de titanio, etanol anhidrido absoluto, ácido clorhídrico y agua desionizada. En un matraz de bola de dos bocas con fondo plano se adicionaron 40 ml de isopropóxido de titanio (0.13 mol $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) con una pipeta volumétrica. Posteriormente se agregan al matraz 36.1 ml de etanol absoluto (0.65 mol de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) cuidando que el etanol resbale en las paredes de manera lenta. Todo el proceso anterior se realiza en un baño de hielo y con agitación constante a una temperatura aproximada de 0 °C.

Con el fin de lograr que el proceso de hidrólisis de la solución precursora sea más rápido, se adiciona una mezcla de 36.1 ml de etanol (0.65 mol de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 2.35 ml de agua desionizada (0.13 ml de H_2O) y 0.67 ml de HCl (0.008 mol de HCl). La mezcla es hecha en un vaso de precipitado y se vacía en un embudo de adición el cual previamente está cubierto por un baño de hielo. La mezcla se añade por goteo al matraz de bola cuidando que la temperatura del baño de hielo sea de 0 °C. Al comenzar el goteo de la mezcla en la solución se aprecia un color amarillento traslucido. Después de casi dos horas de goteo, la solución comienza a tener un color blanquizco, el cual continúa hasta que se termina el goteo de la mezcla [Yoko et al, 1987][Mondragón, 2001].

Una vez que termina el goteo, la solución permanece en agitación por espacio de 24 horas y se deja que el baño este a temperatura ambiente; pasado el tiempo de reacción la solución vuelve a ser traslucida de color amarillento. Finalmente el proceso termina y la solución está lista para ser utilizada.

3.2.2 Depósito químico sol-gel.

El depósito químico sol-gel de películas de TiO_2 se realizó sobre sustratos de vidrio Pyrex de 70 cm. de longitud, 5.5 mm de diámetro exterior y 1 mm de pared, y sobre tubos de vidrio de la marca Duran de 70 cm de longitud con 6 mm de diámetro exterior y una pared

de 1mm. Para el depósito de películas de TiO_2 se empleó la técnica sol-gel. El sustrato fue sometido a inmersiones en un segundo tubo lleno de la solución precursora a una velocidad de extracción de 10 cm/min. Bajo estas condiciones se adhiere al sustrato una película delgada de la solución precursora.

3.2.3 Tratamiento térmico de películas sol-gel

Una vez que se retira el sustrato de la solución precursora, se deja unos minutos a temperatura ambiente para evaporar los disolventes y posteriormente se somete a un tratamiento térmico en una mufla a una temperatura de 350 °C durante 60 a 90 minutos. Los tubos de vidrio empleados en la experimentación en este trabajo fueron sometidos a 4 ciclos de inmersión. La figura 3.3 muestra un diagrama de bloques del proceso de depósito químico sol-gel.

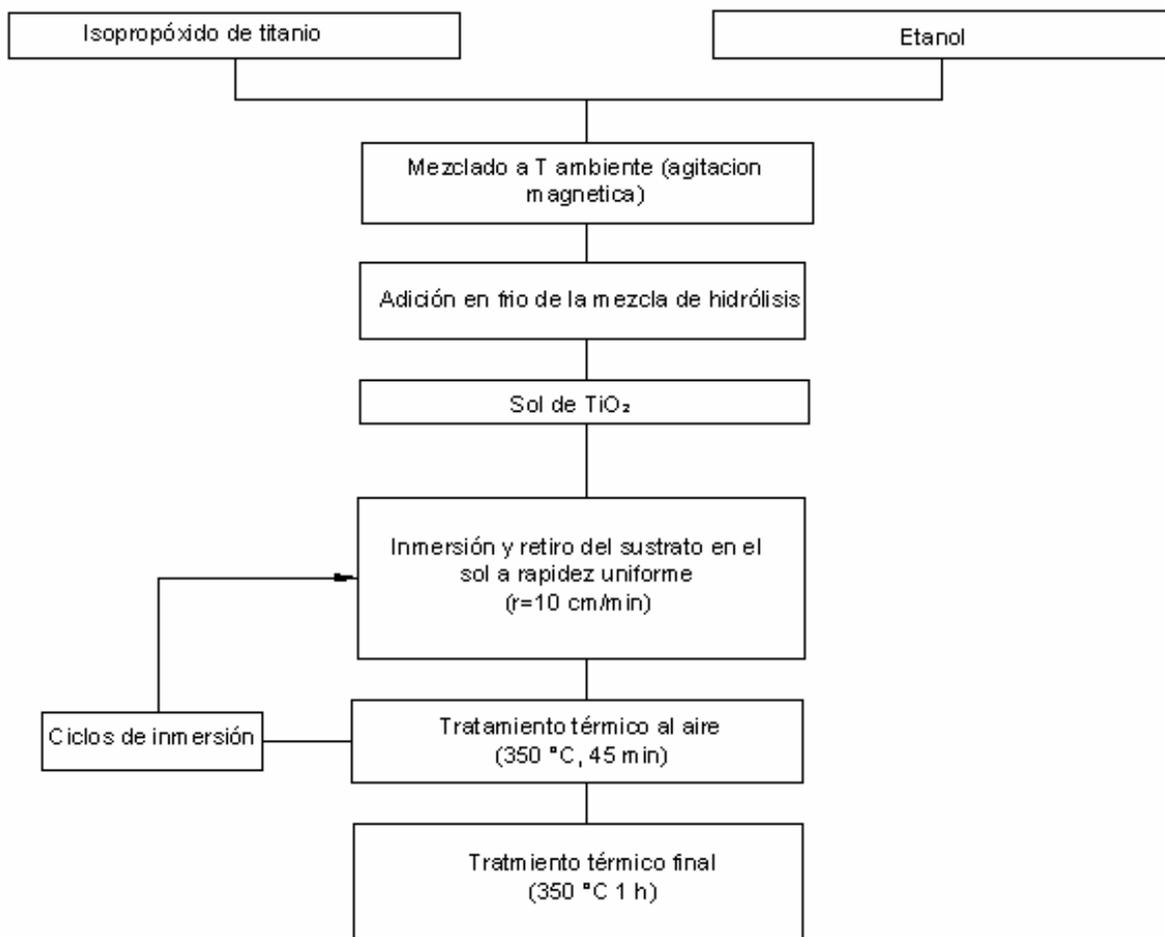


Figura 3.3 Diagrama de bloques proceso de depósito químico sol-gel de películas de TiO_2 tanto para sustratos de vidrio con geometría horizontal como con geometría cilíndrica.

3.3 El contaminante carbarilo

El carbarilo es el nombre común de un insecticida (1-naftilmetilcarbamato). Es un insecticida de contacto utilizado en el 81 % de los estados del territorio nacional, sin embargo su uso está restringido en otros países. [Román, 2001]. En México se emplea en la agricultura principalmente, se emplea para eliminar plagas en cultivos de algodón, fruta, vegetales y otros cultivos. Es también utilizado para reducir el número de frutos en árboles de manzana. A continuación se dan ciertas propiedades del carbarilo y en la figura 3.4 se muestra de manera esquemática su estructura molecular.

Nombre químico (IUPAC) 1-naftilmetilcarbamato.

Fórmula molecular: $C_{12}H_{11}NO_2$

Peso molecular: 201.2

Punto de fusión: 142 °C

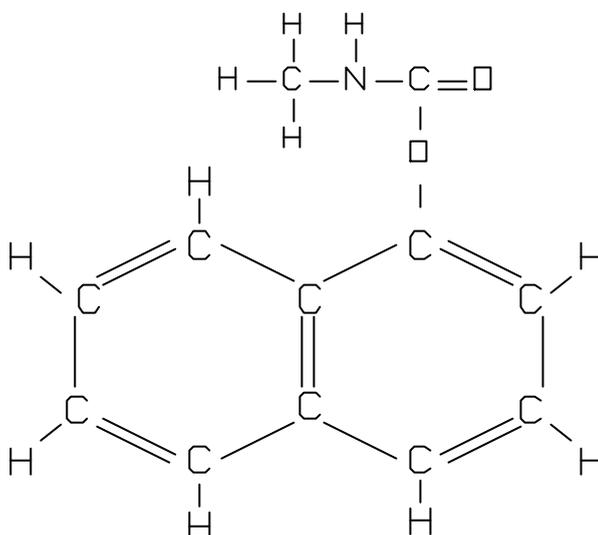


Figura 3.4. Molécula del 1-naftil metilcarbamato (carbarilo).

El carbarilo es una molécula bencénica, la cual tienen la propiedad de absorber la radiación UV en función de la concentración. A 280 nm, el carbarilo presenta su absorbancia óptica máxima.

3.3. Metodología de degradación fotocatalítica del carbarilo.

Para realizar los procesos de degradación fotocatalítica se utilizaron vasos de precipitado, los cuales contenían una solución acuosa del plaguicida carbarilo a una concentración de 0.5 mg/l. El volumen degradado fue de 2 l, para lo cual se utilizó agua deionizada. Priori al proceso de degradación se adicionó a la solución contaminada peróxido de hidrógeno como agente oxidante a concentración de 3 ml/l.

La solución de trabajo se hizo pasar a través del concentrador parabólico compuesto múltiple CPCM durante 5 y 6 horas. El fluido de trabajo fue bombeado de el depósito

(vasos de precipitado de capacidad de 3 litros) a cada uno de los CPC (de 1, 1.25, 1.5, 1.75 y 2 soles de concentración) en el Concentrador Parabólico Compuesto Múltiple. Para alimentar cada uno de los reactores fotocatalíticos con la solución contaminada, se utilizó una bomba peristáltica de 4 canales totalmente independientes, a un flujo másico de 0.280 litros por minuto. Durante cada corrida experimental se tomaron alícuotas en viales de 4 ml a tiempos de exposición de 0, 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300 y 360 minutos. Las muestras tomadas sirvieron para evaluar la degradación del contaminante en función del tiempo de exposición a la radiación solar en cada uno de los 5 CPC's.

Posteriormente, se registró la absorbancia óptica de cada muestra en el espectrofotómetro Shimadzu 1601 UV-VIS. Para el proceso de evaluación fue considerada la señal de absorbancia del carbarilo, la cual muestra un máximo a los 280 nm. Con los datos de absorbancia de una muestra pura de carbarilo se trazo una curva de calibración para el carbarilo (véase el Apéndice A), con lo cual es posible cuantificar su concentración en muestras reales. Finalmente se calcula la degradación porcentual (%) al comparar la concentración medida con respecto a la concentración inicial.

CAPÍTULO 4. EL CONCENTRADOR PARABÓLICO COMPUESTO MULTIPLE (CPCM).

4.1 Diseño de concentradores CPC con receptor tubular.

Hasta ahora los concentradores solares CPC para aplicaciones fotocatalíticas han sido diseñados con una concentración solar de 1 sol, y en ellos, más que concentrar la radiación solar, lo que se busca es alcanzar una mejor distribución de la misma. Los CPC son capaces de captar tanto la radiación directa como difusa. Debido a su baja concentración, no necesitan de sistemas de seguimiento aparente del sol, sin embargo, la intensidad de la radiación concentrada con un CPC de 1 sol no es suficiente para excitar completamente el fotocatalizador de TiO_2 . Es decir, durante la excitación del fotocatalizador con radiación de un sol de concentración, no se logra alcanzar una saturación en la concentración de pares electrón-hueco fotogenerados. En la literatura uno encuentra que la concentración de contaminante degradado en función de la concentración de la radiación solar sigue una relación matemática que va como la raíz cuadrada de la intensidad de radiación concentrada, la cual representa una parábola que se abre hacia la derecha del eje vertical [Román, 2001] [Bahnmann et al, 1991] [Okamoto et al, 1985]. Un hallazgo importante es que para bajas concentraciones de radiación, menores de 5 soles, se encuentra una relación cercanamente lineal entre la tasa de degradación y la intensidad de la radiación y, por arriba de los 5 soles, la velocidad de la reacción de degradación se incrementa muy poco. Este comportamiento es muy importante, ya que incrementando la concentración de la radiación en este rango (1-5 soles), la cantidad de contaminante degradado se incrementa linealmente.

Durante este trabajo de tesis se diseñaron 5 concentradores CPC de 1, 1.25, 1.5, 1.75 y 2 soles de concentración, integrados como un módulo denominado Concentrador Parabólico Compuesto Múltiple (CPCM). El CPCM es un sistema sin seguimiento aparente del sol y de bajo costo, el cual fue diseñado para llevar a cabo estudios de degradación fotocatalítica en función de la concentración solar. En el CPCM se verifican simultáneamente y bajo las mismas condiciones experimentales (concentración solar, concentración de catalizador, concentración de contaminante, flujo de la solución, etc.) 5 reacciones fotocatalíticas independientes, siendo el parámetro experimental la concentración solar. Para la construcción del CPCM se realizó un diseño matemático como el expuesto en la sección 2.1.3 de cada uno de los 5 CPC por medio de una hoja de cálculo. Cada CPC esta formado por una sección de involuta en la parte cercana al receptor y un segmento formado por una parábola en los extremos. Para un CPC equipado con un receptor tubular, los principales parámetros de diseño son el radio del receptor, el ángulo de media apertura llamado q_c , y la concentración solar deseada CR. A la concentración solar deseada se debe añadir un 10% por efectos del truncamiento, por medio del cual se logra un ahorro del 50 % de material y se pierde el 10 % de la concentración. El ángulo de mediana apertura es determinado con

base en esta última concentración. Una vez diseñados los 5 CPC, se procedió a su fabricación en el Taller Mecánico del CIE-UNAM. El material del que fueron fabricados los CPC fue de lamina de aluminio con una superficie de alta-reflectividad, de 0.5 mm de espesor y de una longitud de 1.45 m.

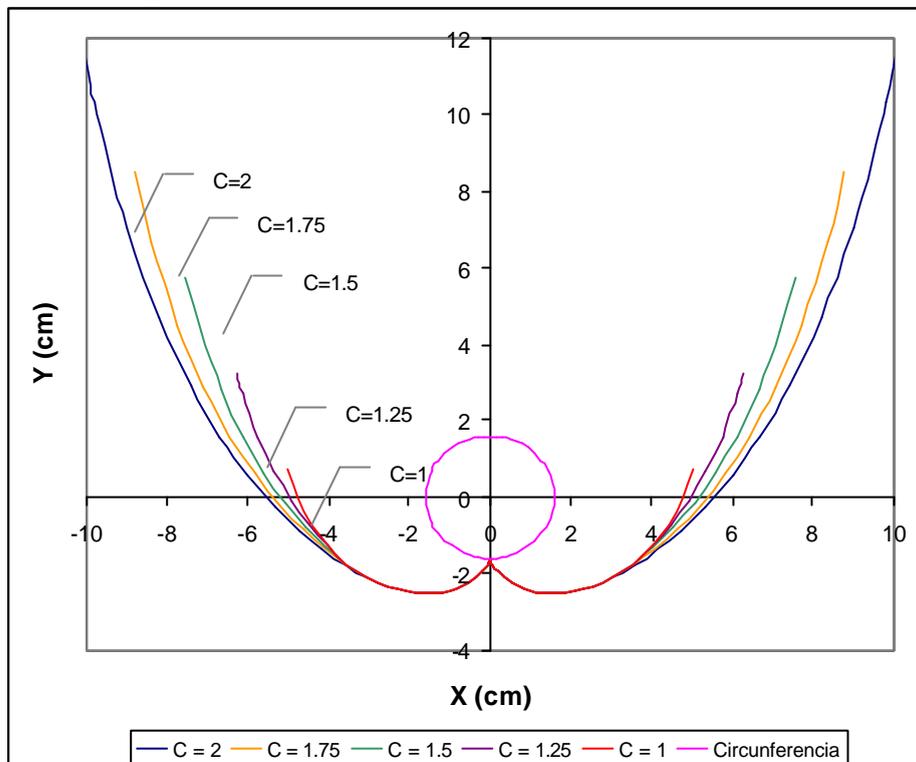


Figura 4.1. Diseño matemático de CPC de 1, 1.25, 1.5, 1.75 y 2 soles, los cuales incluyen un receptor tubular de 3.2 cm de diámetro exterior.

La figura 4.1 muestra en forma de gráfica el diseño matemático de un corte transversal para cada uno de los CPC con concentraciones de 1.0, 1.25, 1.5, 1.75 y 2.0 soles, respectivamente, y para un diámetro de receptor de 3.2 cm. En la gráfica los CPC ya han sido truncados.



Figura 4.2. Fotografía de un CPC de 1.5 soles de concentración.

En la figura 4.2 se muestra una vista tridimensional en fotografía de una sección del CPC de 1.5 soles, construido con lámina de aluminio de alta-reflectividad.

4.2 Diseño de troqueles para fabricación del concentrador CPCM.

A pesar del uso generalizado de los CPC en aplicaciones solares y para estudios en fotocatalisis heterogénea, en el Centro de Investigación en Energía, no existía la tecnología necesaria para fabricar 5 CPC con concentraciones entre 1-2 soles. Existían casos previos de fabricación de CPC en la industria privada y en investigaciones aplicadas a la refrigeración solar [Ortega, 2002], sin embargo en estos últimos la fabricación de los CPC no fue hecha en las instalaciones del Taller Mecánico del Centro.

En un principio, la fabricación de los CPC estuvo a cargo del Taller Mecánico, para lo cual se diseñó el primer juego de troqueles como se observa en la figura 4.3 y con los cuales se fabricó el CPCM.



Figura 4.3. El primer troquel diseñado en el Taller Mecánico del CIE para fabricación de CPC.

En el diseño y fabricación de CPC se debe tener un especial cuidado en que su geometría sea lo más cercano al diseño matemático, ya que los errores en la geometría de la superficie ocasionan errores en la concentración y distribución de la radiación solar. Una vez probada la factibilidad de utilizar los troqueles para la fabricación de CPC se procedió al diseño de la segunda serie de troqueles, los cuales son de mayor calidad y precisión. Esta segunda generación de troqueles se fabricó a base de materiales resistentes a grandes esfuerzos y a altas temperaturas. Para mayores detalles véase la serie de planos en el apéndice C.

Los troqueles están conformados por las siguientes piezas:

1. Troquel Hembra. Se le denomina de esta manera porque en un tetraedro de hierro dulce se maquinó la forma de un CPC. Cada tetraedro tenía una longitud de 0.75 m. Fueron maquinados por medio de CNC (Centro de maquina do con control numérico). Este sistema es también conocido como CAD/CAM. El proceso de fabricación es asistido por

computadora, y los diseños se realizan en programas llamados CAD. Los diseños son almacenados como dibujos bidimensionales y tridimensionales. La computadora va conectada a un equipo de fabricación automatizado, como por ejemplo el torno de control numérico. Véase los planos del troquel hembra en el apéndice B de numero B 01 01 2005 (6), B 01 02 2005 (7).

2. Troquel Macho. Se le denomina macho porque fue fabricado por fundición empleando como molde el troquel hembra. Tiene una longitud de 1.5 m. El material del que fue fabricado se conoce como **Zamak**. Esta es una aleación comercial de zinc con aluminio, magnesio y cobre. Es un material con buena dureza, es resistente a la tracción, con una densidad es $6,6 \text{ g/cm}^3$ y posee una temperatura de fusión de $386 \text{ }^\circ\text{C}$. El zamak es un material barato, posee buena resistencia mecánica y una adecuada deformabilidad plástica. Véase los planos de troquel macho en el apéndice B de numero B 01 01 2005 (6), B 01 02 2005 (7), B 01 03 2005 (8).

3. Mesa del Troquel. Esta es una estructura metálica diseñada para sostener, manejar y conservar los troqueles; esta diseñada para soportar una carga de 400 kg. La mesa esta fabricada en PTR de hierro dulce, de cedula ligera de $1 \frac{1}{2}$ " y es también empleada para facilitar el manejo de los troqueles al momento de troquelar los CPC en lámina de aluminio. Véase los planos de la mesa troquel en el apéndice B de numero B 03 01 2006 (11), B 03 02 2006 (12), B 03 03 2006 (13).

4. Base de Troquel. Esta es una estructura metálica de PTR de $1 \frac{1}{2}$ " en un plano horizontal, la cual fue diseñada para fijar y unir a lo largo dos troqueles hembra de 0.75 m asegurando que estén debidamente alineados. Con ello ahora se cuenta con troqueles macho y hembra de 1.5 m de longitud. La base del troquel permite un fácil acoplamiento de los troqueles a la mesa. Véase los planos en el apéndice B de numero B 02 01 2006 (9), B 02 02 2006 (10).

La figura 4.4 muestra los troqueles hembra y macho, la mesa y la base, como explicados anteriormente.



Figura 4.4. Fotografías de los troqueles hembra y macho, mesa y base.

4.3 Diseño integrado del CPCM.

Para conjuntar el CPCM, se diseñó un cajón de material aglomerado donde fueron montados cada uno de los 5 CPC de 1, 1.25, 1.5, 1.75 y 2 soles; dicho soporte garantiza las mismas condiciones experimentales para cada una de las reacciones fotocatalíticas en fase heterogénea. El CPCM fue diseñado para estudiar la velocidad de degradación del contaminante en función de distintos niveles de concentración de la radiación, por lo que cada receptor (reactor fotocatalítico) en el CPCM es independiente el uno del otro. A continuación se describe la construcción de sus partes principales:

- a) Cada uno de los CPC fueron fabricados en lámina de aluminio de 0.5 mm de espesor y con una superficie altamente reflectiva.
- b) El cajón para montaje del CPCM, sostiene y fija cada uno de los canales parabólico compuesto de lámina de aluminio, por medio de costillas que evita que se deforme la forma geométrica de los concentradores. El cajón esta hecho de madera fina MDF de 1.8 cm de espesor. Véase los planos en el apéndice B de numero A 02 01 2005 (4), A 02 02 2005 (5).
- c) Para soportar el cajón de madera donde se encuentran montado el CPCM Se diseñó una estructura en cuadrado PTR de 1 ½ ”, como se muestra en la figura 4.4. En dicha estructura es posible cambiar la inclinación con respecto a un plano horizontal y con ello se fija el CPCM a la latitud a la cual estamos en Temixco, Morelos que es de 19°. El CPCM esta diseñado para cambiar la inclinación del CPCM con respecto al suelo en 4 posiciones. Véase los planos en el apéndice B de numero A 01 01 2005 (1), A 01 02 2005 (2), A 01 03 2005 (3).



Figura 4.5. Fotografía del CPCM fabricado en el CIE-UNAM.

4.4 Descripción y operación del CPCM.

En el CPCM, cada uno de los reactores fotocatalíticos de manera independiente está conectado en un circuito cerrado por donde circula la solución contaminada. El circuito está constituido por el tubo del fotorreactor (tubo de vidrio de 3.2 cm de diámetro exterior por 3 mm de pared) situado en el receptor de cada CPC, una tubería de PVC comercial de 1/2" y 1" de diámetro y un depósito de reserva (un vaso de precipitado de 3 l), donde se deposita la solución contaminada. Para sellar la unión de la tubería de PVC de 1" con el tubo de reactor, se empleó un O-ring de neopreno comercial de 1" de diámetro exterior. Dentro de cada fotorreactor (el tubo de vidrio de 32 mm) se colocan 2 juegos de 6 tubos de vidrio pyrex recubiertos con película de TiO₂, véase los planos en el apéndice C. Para llevar a cabo la recirculación del fluido contaminado se utiliza una bomba peristáltica de 4 canales independientes, el flujo se mantiene constante a 0.280 l/min. Cuando se acciona la bomba peristáltica, el fluido es impulsado de la reserva hacia el fotorreactor, el cual posteriormente regresa a su respectiva reserva para iniciar un nuevo ciclo de recirculación.

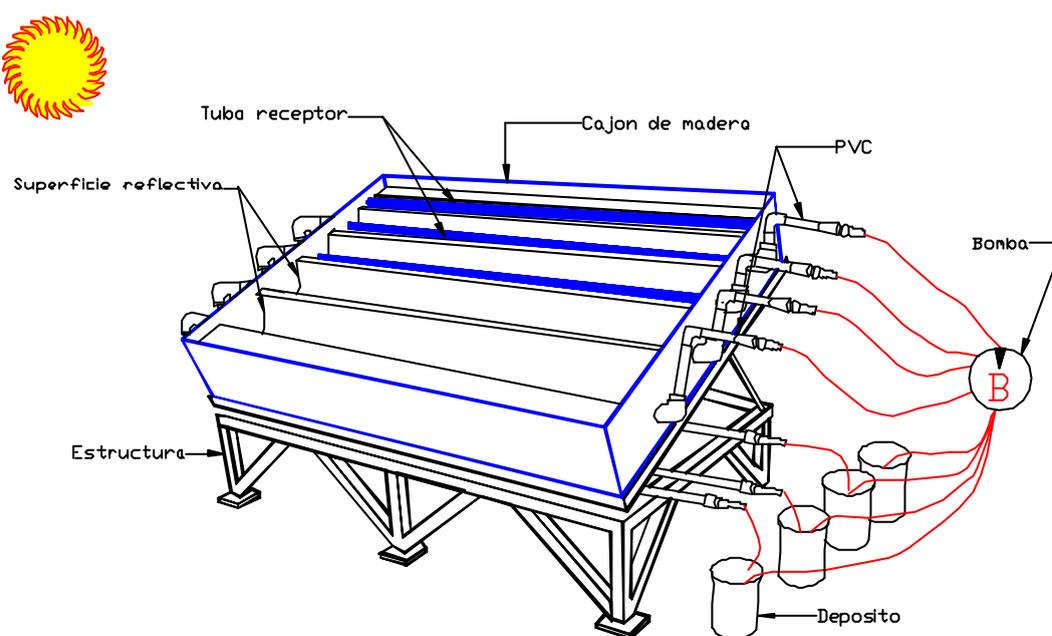


Figura 4.6. Sistema de recirculación de cada reactor fotocatalítico en el CPCM.

CAPITULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El manejo del catalizador en forma de película ofrece amplias ventajas con respecto al catalizador en forma de polvo. Dentro de las ventajas principales que un fotocatalizador inmovilizado ofrece se encuentra el ahorro de material, su fácil manejo sobre sustratos, no hay que filtrarlo, y el ahorro de tiempo en la separación al final del tratamiento. Otra ventaja es que ofrece una mayor facilidad para su caracterización experimental, comparada con el catalizador en polvo.

5.1 Análisis de difracción de rayos-X de películas de TiO₂

En la figura 5.1 se muestran los patrones de difracción de rayos-X películas de TiO₂ puro inmovilizadas sobre vidrio con geometría plana. Para este análisis se utilizó un sustrato con cuatro inmersiones en la disolución del sol de TiO₂ [Gelover, 2005]. Como se puede observar, la cristalización del dióxido de titanio es difícilmente perceptible a los 250° C, siendo los picos de difracción intensos de los 350° C en adelante. La estructura cristalina encontrada corresponde a la fase cristalina anatasa, de acuerdo con el patrón estándar del JCPDS 21-1272. Como se aprecia en la figura 5.1, la señal de mayor intensidad se encuentra a un valor $2\theta=25.28$ y corresponde al reflejo (101) de la estructura cristalina de la anatasa. Esta señal es tomada como referencia para expresar la intensidad de las otras señales en el difractograma, para las cuales se indica a continuación su posición (en 2 θ grados) y en paréntesis su intensidad relativa, 37.8 (20%), 48.05 (35%), 53.89 (20%), 55.06 (20%), y 62.69 (14%). La fase anatasa predomina aún hasta 525° C. Las películas de TiO₂ resultan ser policristalinas, con cristales orientados en las direcciones perpendiculares a los planos cristalinos referidos en la figura 5.1. Para las películas de TiO₂ se calculó un tamaño de grano de 15 nm.

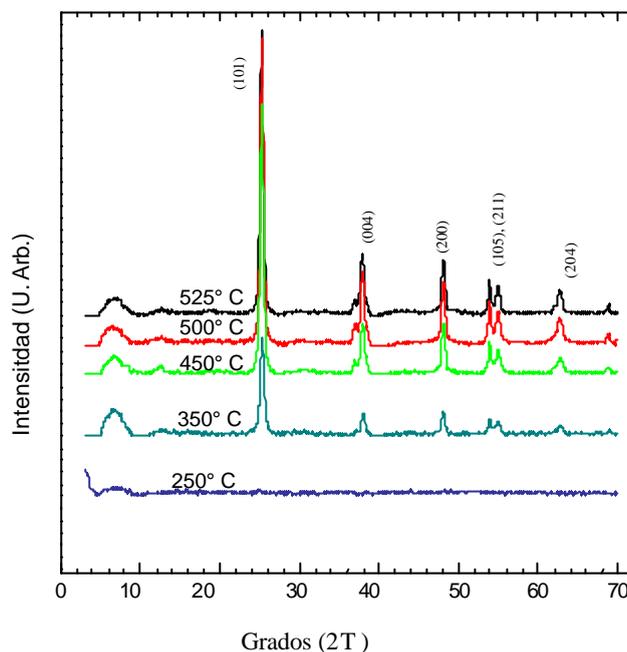


Figura 5.1. Patrón de difracción del catalizador inmovilizado de TiO₂ con fase cristalina anatasa.

5.2 Medidas de fotorrespuesta.

Para corroborar que el catalizador inmovilizado de TiO₂ posee propiedades fotosensibles bajo irradiación solar, es necesario realizar estudios de fotorrespuesta. Una curva de fotorrespuesta es una medida directa de la capacidad del material semiconductor para generar pares electrón-hueco bajo iluminación, adicionalmente, a partir de ella es posible calcular la conductividad eléctrica en oscuridad s_{osc} y bajo iluminación s_{luz} . La figura 5.2 muestra la curva de fotorrespuesta (fotocorriente) de TiO₂ inmovilizado sobre tubos de vidrio pirex, la cual presenta una corriente en oscuridad de 1.0×10^{10} A. Considerando un voltaje aplicado entre terminales de 10 V, la corriente en oscuridad y un espesor de película de TiO₂ de 800 nm, se calculó una conductividad en oscuridad $s_{osc} = 1.672 \times 10^{-7} [\Omega-cm]^{-1}$. La relativamente alta conductividad del TiO₂ se explica ya que este material es un semiconductor tipo n. En óxidos metálicos, el carácter tipo n esta dado por deficiencias de oxígeno, las cuales actúan como donadores de electrones. La ausencia de oxígeno trae como consecuencia la presencia de átomos de metal no enlazados, cuyos electrones contribuyen a la conducción. Bajo iluminación, la corriente eléctrica se incrementa drásticamente, casi cuatro ordenes de magnitud respecto a la corriente en oscuridad, y se alcanza una fotocorriente de 7.7×10^7 A, lo cual es debido a la absorción de fotones con energía igual o mayor que el valor de energía de la banda prohibida. La excitación electromagnética incrementa la concentración de electrones en la banda de conducción y por tanto la corriente (fotocorriente) medida a través del semiconductor. Un cálculo de la

conductividad eléctrica bajo iluminación da un valor de $s_{\text{luz}} = 12.8 \times 10^{-4} [\Omega\text{-cm}]^{-1}$. El último segmento de la curva de fotorespuesta se define una vez que se suspende la iluminación y donde el proceso predominante es la recombinación de los pares electrón-hueco. Al no haber mas fotones cesa la generación de pares electrón – hueco, y aquellos que habían sido generados durante la iluminación no duran más de algunos segundos, por lo que la corriente decae.

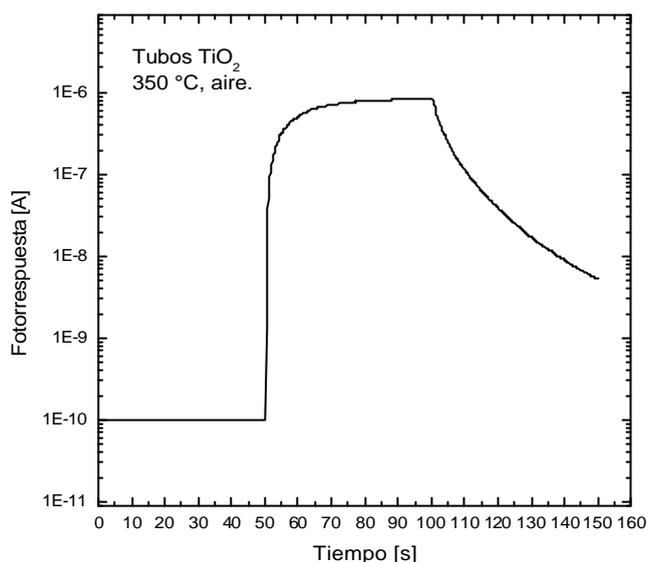


Figura 5.2 Curva de fotorespuesta de TiO_2 inmovilizado sobre tubos de vidrio pirex de 6 mm de diámetro y 1 mm de espesor. El catalizador inmovilizado fue sometido a un tratamiento térmico a 350 °C durante 45 minutos entre cada inmersión. El espesor de película es de 800 nm.

5.3 El fotocatalizador de TiO_2 utilizado en el CPCM

Para uso en los reactores fotocatalíticos del CPCM, el fotocatalizador TiO_2 fue inmovilizado sobre tubos de vidrio pirex (1.5 m de longitud, 5.5-6 mm de diámetro exterior y 1 mm de pared) tanto en su parte interna como en su parte externa. Cada tubo de vidrio pryex fue recubierto con una película de TiO_2 con un espesor aproximado de 800 nm tratada térmicamente en aire después de su último ciclo de inmersión a una temperatura de 350 °C durante 60 minutos. Los tubos de vidrio pirex que contenían el catalizador TiO_2 inmovilizado fueron colocados en cada uno de los reactores fotocatalíticos del CPCM por medio de pequeños soportes de aluminio como se muestra en la figura 5.3. Para mayores detalles de diseño de los soportes véase los planos en el apéndice C. Los soportes, de forma de un disco perforado, son capaces de sostener dentro del reactor fotocatalítico 6 tubos de vidrio pirex a la vez y garantizar un flujo adecuado de la solución. El arreglo geométrico y la determinación del número de tubos que deben de ir al interior de cada reactor en el CPCM para optimizar la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos ha sido ya reportado en la literatura [Aponte y Jiménez, 2005].

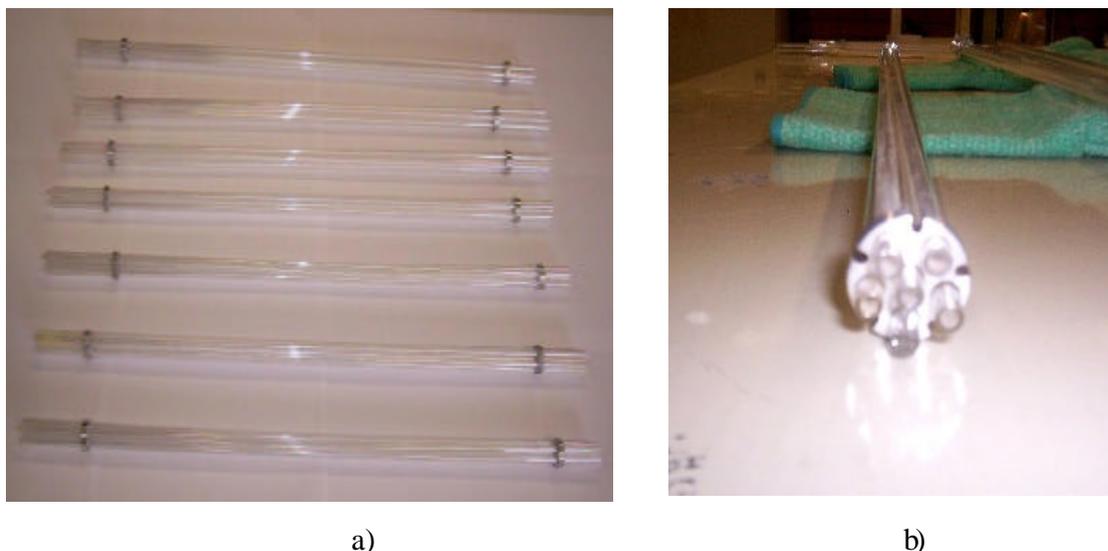


Figura 5.3 a) Arreglos de 6 tubos cada uno con película delgada de TiO_2 y b) soporte para tubos recubiertos con TiO_2 .

En la figura 5.3a se observan 7 arreglos de 6 tubos de vidrio pyrex cada uno recubiertos con películas delgadas de TiO_2 , los cuales están listos para ser introducidos en cada uno de los reactores fotocatalíticos del CPCM. En la figura 5.3b se observa una fotografía de frente de un arreglo de 6 tubos de vidrio pirex sostenidos por el soporte de aluminio.

Para el cálculo de la cantidad de TiO_2 en la película inmovilizada se determinó un espesor de película de 800 nm, un diámetro interior de los tubos pirex de 4mm y exterior de 6mm con longitud de 70 cm, un arreglo de 12 tubos por cada tubo receptor de diámetro interior de 26 mm y 1.4 m de longitud. Asimismo se consideró un valor de la densidad de la anatasa de 3.41 g/cm^3 dado por [Bokhimi et al, 1995]. Para el cálculo de la concentración de fotocatalizador se tomó en cuenta únicamente el volumen de agua contenido en el tubo receptor y no el total. El valor de cantidad de catalizador por volumen de agua obtenido es de 0.9685 g/l , lo cual es cercano a la concentración de 1 g/l de otros experimentos hechos con polvo.

5.4 Degradación del plaguicida carbarilo utilizando el CPCM.

La figura 5.4 muestra las curvas de degradación fotocatalítica obtenidas con el Concentrador Solar Parabólico Compuesto Múltiple (CPCM). Las gráficas muestran la degradación fotocatalítica del plaguicida carbarilo en solución acuosa en función del tiempo de irradiación. La concentración inicial del contaminante fue de 50 mg/l , no se utilizó ningún agente oxidante y se manejó un volumen total de 2 l de solución contaminada. En la figura 5.4 las curvas se presentan en función del tiempo de exposición y de la razón de concentración solar de cada CPC: a) 1 sol, b) 1.5 y c) 2 soles. Para todos los casos se observa un decaimiento exponencial en la concentración de contaminante en

función del tiempo de exposición, sin embargo, la rapidez de la degradación es ligeramente mayor cuando se utiliza el concentrador CPC de 2 soles que cuando se utiliza una concentración de 1 sol. En promedio se alcanza un 50 % de degradación del contaminante al término de 5.5 hr de exposición a la radiación.

La figura 5.5 muestra las curvas de degradación fotocatalítica del plaguicida carbarilo en solución acuosa en función del tiempo de irradiación y adicionando H_2O_2 . La concentración inicial de contaminante fue de 50 mg/l, de peróxido de hidrogeno (H_2O_2) de 3 ml /l y se manejó un volumen total de 2 l de solución contaminada. En estas investigaciones anteriores se ha determinado que una concentración de 3 ml/l de peróxido de hidrogeno resulta apropiada para incrementar los niveles de degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos [Roman, 2001] [Blanco, 2002].

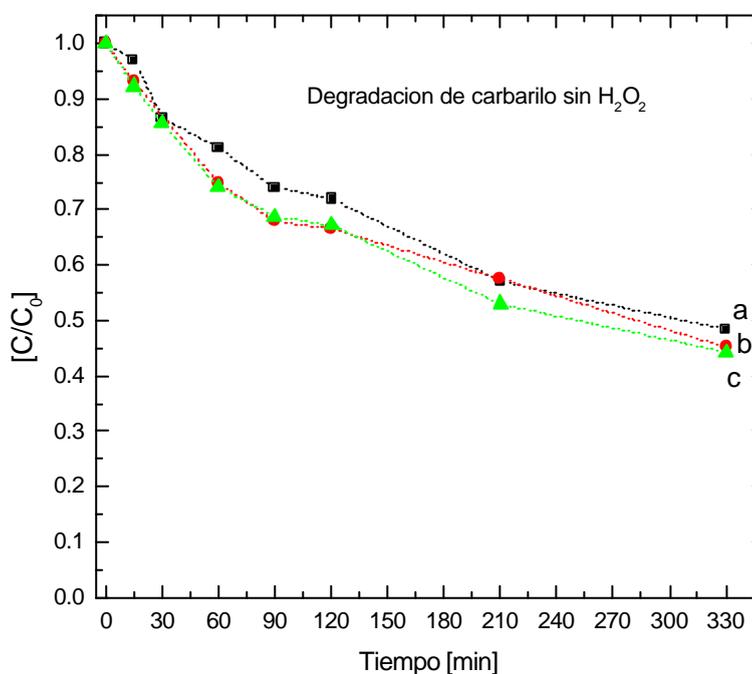


Figura 5.4. Degradación fotocatalítica de carbarilo en función del tiempo para concentradores CPC de a) 1, b) 1.5 y c) 2 soles de concentración.

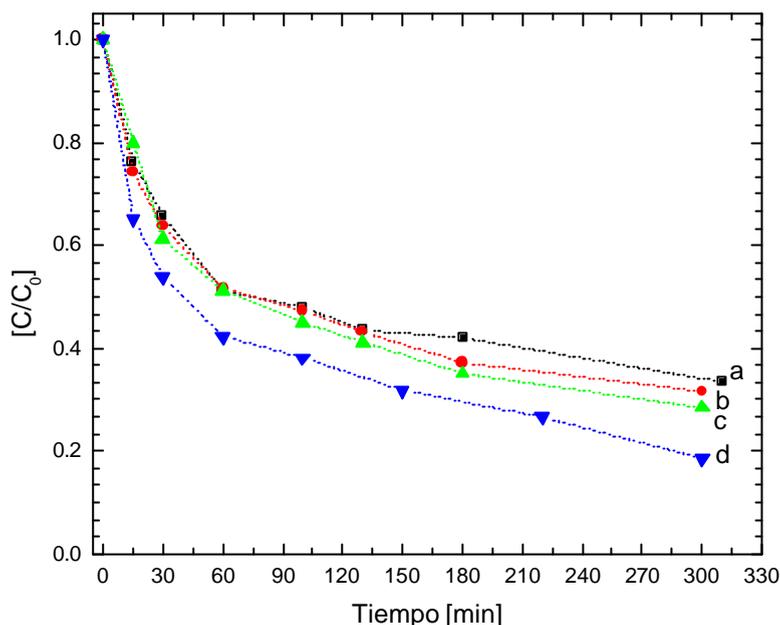


Figura 5.5 Degradación del plaguicida carbarilo en función del tiempo de exposición para diferentes razones de concentración solar: a) 1, b) 1.5, c) 1.75 y d) 2 soles. Para estos casos se ha adicionado H_2O_2 a una concentración de 3 g/l.

El CPCM es capaz de proporcionar radiación sola a una concentración de a) 1, b) 1.5, c) 1.75 y d) 2 soles. Primeramente, uno puede observar un comportamiento similar para los cuatro diferentes casos, esto es, un decaimiento exponencial en la parte inicial del proceso y un decaimiento lineal en la parte final del gráfico. Seguidamente se observa que la degradación del contaminante es mayor a medida que aumenta la razón de concentración de la radiación solar. La degradación fotocatalítica de mayor rapidez ocurre con en el CPC de 2 soles donde se observa una degradación de cerca del 80 % al cabo de 5 horas. Así mismo disminuye la degradación total conforme se disminuye la razón concentración obteniéndose la menor degradación del contaminante (67 %) para el CPC de 1 sol.

Como se ha mencionado anteriormente, los pares electrón-hueco generados bajo la iluminación de la superficie de TiO_2 con radiación solar, migran hacia la superficie del semiconductor y al reaccionar con la red cristalina producen los radicales hidroxilo $\bullet OH$, los cuales son altamente oxidantes y responsables para llevara acabo la degradación de las moléculas de los contaminantes orgánicos. Estas reacciones químicas siguen ocurriendo mientras el fotocatalizador se encuentre bajo iluminación provocando que la concentración del contaminante disminuya a medida que avanza el tiempo.

Con relación a los diferentes valores de concentración existe un comentario interesante. El CPC de 2 soles tiene un área de apertura cerca del doble que el CPC de 1 sol, no obstante, el CPC de 2 soles por su geometría pierde una parte de la radiación difusa, un 25%. cuando se incrementa la concentración solar. Sin embargo, el incremento del CPC a 2 soles incrementa en un 75% la radiación UV en comparación con el CPC de 1 sol. Para el caso

de los CPC de 1.5 y 1.75 (curva b y c) las curvas de degradación quedan entre la curva a) y d), y solo se aprecia una pequeña diferencia en la degradación; siempre el CPC de 1.75 degradó más rápidamente el contaminante que el de 1.5.

También es necesario aclarar, que puede existir un pequeño error experimental al momento de estimar la concentración del carbarilo, sin embargo este error influiría de manera semejante en todas las muestras, por lo que al realizar la comparación en igualdad de condiciones esto no representa mayor problema. Este puede deberse a que la concentración del contaminante se determina por medio de la absorbancia de la solución medida con el espectrofotómetro, sin embargo la absorbancia de la solución puede no ser exclusiva del carbarilo, sino también de otras especies, como el naftol y naftoquinonas que son productos de la fototransformación de carbarilo en solución [Brahmia and Richard, 2003] [Gelover, 2005]. Otro error experimental se puede deber a los errores de superficie de cada CPC, es decir, debido a las malformaciones geométricas que se tienen al momento de la fabricación. En este trabajo no se determinó el efecto de estas deformaciones de la geometría de cada concentrador.

5.5 Análisis de la energía UV acumulada disponible en el CPCM.

Es bien conocido que la potencia radiante que incide sobre una superficie se mide en $[W/m^2]$; dependiendo del área de captación, la cantidad de energía que se recibe aumenta o disminuye según se incremente o disminuya el área de captación, respectivamente. Comparar la degradación fotocatalítica alcanzada en cada uno de los concentradores del CPCM con distinta razón de concentración solo en función del tiempo de exposición es una comparación limitada. Un CPC de 1.5 soles tiene una área de apertura aproximadamente de 50 % más grande que la del concentrador de 1 sol, para el mismo diámetro de receptor. En el caso del CPC de 2 soles su área de apertura es cerca del doble, cuando se compara con el CPC de 1 sol; esto aparentemente implicaría que la energía solar incidente sobre un colector de 2 es el doble de energía incidente sobre el CPC de 1 sol. Esto no es cierto, ya que al aumentar la razón de concentración, disminuye el ángulo de mediana apertura y disminuye también la captación de radiación difusa. Por lo tanto, para comparar la eficiencia de un CPC entre 1 y 2 soles de concentración durante el proceso de degradación fotocatalítica, no basta únicamente evaluar la degradación del contaminante en función del tiempo de irradiación únicamente, sino que es necesario evaluarla en términos de la Energía UV acumulada disponible, es decir, en términos de la relación entre la degradación del carbarilo con respecto a cada unidad de energía UV incidente sobre la área de apertura de cada CPC.

La energía acumulada disponible se calcula de la siguiente manera :

$$E_{DIS} = \int G_{UV}(t) \frac{A_a}{V} dt$$

Donde:

E_{DIS} - Energía acumulada disponible

- $G_{UV}(t)$ - Radiación ultravioleta recibida al tiempo t .
- A_a - Área de apertura del CPC.
- V - Volumen de agua.

Para los cálculos, por cuestiones prácticas es muy complicado medir $G_{UV}(t)$ cada segundo por lo que se adopta el valor de $G_{UV}(t)$ medido en intervalos de cada 5 minutos. Posteriormente para calcular $\int G_{UV}(t) dt$ se considera que el área bajo la curva entre el tiempo t_1 y t_2 es igual a la suma de pequeños rectángulos de altura $G_{UV}(t)$ y ancho de 300 s (5 min) entre los tiempos t_1 y t_2 . El área de apertura A_a , es constante y se puede sacar de la integral. A_a aumenta linealmente a medida que aumenta la concentración de cada CPC. El volumen V para todos los casos es de 2 litros. De esta manera se determina la cantidad de energía acumulada disponible para cada intervalo de tiempo que dura la medición y para cada CPC. La figura 5.6 muestra la curva de Radiación Ultravioleta $G_{UV}(t)$ registrada en la Estación Meteorológica del CIE-UNAM para un día de verano del año 2006, donde se observa un máximo en la radiación ultravioleta alrededor de las 14:00 horas.

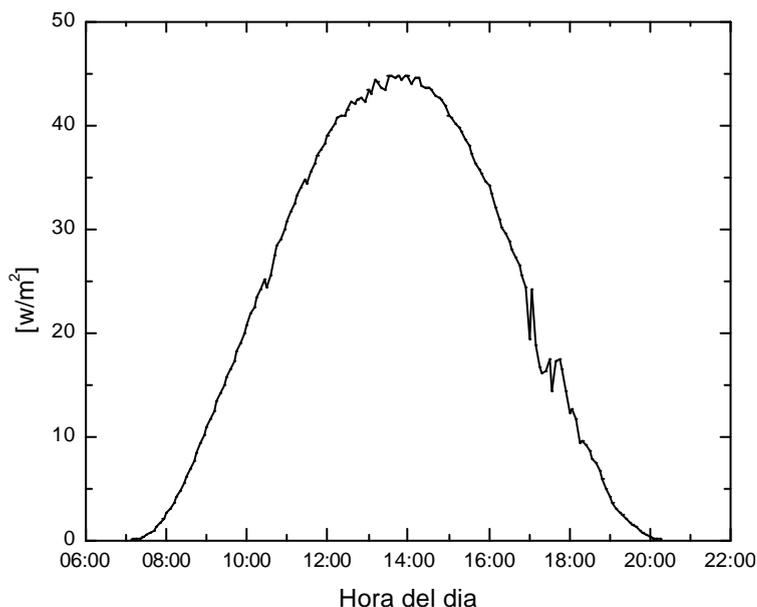


Figura 5.6. Radiación ultravioleta (G_{UV}) 16 de agosto del 2006 en Temixco, Morelos. Latitud $18^{\circ} 51' N$ y longitud $99^{\circ} 14' O$.

En la figura 5.7 se muestra de manera gráfica la curva de degradación del carbarilo en función de la energía UV acumulada disponible. Para todos los casos, se observa un decaimiento exponencial de la concentración del contaminante en función de la concentración solar de los concentradores CPC: a) 1, b) 1.5, c) 1.75 y d) 2 soles. En esta grafica se observa que la eficiencia energética disminuye a medida que aumenta la concentración, es decir que el concentrador CPC de 1 sol es más eficiente que el de 1.5, y este a su vez que el de 1.75. Sin embargo, al momento que se llega al CPC de 2 soles existe

un salto en la eficiencia energética, colocándose el CPC de 2 soles muy cerca de los valores registrados por el CPC de 1 sol. Esta grafica parecería mostrar que el CPC de 2 soles y el de 1, presentan las mismas eficiencias, con una ligera ventaja del CPC de 1 sol, es decir, es el que mejor utiliza cada unidad de energía disponible. Sin embargo, los niveles de degradación alcanzados son mayores cuando se utiliza el CPC de 2 soles que cuando se utilizan los otros CPC's.

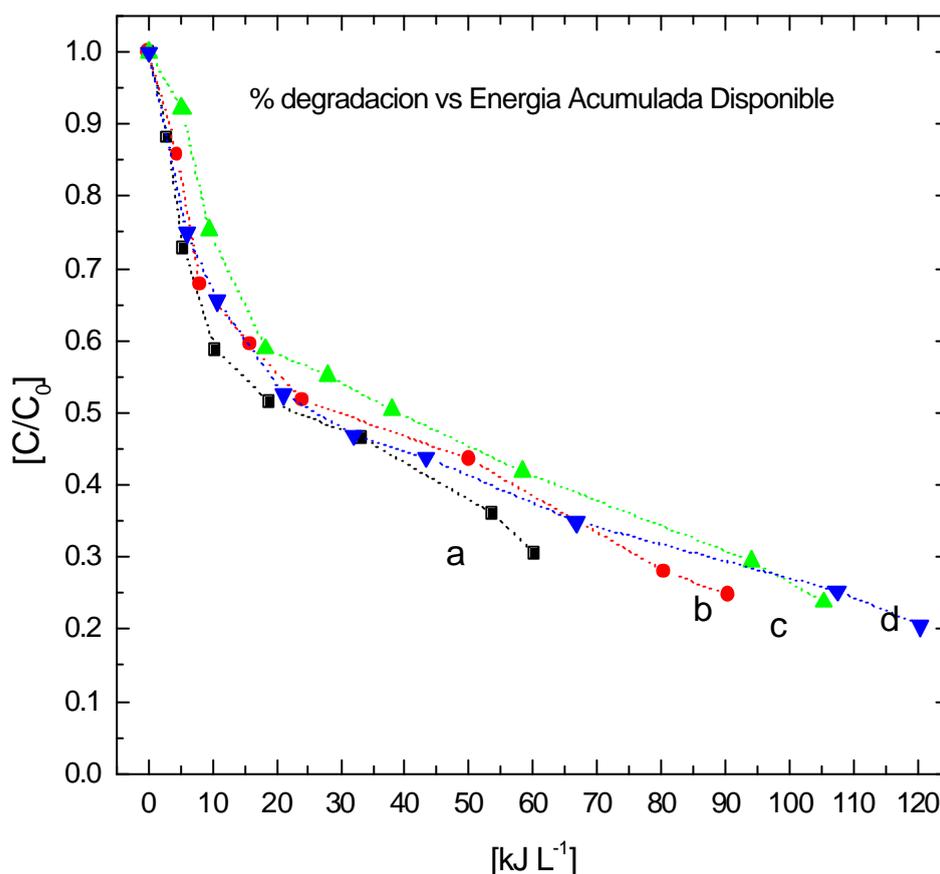


Figura 5.7 Degradación fotocatalítica de carbarilo en función de la energía acumulada disponible para CPC de a) 1, b) 1.5, c) 1.75 y d) 2 soles de concentración y con H₂O₂.

5.6 Análisis de Energía UV Acumulada colectada.

El cálculo de energía acumulada disponible, como ya se mencionó, presenta un resultado de eficiencia energética contrastante, por que solo se considera el aumento de energía disponible debido al incremento de área de apertura, sin embargo se desprecian las pérdidas de radiación difusa debido a la disminución del ángulo de mediana apertura, es decir, que sólo se consideró la radiación ultravioleta disponible por área sin considerar la energía que realmente llega al receptor. Si a la energía UV acumulada disponible le restamos las pérdidas de energía difusa, se obtiene lo que se conoce como la energía UV acumulada

colectada $E_{colecUV}$. Para calcularla es necesario determinar primeramente el valor de radiación ultravioleta considerando las pérdidas de radiación difusa $G_{colecUV}$. Se sabe que esta, sin considerar errores de superficie y geometría, es para el caso de días con poca nubosidad $G_{colecUV} = \frac{1}{2} G_{UV} (1+1/C)$. Este nuevo cálculo de eficiencia energética ofrece una mejor evaluación de la eficiencia fotocatalitica para cada CPC. El cálculo de la energía UV acumulada colectada $E_{colecUV}$ se realiza de la siguiente manera:

La energía acumulada colectada se calcula al considerar que:

$$E_{colecUV} = \int G_{colecUV}(t) \frac{A_a}{V} dt$$

Donde :

$$G_{colecUV} = \frac{1}{2} G_{UV} + \frac{1}{2} \frac{1}{C} G_{UV}$$

La anterior relación es una aproximación valida en días con poca nubosidad y C es la concentración de cada CPC.

Los resultados obtenidos al considerar la degradación fotocatalítica del carbarilo con respecto a la energía UV acumulada colectada, se presentan en la figura 5.8, donde se muestran las curvas de degradación cuando se utilizan los CPC de a) 1, b) 1.5, c) 1.75, y d) 2 soles. En la figura 5.8 se puede observar que las eficiencias energéticas son aproximadamente similares lo cual teóricamente es correcto, por qué al tener la misma cantidad energía acumulada, la degradación debería ser la misma sin importar la forma en como fue captada, sin embargo se alcanza a notar que el CPC de 2 soles presenta una eficiencia energética un poco mayor a la ocurrida utilizando los otros 3 CPC de menor concentración.

El aumento en la velocidad fotocatalitica se debe a que al aumentar la concentración de los CPC, aumenta la intensidad fotónica (# fotones/ unidad de área x unidad de tiempo) y por consecuencia la cantidad de energía entregada por cada CPC. El incremento en el número de fotones incrementa el número de pares electrón-hueco fotogenerados en el TiO_2 y como consecuencia la concentración de radicales $\bullet OH$ y por lo tanto aumenta la velocidad de degradación del carbarilo. Sin embargo, contrasta con el hecho de que la eficiencia del CPC de 1 sol sea un poco mejor que la de 1.5 soles y que esta a su vez sea un poco mayor la del de 1.75 soles. Esto pudiera explicarse debido a que al aumentar la razón de concentración se incrementa la capacidad de concentrar la radiación directa, pero se pierde la capacidad para captar la radiación difusa, los pares electrón-hueco fotogenerados por radiación directa no alcanzan a compensar la perdida por radiación difusa.

En el caso del concentrador CPC de 2 soles, la radiación directa alcanza a compensar y rebasar la pérdida de energía por radiación difusa, con lo que la generación de pares

electrón-hueco (y de radicales $\bullet\text{OH}$) se ve mas favorecida con relación al caso del CPC de un sol de concentración y por lo tanto se incrementa la degradación del contaminante.

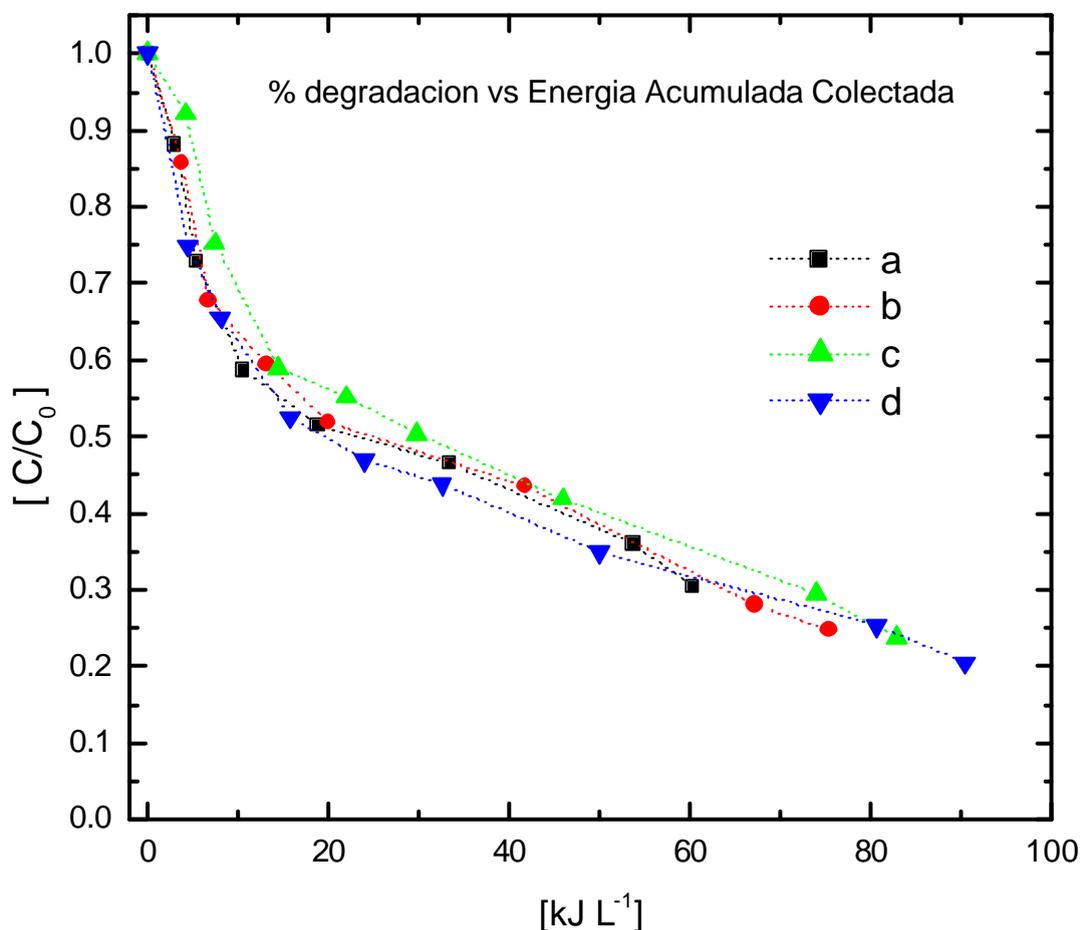


Figura 5.8 Degradación fotocatalítica del carbarilo en función de la Energía UV Acumulada Colectada por CPC de a) 1, b) 1.5, c) 1.75 y d) 2 soles.

5.7 Costos actuales.

En la tabla 5.1 se presentan los costos tanto de materiales como reactivos químicos y equipo, adquiridos para la construcción del CPCM. En la tabla 5.1 no están incluidos los costos de fabricación ya que el CPCM fue construido en el Taller Mecánico del CIE. De esa tabla se puede observar que la parte mas cara del CPCM fue la compra de la bomba peristáltica, la cual constituye el 73.41% del costo del CPCM. Seguidamente se tiene el costo de reactivo de isopropoxido de titanio, no obstante, se considera que la cantidad total de reactivo solo se utilizó el 30%. Posteriormente, para la fabricación del CPCM se erogó una cantidad de \$ 4, 036.00 M.N. para la compra materiales de aluminio y PVC, lo cual se considera una cantidad muy baja.

Tabla 5.1. Costos de materiales, reactivos y equipo para la construcción del CPCM

Resumen de Costos del CPCM para estudios de Fotocatálisis Heterogénea			
Concepto	Precio unitario (\$ M.N.)	Cantidad	Precio Total (\$ M.N.)
Hoja de aluminio Alanud 1.22 x 2.44 m ²	595	2	1190
Madera fina MDF 1.44 x 2.88 m	395	1	395
Tubo pyrex Diámetro 6 mm x 1.5 m	20	30	600
Tubo pyrex Diámetro 32 mm x 1.5 m	200	5	1000
Tubería, codos, reductores y adap. PVC	851	1	851
Frasco de Isop. de Titanio de 2.5 L	2000	1	2000
		Subtotal	6036
Bomba Peristáltica de 4 cabezas	17500	1	17500
		Total	23536

5.8. Discusión de resultados.

Un análisis de las cuatro últimas secciones permite concluir que al aumentar la concentración de la radiación solar, se incrementa la cantidad de energía o equivalentemente el número de fotones por cada Mol de agua, lo cual lógicamente produce un aumento de la velocidad de degradación fotocatalítica. En este sentido, el concentrador CPC que capta más energía, por ser el de mayor área de apertura, es el CPC de 2 soles, y por lo tanto, donde ocurre la degradación más rápida del contaminante. Sin embargo, si el análisis comparativo se realiza sobre la cantidad de Energía UV Acumulada Disponible, la conclusión es que el CPC de 1 sol presenta una ligera ventaja en la eficiencia fotocatalítica sobre los demás concentradores solares. No obstante, los dispositivos CPC encargados de concentrar la radiación solar presentan como restricciones geométricas que al aumentar la concentración disminuye el ángulo de apertura y por ende la capacidad para concentrar la radiación difusa, lo cual significa que al aumentar la concentración solar disminuye la cantidad del recurso solar difusamente disponible que se aprovecha. Al evaluar la eficiencia

fotocatalítica en función de la energía que realmente llega al tubo receptor, la Energía UV Acumulada Colectada, el resultado es que los 4 CPC funcionan de manera muy similar. En resumen el aumento de la intensidad de la radiación solar en el intervalo de 1-2 soles en CPC trae como consecuencia un aumento en la degradación del contaminante con respecto al tiempo y un funcionamiento similar en términos energéticos efectivos.

La respuesta a la pregunta concreta de ¿que es más conveniente utilizar para aplicaciones de fotoquímica solar, el CPC de 1 sol o el de 2?. La respuesta no es sencilla. Depende en gran medida del punto de vista desde el cual se tome la decisión: desde un punto de vista de aprovechamiento efectivo o de explotación intensiva. Es decir, ¿que se prefiere? ¿perder tiempo o perder energía?. Si se llevará a cabo la instalación de una planta piloto con CPC's de 2 soles para tratar el mismo volumen de agua que la que ocuparía una planta hecha por CPC de 1 sol se lograrían degradaciones fotocatalíticas más rápidas pero se desperdiciaría un poco más de la energía UV disponible. Si se tratará de un recurso finito como lo es el petróleo, la respuesta sería mas complicada, pero para el caso del recurso solar, el cual es hasta cierto punto es un recurso "ilimitado", la respuesta es que conviene mas utilizar concentradores CPC de 2 soles; la energía solar no aprovechada se desperdicia, se quiera o no. La tabla 5.2 resume un cuadro comparativo de eficiencia fotocatalítica, tiempo de exposición, energía acumulada y costos de los CPC's de 1 y 2 soles de concentración, por ejemplo para el parámetro de área de apertura el cuadro ilustra que el CPC de 2 soles tiene un área del doble de veces que el CPC de 1 sol.

Tabla 5.2 Cuadro comparativo de eficiencia fotocatalítica, tiempo de exposición, energía acumulada y costos de los CPC's de 1 y 2 soles

Análisis comparativo		
Parámetro	1 CPC de 1 sol	1 CPC de 2 soles
Área de apertura	1	2
Cantidad de carbarilo degradado	68%	82 %
Energía acumulada Disponible [kJ/l]	60	120
Aluminio de alta reflectividad [Unid. rel.]	1.0	2.75
Tiempo de recorrido [Unid. rel.]	1	1
Catalizador [Unid. rel.]	1	1
Tubo reactor	1	1
Tubos y accesorios PVC [%]	100	100
Energía eléctrica para bombeo [Unid. rel.]	1	1
Diferencia con el costo menor* [\$ M.N.]	0	67

* Considerando 1 canal de 1.4 m

También surge la duda si en lugar de usar un CPC de 2 soles se utilizan 2 CPC's de 1 sol ¿que sucedería?, puesto que el área ocupada sería la misma. De los resultados obtenidos se puede inferir que al utilizar 2 CPC de 1 sol para el mismo volumen de agua tratada, la velocidad con que ocurriría la degradación fotocatalítica en ambos sistemas sería similar. Para el caso de utilizar 2 CPC de 1 sol el beneficio sería que se ahorraría un 37.5 % de

material del que se fabrica la superficie reflectiva, que de la tabla 5.1 el costo de la hoja de aluminio es muy bajo y el recurso energético disponible sería ligeramente mejor aprovechado. Sin embargo se tendría que invertir en un tubo receptor adicional, en casi el doble en coples de PVC y el doble de tubos y doble de reactivos químicos para el catalizador inmovilizado, y el agua a tratar tendría que recorrer el doble de distancia, es decir que se tendría que gastar el doble de energía eléctrica para el bombeo del agua. La tabla 5.3 resume un cuadro comparativo, si se instalaran dos diferentes plantas piloto: a) con el doble de CPC's de 1 sol de concentración y b) con CPC's de 2 soles de concentración.

Tabla 5.3 Cuadro comparativo de 2 CPC's de 1 sol con 1 CPC de 2 soles de concentración.

Análisis comparativo		
Parámetro	2 CPC de 1 sol	1 CPC de 2 soles
Área de apertura	2	2
Cantidad degradada	82%	82 %
Energía acumulada Disponible [kJ/l]	120	120
Aluminio de alta reflectividad [Unid. rel.]	2	2.75
Tiempo de recorrido [Unid. rel.]	2	1
Catalizador [Unid. rel.]	2	1
Tubos para soporte de catalizador [Unid. rel.]	2	1
Tubo reactor	2	1
Tubos y accesorios PVC [%]	2	1
Energía eléctrica para bombeo	2	1
Diferencia con el costo menor* [\$M..N]	450	0

* Considerando 2 CPC de 1 sol y 1 de 2 soles de 1.4m de longitud

Desde un punto de vista económico, el problema se resume en determinar que tiene mayor valor, ¿que es económicamente más caro? desperdiciar energía solar e invertir en un 37.5 % del material de la superficie reflectiva del CPC para el caso de elegir los concentradores de 2 soles. Cabe aclarar que el invertir en un 37.5% adicional de material es una inversión muy baja, como se muestra en la tabla 5.1 y que el proceso de degradación resulta más rápido. En contraste se puede elegir en invertir un 50 % adicional para la compra de tubos receptores, 50 % mas para la compra de coples de PVC, 50% de costo adicional por consumo de energía eléctrica para el bomba de agua y 50% mas para la compra de tubos de vidrio y reactivos para la inmovilización del catalizador de TiO₂, en el caso de elegir concentradores CPC de 1 sol.

CONCLUSIONES

De manera general se considera que al término de este trabajo de investigación se ha contribuido de manera relevante al desarrollo de una nueva técnica de tratamiento de aguas residuales, como lo es la fotocatalisis heterogénea, se ha comprobado la factibilidad de utilizar la radiación solar como fuente de excitación en procesos fotocatalíticos y que es imprescindible continuar con el estudio de nuevos dispositivos que utilicen este invaluable recurso renovable. A continuación se describe de manera específica cada uno de los logros obtenidos y por último se plasman las perspectivas de dicho trabajo.

1. Se logró la construcción del Concentrador Parabólico Compuesto Múltiple, CPCM, el cual es un dispositivo formado por cinco concentradores CPC, cada uno con una distinta concentración solar (1, 1.25, 1.5, 1.75 y 2 soles), donde fue posible evaluar de manera satisfactoria la degradación fotocatalítica del contaminante carbarilo en función de la concentración de la radiación solar. Es un dispositivo económico y de fácil mantenimiento ya que es desmontable en un 100% para su compostura y limpieza. Para su puesta en operación se necesita de un mínimo de esfuerzo y tiempo. Además de que se dejó la experiencia y tecnología para la fabricación de nuevos y mejores CPC en el Centro de Investigación en Energía de la UNAM.

2. Se comprobó la ventaja de utilizar fotocatalizadores inmovilizados de TiO_2 para la degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos tóxicos contenidos en aguas residuales. Las ventajas fueron claras, esto es, ahorro de reactivos químicos y ahorro de tiempo en la experimentación por no ser necesario la separación del contaminante y catalizador para las mediciones de degradación. Al final de la experimentación no se tuvo que recuperar el catalizador. No se presentaron problemas de acumulación de catalizador en la parte inferior del tubo de vidrio de 32 mm, es decir, el catalizador no se desprendió.

3. Bajo las condiciones reales que imperan en la Plataforma Solar del CIE-UNAM, se pudo estudiar la degradación fotocatalítica del contaminante carbarilo como función de la concentración solar dentro del rango de 1-2 soles, observándose que el CPC de 2 soles fue el que presentó una mayor velocidad de degradación del contaminante en función del tiempo de exposición.

4. Al estudiar la degradación fotocatalítica del carbarilo en términos de la energía UV acumulada disponible por área, se observó que el CPC que aprovecha ligeramente mejor el recurso disponible es el de concentración de 1 sol seguido por el de 2 soles.

5. Al tomar en cuenta el análisis de eficiencia energética, se identificaron pérdidas de radiación difusa debido al aumento en la concentración solar del CPC y a que se disminuye el ángulo de apertura, y por tanto existen pérdidas. Para ello, se tomaron en cuenta los resultados de energía UV acumulada colectada, de donde se puede concluir que en términos energéticos se observó una eficiencia muy similar en los distintos CPC.

6. Con base en los resultados de los puntos 3, 4 y 5, se concluye que la utilización del CPC de 2 soles para la construcción de nuevos dispositivos para Fotocatalisis Heterogénea con potencial tecnológico y comercial es factible.

Perspectivas

1. Es necesario enfrentar nuevos retos, uno de los principales es pasar de un sistema experimental y de pequeña escala a sistemas que manejen mayores volúmenes de trabajo, es decir pasar a tratar volúmenes de agua contaminada de al menos 100 litros, recordando que el volumen tratado en este trabajo fue de 2 litros por cada Concentrador Parabólico Compuesto. Al escalar el sistema se necesitara aumentar el área de colección solar y realizar modificaciones en el sistema de bombeo, teniendo un especial cuidado en la optimización de los recursos.
2. Una de las conclusiones presentadas en este estudio es la conveniencia de utilizar CPC's de 2 soles en lugar de los comúnmente utilizados de 1 sol para estudios de fotocatalisis heterogénea que utilizan el catalizador TiO_2 de forma inmovilizado. Para validar las conclusiones presentadas y dar una mayor certidumbre resultaría conveniente profundizar estos estudios comparando la velocidad de degradación fotocatalítica en iguales áreas de colección. Por ejemplo, manejar áreas de 4 m^2 de CPC's de 2 soles puestos en serie contra 4 m^2 de CPC's de 1, cuidando que el volumen tratado sea el mismo y abordando el análisis de costos.
3. Otro aspecto en el que aun se tiene que investigar es en la optimización del diámetro del tubo receptor. Aun no sabemos que tan convenientes sean diámetros mayores o menores y como alterarían en la eficiencia del catalizador de TiO_2 inmovilizado, es decir no sabemos si al aumentar el diámetro del receptor se debe aumentar el numero de tubos de TiO_2 , y la forma en que esto influiría en la velocidad de la degradación fotocatalítica.

BIBLIOGRAFÍA.

Anpo M., Catal Surves Japan 2 167 (1997).

Aponte Vargas D. Jiménez González A. “*Desarrollo de catalizadores inmovilizados para concentradores solares CPC y su aplicación en procesos de descontaminación*” Memoria ANES pp 225-230. (2005).

Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, Aoki K, Taga Y. “*Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides*”. *Science* 13 July: Vol. 293. no. 5528, pp. 269 – 271 (2001)

Bahnemann D., Bockelmann D. and R. *Mechanistic studies of water detoxification in illuminated TiO₂ suspensions*. Goslich. *Solar Energy Materials*. 24 (1991).

Bahnemann D, *Photocatalytic water treatment: solar energy applications*. *Solar Energy* 77 445-449. (2004)

Bandala E, Arancibia Bulnes CA, Estrada CA, *Radiation absorption and rate constants for carbaryl photocatalytic degradation in a solar collector*. *Catal. Today* 76, 149-159.(2002)

Bandala E. *Estudio comparativo de sistemas de concentración solar en fotocatalisis de plaguicidas*. Tesis de Doctorado UNAM (2004)

Baranov, V.K and Melnikov, G.K *Soviet Journal of Optical Technology*. 33:408, (1966).

Blanco J, Malato S, Fernandez P, Vidal P, A. Morales, Trincado, Oliveira, Minero, M. Musci, C. Casalle, M. Brunotte, S. Tratzky, N. Dischinger, K. -H. Funken, C. Sattler, M. Vincent, M. Collares-Pereira, J. F. Mendes And C. M. Rangel. *Compound parabolic concentrator technology development to commercial solar detoxification applications*. *Solar Energy* vol. 67, nos. 4-6, pp. 317-330, (1999).

Blanco Galvez J. “*Desarrollo de colectores solares CPC para aplicaciones fotoquímicas de degradación de contaminantes persistentes en agua*”. CIEMAT, (2002).

Bokhimi AM, Novaro O, López T, Sanchez E and Gomez R. *Effect of hydrolysis Catalyst on the Ti deficiency and crystallite size of sol-gel TiO₂ crystalline phases*. *J. Mater. Res.* 10(11) 2788-2796 (1995).

Brahmia O and Richard C. “*Phototransformation of carbaryl in aqueous solution LLaser-flash photolysis and steady-state studies*.” *Photochem. Photobiol A: Chem.* 156 9-14 (2003).

Cheremisinoff N. P. and Graffia M. *Handbook of Pollution and Hazardous Materials Compliance*. Marcel Dekker, Inc. Chapter 4 (1996).

Duffie, J. A. and Beckman W. A. *Solar Engineering of Thermal Processes*. Wiley, N. Y. (1978).

Frank A. and Bard, J. *Journal of the American Chemistry Society*, 99, 303 (1977).

Fujishima A, K. Honda and S. Kikuchi: *Kogyo Kagaku Zasshi* 72 108 [in Japanese] (1969)

Fujishima Akira and Honda Kenichi, “*Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode*”. *Nature* 238, 37 - 38 (07 July 1972).

Fujishima Akira. “*Photocatalysis*” Editor Kaneko M and Okura I. Biomedical and Medical Physics Series Capitulo 2. (2002).

Gelover Santiago Silvia. “*Sensibilizacion de TiO₂ como catalizador prototipo y su aplicacion a la degradacion de contaminantes organicos en agua*”. Tesis CIE-UNAM. (2005).

Gordon JM. Rabl A. “*Truncation of CPC solar collectors and its effect on energy collection*”. *Solar Energy* vol 35 No. 5 (1983).

Hashimoto Kazuhito, Hiroshi Irie and Akira Fujishima, “*TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects*” *Japanese Journal of Applied Physics* Vol 44 No. 12 (2005).

Hinterberger, H. and Winston, R. *Review of Scientific*. 37:663, (1966).

Jiménez A. Gelover S, and Mondragón P. *Titanium dioxide sol-gel deposited over glass and its application as a photocatalyst for water decontamination*. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 165 pp241-246. (2004).

Kaneko, M. Okura, I. “*Photocatalysis*”. Biomedical and Medical Physics Series (2002)

Kittel Charles. “*Introduccion to solid state physics*”. J Wiley. Septima Edicion, New York (1996).

Khonkar and AAM Sayigh. “*Optimization of the tubular absorber using. a compount parabolic concentrator*”. *Renewable Energy* Vol.6 17 (1995)

Malato Rodríguez, Blanco Galvez J. “*Solar Photocatalytic degradation of water and air pollutants: challenges and pepestives*”. *Solar Energy* 66 pp 169-182 (1999).

Malato Rodríguez, Blanco Galvez J, Richter C, Maldonado MI “*Optimization of pre-industrial solar photocatalytic mineralization of pesticides by adding Inorganic Oxidising Specises: Application to pesticide container recycling*”. Appl. Catal. B Environ 25 pp31-38 (2000).

Malato Rodriguez, Blanco Galvez J. “*Engineering of solar photocatalytic collectors*”. Solar Energy 77 pp 513–524 (2004).

Mondragon Reyna Pedro. *Desarrollo de catalizadores prototipo de TiO₂ puros para uso en procesos de degradación fotocatalitica*. Tesis Instituto Tecnológico de Zacatepec. (2001).

Muhlia, A. y A. Leyva. Notas para el Curso de Actualización en Energía Solar. Centro de Investigación en Energía y Posgrado en Energía Solar, UNAM. (1999).

Nars A. En: *Environmental Risk Analysis for Chemicals*. Editor, Conway R. A. Van Nostrand Reinhold Company. Chapter 9 (1982).

Nosaka Y. Journal phys chemistry, 95, 5054 (1991).

Okamoto K., Yamamoto Y., Tanaka H. and A. Itaja, *Bull. Chem. Soc. Jpn* 58 (1985).

Ollis D.F. and Al-Ekabi H. “*Photocatalysis Purification and Treatment of Water and Air*. Elsevier Science, New York (1993).

Ortega Naghelli, *Estudio teórico de un colector tipo CPC acoplado al generador de sistema de refrigeración por absorción*. Tesis de maestría. Postgrado en Ingeniería en Energía. UNAM Temixco, Morelos. (2002)

Román Rodríguez, A. “*Estudios de fotocatalisis en los compuestos organicos toxicos DBSNA y carbarilo en solucion acuosa*” Tesis DEPFI-UNAM. Morelos, (2001).

Rabl Ari. “*Optical and thermal propeties of compound parabolic concentrator*” Solar Energy vol 18 (1976).

Rabl Ari. “*Active Solar Collectors and Their Applications*” Oxford University Press 1985)

Sanchez M, Bandala E, Estrada C. “*Estudio Cinénitco comparativo de absorción de radiación en diferentes geometrías de colección solar*”. Memoria XXV Semana Nacional de Energía Solar. ANES, México pp 477-481 (2001)

Villafán Vidal H. “*Estudio de degradacion fotocatalítica de un colorante textil en un colector solar tipo CPC* ” Tesis CIE-UNAM (2005).

Winston Roland. *“Principles of solar concentrators of a novel design”*. Solar Energy Vol.16. (1976).

Winston R and Welford W. *Ideal flux concentrators as shapes that do not disturb the geometrical vector flux field: a new derivation of the compound parabolic concentrator*. Journal Opt. Soc Am Vol. 69 (1979).

Winston R. *Solar energy: The state of the art*. Editado por Jeffrey Gordon. Capítulo 7. p 358-390, ISES (2001).

Xu Y; Zheng W; Liu W *Enhanced photocatalytic activity of supported TiO₂: dispersing effect of SiO₂*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Volume 122, Number 1, 10 March, pp. 57-60, (1999)

Yoko T, Kamiya y Sakka S. *Photoelectrochemical properties of TiO₂ films prepared by sol-gel method*. Yoyo-Kyokai-Shi 95 150-155. (1987)

Apéndice A. Espectro de absorbancia del plaguicida carbarilo.

1. Objetivo

Determinar los miligramos de carbarilo / litro en muestras de agua.

2. Campo de aplicación.

Esta metodología se puede aplicara muestras de agua que presumiblemente contengan Carbarilo. Esta técnica se desarrollo para estudios de fotocatalñisis utilizando al carbarilo como compuesto contaminante.

3. Definiciones.

Los plaguicidas son sustancias que se utilizan para el combate de las plagas que atacan a los cultivos y de los vectores que trasmiten enfermedades al hombre y a los animales. A partir de 1945, vastos campos plantados con un mismo cultivo han sido tratados con diversos compuestos químicos conocidos como plaguicidas. Los tipos mas empleados de plaguicidas son los insecticidas, herbicidas, funguicidas, nematocidas y raticidas.

4. Fundamento.

Las moléculas bencénicas tienen la propiedad de absorber la radiación ultravioleta en función de su concentración, en el caso del carbarilo su absorbancia máxima la tiene en 280 nm.

5. Equipo.

Espectrofotómetro de UV, de doble haz de luz con registro de juego de celdas de un cm.

Agitador mecánico

Aparato de filtración a vacío.

Balanza analítica (precisión 0.0001 g)

6. Reactivos.

Carbarilo estándar de pureza conocida.

Etanol, grado pesticida o espectro.

Material

Vasos de precipitado de 100 ml, 500 ml

Etiquetas

Mascara protectora

Espátula para balanza

Gogles o mascarilla.

Guantes.

8. Procedimiento.

8.1 Preparación de la solución patrón de carbarilo. Se pesa 0.5000 gramos de carbarilo en base 100 % activo. Se disuelve en agua destilada y se diluye a 1000 ml (500 mg/l); 1.0 ml = 0.5 mg de carbarilo. Se conserva en refrigeracion para evitar su biodegradación.

8.2 Curva de calibración. Se va ha realizar una curva de calibración con concentración baja y media.

8.3. Curva de calibración con concentración baja de carbarilo. Prepare una serie de 7 matraces aforados de 100 ml con 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 y 1.0 ml de la solución patrón de carbarilo; se agrega agua destilada hasta un volumen de 100 ml en cada matraz aforado. Trace una curva de calibración de mg de carbarilo (0.5 – 5 mg/l) contra absorbancia.

8.4. Curva de calibración con concentración media de carbarilo. Prepare una serie de matraces aforados de 100 ml con 3, 5, 7, 9 y 10 ml de la solución patrón de carbarilo; se agrega agua destilada hasta un volumen de 100 ml en cada matraz aforado. Trace una curva de calibración de mg de carbarilo (5-50 mg/l) contra absorbancia.

9. Medición.

Se determino la absorbancia de la solución que contiene carbarilo a 280 nm contra un testigo de agua destilada; una vez obtenido la absorbancia se determina directamente los mg/l de Carbarilo en las curvas de calibración.

Se determina la absorbancia de la solución de cada matraz y se procede al trazo de la curva de calibración de mg de carbarilo (5-50 mg/l) contra la absorbancia.

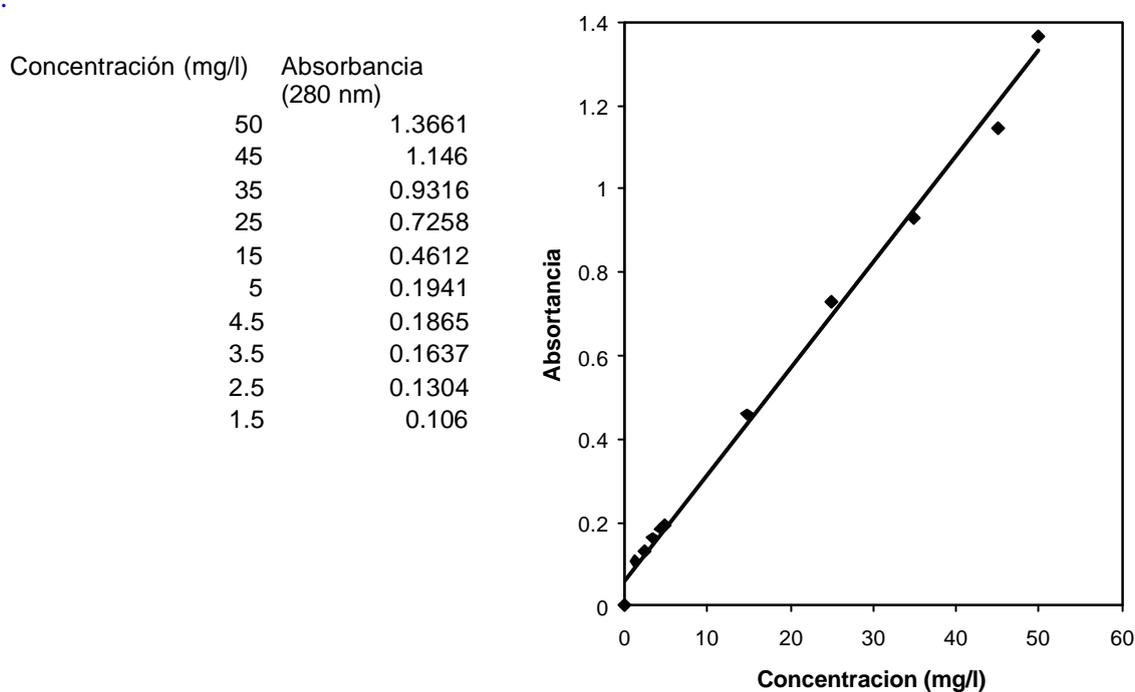


Figura A1 Curva de calibración.

Apéndice B. Planos de diseño del CPCM.

Sección A:

1. Planos estructurales.
 - A 01 01 2005 (1)
 - A 01 02 2005 (2)
 - A 01 03 2005 (3)
2. Planos del CPCM
 - A 02 01 2005 (4)
 - A 02 02 2005 (5)

Sección B.

3. Plano de troquel CPC UNAM
 - B 01 01 2005 (6)
4. Plano de troquel 3D
 - B 01 02 2005 (7)
5. Plano de tubo troquel.
 - B 01 03 2005 (8)
6. Plano de base troquel vistas.
 - B 02 01 2006 (9)
7. Plano de base troquel 3d
 - B 02 02 2006 (10)
8. Plano de mesa troquel Vistas.
 - B 03 01 2006 (11)
9. Plano de mesa troquel despiece.
 - B 03 02 2006 (12)
10. Plano de mesa troquel 3D
 - B 03 03 2006 (13)

Sección C.

11. Plano de Soporte
 - C 02 01 2006 (14)
12. Plano de Soporte 3D.
 - C 02 02 2006 (15)

