



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

**INGENIERÍA
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN**

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA

**EVALUACIÓN EXPERIMENTAL Y MODELACIÓN DE
ABSORCIÓN DE RADIACIÓN EN REACTORES
FOTOCATALÍTICOS**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**DOCTOR EN INGENIERÍA
ÁREA ENERGÍA – SOLAR FOTOTÉRMICO.**

P R E S E N T A:

M. en I. SERGIO ARTURO CUEVAS VELASCO

TUTOR:

DR. CAMILO ALBERTO ARANCIBIA BULNES

2007





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Jesús Antonio del Río Portilla
Secretario: Dr. Camilo Alberto Arancibia Bulnes
1^{er}. Vocal: Dr. Benito Serrano Rosales
1^{er}. Suplente: Dr. Oscar Alfredo Jaramillo Salgado
2^o. Suplente: Dr. Erick Roberto Bandala González

Lugares donde se realizó la tesis:

Centro de Investigación en Energía (CIE) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y
Universidad Autónoma de Zacatecas.

TUTOR DE LA TESIS:

Dr. Camilo Alberto Arancibia Bulnes.

A mis Padres

Por que han sido mis mejores maestros

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Dr. Camilo Alberto Arancibia Bulnes por su paciencia, dedicación, amistad y por haber adquirido la responsabilidad de dirigir esta tesis.

A los miembros del jurado: Dr. Jesús Antonio del Río Portilla, Dr. Benito Serrano Rosales, Dr. Oscar Alfredo Jaramillo Salgado y Dr. Erick Roberto Bandala González, por las críticas y sugerencias sobre este trabajo.

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y al Centro de Investigación en Energía (CIE) por permitirme realizar esta etapa en mi preparación profesional.

Al Dr. Benito Serrano Rosales y a la Universidad Autónoma de Zacatecas (UAZ) por prestarme sus instalaciones y equipo en la realización de este trabajo.

Al Dr. Agustín Muhlia Velásquez por su participación inicial en mi comité tutorial y soporte de equipo.

Al Ing. José de Jesús Quiñones Aguilar por su apoyo técnico en la medición de radiación solar UV y al M en C. Gildardo Casarrubias Segura por apoyo técnico en el uso de software.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca que se me otorgó durante la realización de este proyecto y al proyecto J36640-E.

A la dirección de estudios de posgrado de la UNAM (DGEP-UNAM) por otorgarme la beca complementaria.

A todos mis amigos por que juntos hemos recorrido este pequeño espacio y tiempo de nuestras vidas.

A todos ustedes,

GRACIAS

Contenido

| | |
|---|-----------|
| 1. Introducción | 1 |
| 1.1. La Fotocatálisis Heterogénea | 1 |
| 1.2. Mecanismo de la Fotocatálisis Heterogénea | 2 |
| 1.3. El Dióxido de Titanio como Catalizador | 5 |
| 1.4. La Modelación de Reactores Fotocatalíticos | 5 |
| 2. Antecedentes | 7 |
| 2.1. Reactores Fotocatalíticos | 8 |
| 2.2. Estudios Recientes del Efecto de la Radiación UV en Reactores Fotocatalíticos | 10 |
| 2.3. Hipótesis | 12 |
| 2.4. Plantamiento del Problema | 13 |
| 2.5. Objetivo de la Tesis | 13 |
| 3. La Ecuación de Transferencia de Radiación y La Aproximación P1 | 15 |
| 3.1. La Ecuación de Transferencia de Radiación | 16 |
| 3.2. La Intensidad y Flujo de Radiación | 16 |
| 3.3. La Aproximación P1 | 18 |
| 3.4. Condición de Frontera Marshak | 19 |
| 4. Reactor Anular | 21 |
| 4.1. La Aproximación P1 en Coordenadas Cilíndricas | 22 |
| 4.2. Desarrollo Experimental con Photo-CREC-Water II | 27 |
| 4.3. Resultados y Discusión | 29 |

| | |
|---|-----------|
| 4.4. Conclusiones del capítulo | 33 |
| 5. Reactor Solar de Placa Plana | 37 |
| 5.1. La Aproximación P1 en Coordenadas Cartesianas | 38 |
| 5.2. Desarrollo Experimental con el Foto-Reactor de Placa Plana . . . | 40 |
| 5.3. Resultados y Discusión | 41 |
| 5.4. Conclusiones del capítulo | 45 |
| 6. Conclusiones Generales | 47 |
| A. Radiación Anisotrópica | 49 |
| B. Derivación de la Aproximación P1 | 51 |
| C. Continuidad de Flujo Radiativo a través de una Superficie | 55 |
| D. Tablas de los Eigenvalores | 59 |
| E. Diseño del Reactor de Placa Plana | 63 |
| F. Ecuaciones para el cálculo de la transmitancia del reactor de placa plana | 65 |
| F.1. Reflexión de la Radiación a través de un Vidrio | 65 |
| F.2. Transmitancia | 66 |
| Bibliografía | 69 |

Resumen

Los procesos avanzados de oxidación (PAOs) se caracterizan por la gran capacidad de producir radicales OH^\bullet , los cuales tienen un alto potencial para reaccionar químicamente con sustancias contenidas en un medio. La fotocatalisis heterogénea con dióxido de titanio (TiO_2) es uno de estos procesos que utiliza la radiación ultravioleta (UV) para activar reacciones de degradación de contaminantes contenidos en el agua. Para obtener un diseño óptimo de los reactores donde llevar a cabo este proceso, es necesario conocer la cantidad de energía radiativa que está siendo absorbida por el catalizador en el medio, entre otras variables. La ecuación de transferencia de radiación (ETR) engloba todos los fenómenos ópticos (absorción, emisión y dispersión) que sufre un rayo de luz al interactuar con una suspensión de partículas. Sin embargo, por la dificultad de resolver esta ecuación en su totalidad se recurre a modelos matemáticos más sencillos derivados de la misma ETR. En este trabajo se compara un modelo matemático (Aproximación P1) con solución analítica, contra resultados experimentales para la transmisión de radiación UV (solar y de lámpara) a través de una suspensión de partículas de TiO_2 en un reactor de geometría plano paralela y uno anular (tubos concéntricos). En el caso del reactor de geometría plano paralela, la aproximación P1 es resuelta en coordenadas cartesianas bajo la condición de frontera tipo Marshak, que es para superficies semitransparentes. La experimentación se llevo a cabo en una charola de vidrio comercial y usando dos radiómetros para la medición de la radiación solar UV. Para el reactor anular, la aproximación P1 se resuelve en coordenadas cilíndricas bajo la misma condición Marshak y varias suposiciones. La experimentación se llevo a cabo en un reactor de anillos concéntricos llamado Photo-CREC-Water II. En términos generales se encuentra una buena correspondencia con los resultados experimentales cuando

el camino óptico de la radiación en la suspensión es grande (buen esparcimiento de la radiación dentro del reactor), mientras que si éste es pequeño el modelo se desvía sustancialmente de los valores exactos por no lograr el esparcimiento en todas direcciones.

Abstract

The advanced oxidation processes (AOPs) are characterized by the great capacity to produce OH^\bullet radicals, which have a high potential to react chemically with substances contained in a media. The heterogeneous photocatalysis with titanium dioxide (TiO_2) is one of these processes that use the ultraviolet radiation (UV) to activate reactions of degradation of polluting agents contained in the water. In order to obtain an optimal design of the reactors to carry out this process, it is necessary to know the amount of radiative energy that is being absorbed by the catalyst in the media among other variables. The radiative transfer equation (RTE) includes all these optical phenomena (absorption, emission and scattering) that a light ray undergoes when interacting with a particles that are contained in suspension. Nevertheless, by the difficulty to solve completely this equation, simple mathematical models are proposed that are derived from the RTE. In this work a mathematical model (P1 approximation) with analitical solution is compared, against experimental results for the UV radiation tr(solar and lamp) transmission through a TiO_2 particle suspension in a flat-plate and in an annular (concentric cylinders) geometry reactors. In the case of the flat-plate reactor, the P1 approximation is solved in cartesian coordinates under the Marshak condition for semitransparents surfaces. The experimentation was carried out in a tray of commercial glass using two radiometers for the measurement of the UV solar radiation. For the anular reactor, the P1 approximation is solved in cilindrical coordinates under the Marshak condition also and various assumptions. The experimentation was carried out in a concentric tubes reactor called Photo-CREC-Water II. In general a good correspondance is found with experimental results when the radiation optical depth in the suspension is large (good scattering inside the reactor), whereas if the optical depht is low the model devi-

ates from the exact results substantially, as a result of insufficient scattering over all directions.

Capítulo 1

Introducción

La contaminación del agua es uno de los grandes problemas que enfrentará la humanidad en los próximos años. Este problema y la creciente demanda de la sociedad para solucionarlo están dando lugar a regulaciones cada vez más estrictas. Esto impulsa el desarrollo de nuevas tecnologías de purificación [1]. Dentro de estas nuevas tecnologías se encuentra la fotocatalisis heterogénea que es utilizada como un medio de destoxificación de aguas contaminadas. A continuación se da una pequeña introducción a los mecanismos de reacción de este proceso.

1.1. La Fotocatálisis Heterogénea

Los procesos avanzados de oxidación (PAOs), a los cuales pertenece la fotocatalisis heterogénea, se caracterizan por la gran capacidad de producir radicales OH^\bullet , los cuales tienen una gran capacidad para reaccionar químicamente con sustancias contenidas en un medio. La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción de energía radiante (visible o UV) por un sólido, el fotocatalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor de banda ancha. En la región interfacial entre sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción o remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos [1]. El catalizador más comúnmente usado es dióxido de Titanio (TiO_2) en su fase anatasa. La Figura 1.1 esquematiza los procesos químicos que ocurren en una partícula de TiO_2 cuando ésta es excitada con ra-

diación suficientemente energética. Cuando dicho semiconductor es irradiado con una energía mayor que su ancho de banda (3.2 eV), un electrón es exitado de la banda de valencia a la banda de conducción, creando de esta forma un par electrón-hueco [2].

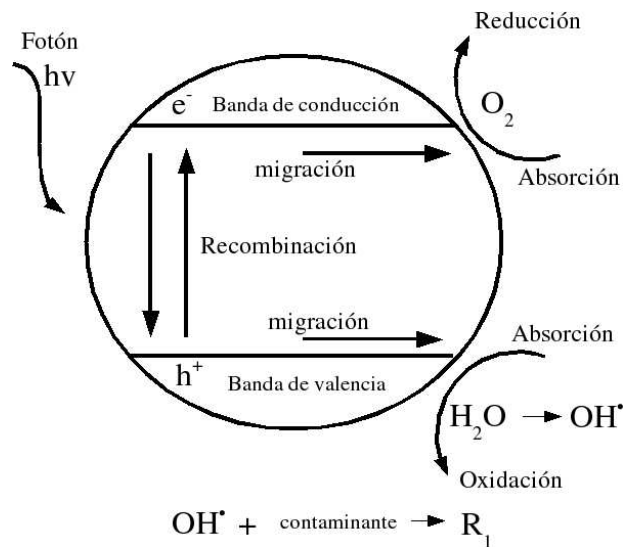


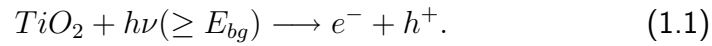
Figura 1.1: Mecanismo de la Fotocatálisis Heterogénea

Los pares electrón-hueco pueden recombinarse en el interior de la partícula o pueden emigrar a su superficie por difusión. Los portadores de carga que llegan a la superficie del material pueden participar en reacciones químicas. El porcentaje del total de portadores generados que están disponibles en la superficie para las reacciones se conoce como rendimiento cuántico del proceso. Los huecos en particular, pueden generar radicales OH^\bullet o participar directamente en reacciones oxidativas [3, 4]. Estos radicales son altamente oxidantes y desencadenan una gran variedad de reacciones conducentes a la destrucción de los contaminantes (mineralización).

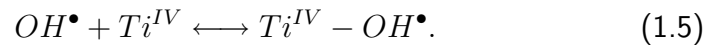
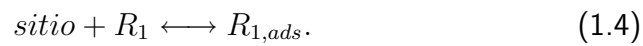
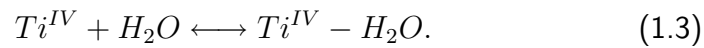
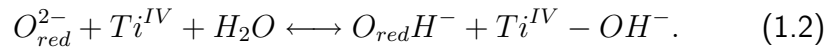
1.2. Mecanismo de la Fotocatálisis Heterogénea

Turchi y Ollis [5], proponen que el mecanismo se lleva a cabo en seis etapas, las cuales se describen a continuación

1. Generación del par de cargas, denominada excitación



2. Etapa de adsorción



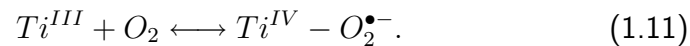
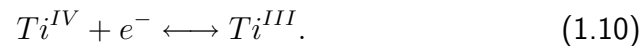
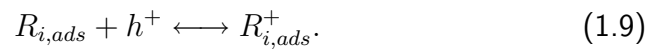
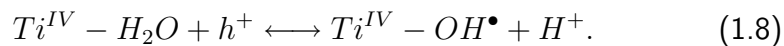
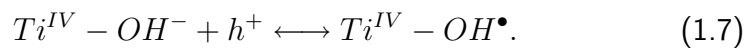
Cuando el semiconductor está en contacto con agua (para la formación de radicales hidroxilo), el agua en su forma disociada (1.2) y molecular (1.3) está enlazada en la superficie, también los compuestos orgánicos (1.4) y los radicales hidroxilos (1.5) pueden ser adsorbidos en la superficie.

3. La recombinación



Cuando no se combinan las cargas fotogeneradas con ninguna especie aceptora de carga, éstas se recombinan entre si y se produce calor

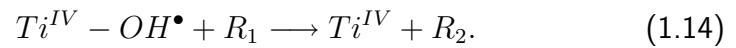
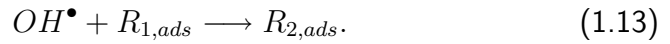
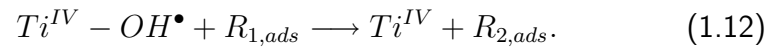
4. Etapa de aceptación de cargas



Las cargas que migran a la superficie del catalizador pueden actuar en varias reacciones superficiales con los aceptores de carga, ya sea para: la formación de radicales hidroxilo (1.7 y 1.8), la oxidación de compuestos

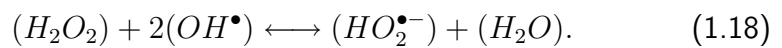
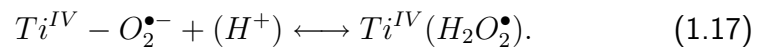
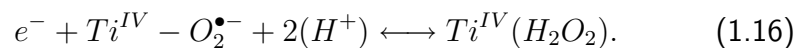
orgánicos (1.9), o simplemente reaccionar con un aceptor de carga (1.10 y 1.11) para mantener el equilibrio de cargas. En este último paso es muy importante la existencia de un aceptor de electrones (O_2) para evitar la acumulación de electrones en la superficie del catalizador, ya que de otra forma se tendría como resultado la atracción de cargas positivas y así una mayor recombinación.

5. Ataque de radicales hidroxilo



Pueden existir diferentes formas de ataque de radicales hidroxilo a los compuestos orgánicos: reacción entre ambas especies adsorbidas (1.12), radical libre y el compuesto orgánico adsorbido (1.13), un radical adsorbido reacciona con una molécula orgánica libre que arriba a la superficie del catalizador (1.14) y la reacción que ocurre entre las dos especies libres en la fase fluida (1.15).

6. Reacciones de otros radicales



El oxígeno como aceptor de electrones (1.11), puede generar peróxido de hidrógeno (1.16) u otro tipo de radicales (1.17). El radical hidroxilo también

puede reaccionar con el peróxido de hidrógeno para formar el radical $HO_2^{\bullet-}$ (1.18), el cual puede iniciar intercombinaciones de grupos funcionales oxidativos.

1.3. El Dióxido de Titanio como Catalizador

El titanio existe en un sin número de formas cristalinas de las cuales las más importantes son la anatasa y el rútilo. En la fotocatalisis el titanio puede actuar como un fotosensibilizador para celdas fotovoltaicas, y cuando es usado como un electrodo en celdas fotoelectrolíticas puede aumentar la eficiencia electrolítica del agua en la producción de hidrógeno y oxígeno. El dióxido de titanio no existe en la naturaleza en forma pura, éste es derivado de la ilmenita o leucoseno. El dióxido de titanio (TiO_2) es uno de los catalizadores más atractivos debido a su accesibilidad económica, bajo nivel de toxicidad y a que su fotocorrosión puede ser fácilmente evitada. Varios investigadores han desarrollado metodologías para conocer las propiedades ópticas del TiO_2 y explotar éstas mismas. Este es el caso del grupo de Cassano [6, 43] que han desarrollado metodologías para medir los coeficientes específicos de extinción(β_λ^*), absorción(κ_λ^*) y dispersión(σ_λ^*) de este catalizador. Estos coeficientes son obtenidos en función de la longitud de onda en el rango de 295 a 405 nm. Los coeficientes de extinción(β_λ), absorción(κ_λ) y dispersión(σ_λ) se diferencian de los anteriores porque dependen de la concentración

$$\beta_\lambda = C_p \beta_\lambda^*,$$

$$\kappa_\lambda = C_p \kappa_\lambda^*,$$

$$\sigma_\lambda = C_p \sigma_\lambda^*.$$

Estos coeficientes son necesarios para aplicarlos en la Ecuación de Transferencia de Radiación (ETR) y para calcular las de velocidades de reacción.

1.4. La Modelación de Reactores Fotocatalíticos

Hay tres problemas centrales para el diseño de los reactores fotocatalíticos [7]: (1) el análisis de la reacción (rutas, mecanismos, productos, eficiencias, etc.) junto con la selección del mejor catalizador; (2) el análisis de la cinética de reacción y de los métodos para el diseño del reactor para diferentes geometrías

y (3) una buena distribución de la luz para todo el volumen del reactor. En el presente trabajo nos enfocamos más al segundo y tercer problema, ya que, por medio de la aproximación P1 se da solución a dos geometrías de los reactores fotocatalíticos (plana y anular) para encontrar la radiación que ha sido absorbida por el catalizador (TiO_2) en el reactor.

En los resultados que se reportan en este trabajo encontramos que, las propiedades ópticas (β_λ , κ_λ , σ_λ) del dióxido de titanio influyen de manera considerable (comportamiento de la curva) en los resultados teóricos obtenidos por el modelo.

Para el reactor anular los resultados del modelo se desvían hasta un 5% de los resultados experimentales para bajas concentraciones de catalizador. Sin embargo, para concentraciones mayores a 0.03 g/L, los resultados caen dentro de las barras de error de la experimentación que van de 1% a 3%. Para el reactor de placa plana la solución de la aproximación P1 es mucho más sencilla que la anterior debido a que la geometría es más simple y se obtienen una buena correspondencia de la modelación con la experimentación. Sin embargo, no se puede dar una estadística detallada de los resultados debido que hubo varios factores (sombra por las nubes, repetición de los experimentos, etc.) que impidieron un buen desarrollo de la experimentación.

En pocas palabras podemos decir entonces, que el término fotocatalisis implica la combinación de la fotoquímica con la catálisis. Tanto la luz y catalizador son necesarios para acelerar o llevar a cabo una reacción química. Los métodos basados en este proceso pertenecen a los denominados Procesos Avanzados de Oxidación, y en el siguiente capítulo se da una breve descripción de estos sistemas.

Capítulo 2

Antecedentes

La desinfección y detoxificación de las aguas contaminadas por radiación UV se está considerando una buena alternativa, debido a que, los procesos de oxidación fotocatalítica son tecnologías limpias para la degradación y mineralización de una amplia variedad de contaminantes en las aguas de deshecho [8–11]. Para el diseño adecuado de un sistema fotocatalítico, se requiere, entre otras cosas, de una descripción detallada de la distribución de la radiación dentro del fotoreactor.

Una buena captación de la radiación es uno de los principales objetivos al diseñar un fotorreactor, ya que, de esto depende una mejor eficiencia del mismo. El campo de radiación requerido puede ser producido por lámparas o por radiación solar, para llevar a cabo las reacciones fotocatalíticas. [12–14].

2.1. Reactores Fotocatalíticos

Tecnologías basadas en el uso de lámparas

En muchas aplicaciones de la fotocatalisis se emplean lámparas como fuente de radiación [20]. Existen varios sistemas comerciales basados en los distintos tipos de lámparas, uno de ellos se muestra en la Figura 4.3. La geometría estándar para estos reactores, tanto en versiones de laboratorio como en equipos comerciales, consiste en dos tubos concéntricos (uno de vidrio y el otro de plástico).

En el interior del tubo más pequeño se encuentra la lámpara y el agua a tratar circula a través del espacio existente entre los tubos [21].



Figura 2.1: Reactor fotocatalítico Photo-CREC-Water II, Universidad Autónoma de Zacatecas

Tecnologías basadas en el Uso de Radiación Solar

Los fotorreactores solares se pueden dividir entre los que trabajan con radiación concentrada y los que trabajan con radiación no concentrada. Hay una serie de estudios destinados a comparar el desempeño de los diferentes tipos de reactores [22–24] .

El primer tipo consiste básicamente en los sistemas de canal parabólico (Figura 2.2). Estos estuvieron entre los primeros reactores solares usados en los ochentas. Estos sistemas ya existían para aplicaciones solares térmicas y simplemente fueron adaptados para fotocátalisis. Para esto básicamente es necesario cambiar el receptor por un tubo de vidrio transparente al UV. Se puede mejorar todavía el desempeño del sistema si se procura buscar para el concentrador una superficie que refleje bien la radiación UV.

Algunos de los tipos de reactores sin concentración que se han usado son: Los de placa plana, los cuales trabajan con catalizador inmovilizado en la superficie de una placa por donde fluye el agua; los tubulares (Figura 2.3), que consisten en gran cantidad de pequeños tubos conectados en paralelo y funcionan con flujos



Figura 2.2: DICEF (Dispositivo concentrador para el estudio de la fotocatalisis). Centro de Investigación en Energía (CIE).

más altos que los de placa plana, aunque el funcionamiento es básicamente el mismo; los de balsa superficial, que son atractivos para la industria de tratamientos de deshecho, ya que son de fácil construcción, *in situ*; y finalmente los tipo concentrador parabólico compuesto (CPC).

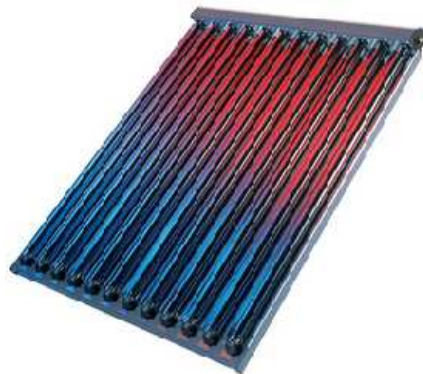


Figura 2.3: Colector Tubular Solar

2.2. Estudios Recientes del Efecto de la Radiación UV en Reactores Fotocatalíticos

Algunos de los diferentes métodos que han sido usados para analizar el campo de radiación UV en los reactores fotocatalíticos se describen brevemente a continuación. Hay que señalar que la mayoría de estos trabajos se han hecho sobre reactores con lámparas, en los cuales las distribuciones de flujo incidente son más sencillas que para los reactores solares. Sin embargo, las investigaciones del campo de radiación UV solar han aumentado en los últimos años. Trabajos anteriores a los presentados aquí se discuten en la tesis de maestría de Cuevas [19] y el artículo de Alfano [7].

En particular, en los trabajos de Brandi et al. [15, 16], se han analizado algunos de los diferentes métodos que han sido propuestos para evaluar la tasa volumétrica local de la energía absorbida (TVLEA). Especial énfasis se puso en el modelo de la solución completa de la ETR. Al mostrar que para un buen cómputo del campo cuántico (o eficiencia cuántica para la luz policromática) se debe considerar la dispersión; de otra forma se incurre en errores importantes. En la segunda parte de su trabajo se evalúan experimentalmente los métodos propuestos en su primer trabajo llegando a la conclusión que las diferencias entre los valores computados y la experimentación correspondiente no fueron mayores que 12.1%. Gianluca Li Puma et al. [17, 18], desarrollan un nuevo reactor fotocatalítico de película-delgada para el tratamiento y purificación de aguas. La modelación del reactor la llevaron a cabo usando parámetros que pueden ser estimados fácilmente de sistemas reales y, las soluciones del modelo son obtenidas computacionalmente. Validaron el modelo con resultados experimentales de la oxidación fotocatalítica del ácido salicílico usando el reactor fotocatalítico a una escala de planta piloto, con dióxido de titanio como catalizador. Más recientemente estos autores han propuesto, el modelo de absorción y dispersión de seis flujos para representar el campo de radiación de un reactor anular, el cual asume que los fotones dispersados siguen una ruta de seis direcciones en coordenadas cartesianas. Salaices et al. [41], reproduce adecuadamente un método experimental para la evaluación de la velocidad de fotones absorbidos en un reactor slurry con suspensiones de TiO_2 . Este método junto al uso de un balance de radiación macroscópico permiten la estimación de los coeficientes de extinción del medio disperso. Mohamed Habib Sellami et al. [25], modelaron el campo de radiación para un reactor fotocatalítico anular, usado para la desinfección del agua por

radiación UV. El dominio espacial se describe en términos de dos coordenadas cilíndricas y el campo de dirección con dos variables angulares. Los parámetros del sistema para la ETR se tomaron de mediciones experimentales. Romero et al. [26], modelaron el campo de radiación de un reactor fotocatalítico anular resolviendo la ETR con el método de las ordenadas discretas. Con este modelo es posible evaluar la intensidad de la radiación en cada punto del reactor. Verificaron la distribución de la radiación computando los flujos de radiación transmitidos hacia delante fuera de las paredes del reactor para diferentes posiciones y, los compararon con mediciones radiométricas in situ. Las predicciones de ambos flujos fueron verificadas con actinometría empleando el ferrioxalato de potasio. Pehkonen et al. [27], estudiaron las propiedades ópticas de dos catalizadores de dióxido de titanio (TiO_2) comercialmente disponibles se usaron para determinar el campo de luz de un fotorreactor tubular de prueba para diferentes concentraciones de TiO_2 suspendido. Utilizaron la actinometría química para medir la intensidad de luz dentro del reactor. Siamak Elyasi [28], desarrollaron un modelo de dinámica de fluidos dentro del marco Euleriano para simular la luz UV en los fotorreactores para la desinfección del agua. El método puede ser utilizado para derivar la velocidad de inactivación volumétrica y la eficiencia teórica de un fotorreactor UV, así como, la simulación y diseño de fotorreactores UV con diferentes geometrías y diferentes condiciones de operación.

En la segunda categoría, la de reactores solares, se ha hecho menos investigación y la mayoría hacen importantes simplificaciones al modelar el campo de radiación.

Cassano et al. [29], compararon teóricamente la eficiencia de un reactor con concentrador parabólico y uno de placa plana, considerando un modelo muy simplificado tipo Lambert-Beer para la distribución de radiación absorbida. Encontraron un uso más eficiente de la energía para el reactor de placa plana. Martín et al. [35], analizaron teóricamente un reactor solar de placa plana resolviendo numéricamente la ecuación de transferencia de radiación. Rossetti et al. [37], usaron un modelo teórico que desarrollaron previamente [36] para predecir la absorción de la radiación dentro de un fotorreactor de placa plana, en el caso de una reacción de foto-fenton, es decir. Esta reacción es una fotocatalisis homogénea, y por tanto sin dispersión. El modelo de radiación se usa junto con un modelo cinético y permite predecir adecuadamente la evolución de las concentraciones de los contaminantes en el reactor. Arancibia-Bulnes et al. [31], desarrollaron un modelo analítico basado en la aproximación P1 [30] para la evaluación de

la absorción de radiación en un reactor tubular fotocatalítico considerando una condición de frontera muy simplificada. El modelo de radiación no cuenta con parámetros ajustables y toma en consideración la dispersión en todas direcciones. Arancibia-Bulnes y Cuevas [32], desarrollaron un modelo analítico basado en la aproximación P1 para un reactor fotocatalítico de canal parabólico para calcular la distribución de la radiación dentro del reactor. Utilizaron TiO_2 suspendido en el agua como catalizador. A diferencia del trabajo anterior son rigurosas las condiciones de frontera, lo cual aumenta la dificultad para solucionar analíticamente la ecuación de la aproximación P1. La solución obtenida se usó para estudiar el efecto de la concentración de catalizador en la degradación de contaminantes en un modelo cinético general. Brucato et al. [33], propusieron un nuevo modelo de seis flujos (SFM), estimado como un paso más adelante del propuesto anteriormente de dos flujos (TFM). En este nuevo modelo se supone que los fotones son dispersados en seis direcciones respecto a la radiación que entra. El modelo tiene una similitud con el modelo de caminantes al azar, propuesto por Yokota et al. [34]. Sin embargo, en ese trabajo sólo soluciones numéricas son reportadas; mientras que aquí a través de la solución de la ecuación de transferencia de radiación (RTE) se obtienen soluciones analíticas del problema. Para validar el nuevo modelo se caracterizaron simulaciones Monte Carlo de un fotorreactor de placa plana. Los resultados mostraron que el SFM es capaz de reproducir de una mejor forma los resultados exactos obtenidos de la ETR que los del TFM.

Todos estos trabajos tanto para los reactores de lámpara y solares buscan de alguna forma la modelación del campo de radiación para un buen diseño del fotorreactor. En algunos casos, los modelos son bastantes complejos y difíciles de entender, o son muy simplistas puesto que se asumen valores para varios parámetros ajustables (función de fase, coeficientes, etc.) para simplificar el problema. Es por esto que la aproximación P1 es desarrollada, buscando de alguna forma un modelo adecuado para cuantificar el campo de radiación de un reactor de geometría anular y plana sin ajustar parámetros, y he aquí que se propone la siguiente hipótesis.

2.3. Hipótesis

La aproximación P1 es un método adecuado para modelar el campo de radiación en los reactores fotocatalíticos de geometría anular y de placa plana en suspensión acuosa de dióxido de titanio (TiO_2).

2.4. Plantamiento del Problema

Todas las reacciones químicas que se llevan a cabo para degradar la materia orgánica contenida en las aguas contaminadas, en la fotocatalisis están influenciadas por los fenómenos ópticos (absorción y dispersión) que suceden dentro del reactor. Por esto, es de suma importancia cuantificar esta cantidad de energía, que afecta de manera importante la velocidad de las reacciones fotoquímicas, y por tanto la eficiencia de los fotorreactores. Han habido investigaciones que se han esforzado por obtener un mejor entendimiento sobre el comportamiento óptico de los reactores, pero en la mayoría de los casos están basadas en diseños relativamente sencillos o en consideraciones simplistas para el desarrollo de los cálculos, debido a la complejidad de la descripción matemática de estos fenómenos. Varios métodos han sido usados para tener una aproximación de la radiación absorbida en estos reactores. El método de la aproximación P1 es propuesto para calcular el campo de radiación en un fotorreactor de geometría plana (solar) y tubular de anillos concéntricos (lámpara), quedando de esta forma la interrogante de qué tan exacta es esta aproximación. Evaluando experimentalmente la radiación absorbida en el interior de estos fotorreactores se pretende dar respuesta a este cuestionamiento comparándola con el modelo teórico.

2.5. Objetivo de la Tesis

Evaluar teórica y experimentalmente la absorción de la radiación UV en reactores fotocatalíticos de placa plana y anular, para validar el método teórico de la aproximación P1. Se obtienen como objetivos particulares:

- Usar la aproximación P1 para modelar el campo de radiación dentro de los reactores fotocatalíticos de placa plana y anular (tubos concéntricos). La modelación se hará para diferentes concentraciones de catalizador TiO_2 , tomando en consideración la absorción y la dispersión de la radiación en todas direcciones.
- Se realizaran experimentos en un reactor anular llamado Photo-CREC-Slurry y uno de placa plana para hacer las comparaciones respectivas con los modelos.

Capítulo 3

La Ecuación de Transferencia de Radiación y La Aproximación P1

Dentro de un reactor fotocatalítico, la radiación UV sufre absorción y dispersión al interactuar con las partículas suspendidas del catalizador. El campo de radiación requerido puede ser producido por lámparas artificiales o por radiación solar. La ecuación de transferencia de radiación, representa todos estos fenómenos ópticos, como un balance de la energía de la radiación dentro de un medio. Sin embargo, la ETR es una ecuación integro-diferencial para la cual no es fácil encontrar soluciones analíticas y difícil de resolver numéricamente en casos prácticos. La aproximación P1 simplifica mucho la solución de la ETR convirtiéndola en una ecuación diferencial de segundo orden. En este capítulo se describe detalladamente la ecuación de transferencia de radiación y como se deriva la aproximación P1 de ésta.

3.1. La Ecuación de Transferencia de Radiación

La ecuación de transferencia de radiación (ETR) engloba todos los fenómenos ópticos (absorción, emisión y dispersión) que sufre un rayo de luz al interactuar con una suspensión de partículas [30].

$$\frac{dI_\lambda}{ds} = -\beta_\lambda I_\lambda + \frac{\sigma_\lambda}{4\pi} \int_{4\pi} I_\lambda(\hat{\mathbf{s}}_i) \Phi_\lambda(\hat{\mathbf{s}}_i, \hat{\mathbf{s}}) d\Omega_i. \quad (3.1)$$

En donde $\frac{dI_\lambda}{ds}$ es la variación de la intensidad a lo largo de una distancia ds , σ_λ es conocido como el coeficiente de dispersión y β_λ como el coeficiente de extinción y se obtiene sumando los coeficientes de absorción y dispersión,

$$\beta_\lambda = \kappa_\lambda + \sigma_\lambda.$$

La función $\Phi_\lambda(\hat{\mathbf{s}}_i, \hat{\mathbf{s}})$ es conocida como la función fase de dispersión y describe la probabilidad de que un fotón que viaja en cierta dirección $\hat{\mathbf{s}}_i$ sea dispersado dentro del ángulo sólido $d\Omega$ a otra dirección $\hat{\mathbf{s}}$. La constante 4π se incluye con el proposito de normalizar la función fase pues se está integrando sobre todas las direcciones.

La ETR es una ecuación compleja y son imposibles soluciones en la mayoría de los casos, a menos que el caso que se esté tratando sea muy simple. Las investigaciones sobre la transferencia de energía se han desarrollado en tres direcciones: i) soluciones exactas (analíticas) de situaciones muy idealizadas, ii) métodos de solución aproximados que involucran situaciones más complicadas [30] y iii) soluciones numéricas de problemas complejos por el método de Monte Carlo y otros.

La aproximación P1 es la versión más sencilla del método de armónicos esféricos y considera que la radiación es dispersada casi uniformemente en todas direcciones y su distribución angular en el medio también es casi uniforme. La condición física para que esta suposición sea valida, es que haya gran cantidad de dispersión, para que tiendan a desaparecer las direcciones preferenciales de propagación. Esto puede ocurrir bajo concentraciones adecuadas de catalizador.

3.2. La Intensidad y Flujo de Radiación

Aunque la aproximación considera radiación casi isotrópica, la intensidad de la radiación no puede ser constante en todas direcciones, así como la dependencia angular no puede ser uniforme, si ésta lo fuera, el flujo de radiación sería cero y no habría ninguna propagación neta en ninguna dirección. La intensidad de radiación

debe ser ligeramente con mayor magnitud en la dirección del flujo neto que en la dirección hacia atrás. Matemáticamente describimos esta situación considerando que la intensidad de radiación ($I(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{s}})$) se aproxima por

$$I(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{s}}) = \frac{1}{4\pi} \mathbf{G}(\mathbf{r}) + \mathbf{b}(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{s}}, \quad (3.2)$$

en donde $G(\mathbf{r})$ se define como la radiación local incidente, la cual es la intensidad de radiación que llega a un punto desde todas direcciones

$$G(\mathbf{r}) = \int_{4\pi} \mathbf{I}(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{s}}') d\Omega', \quad (3.3)$$

El segundo término $\mathbf{b}(\mathbf{r})$ es una corrección para tomar en cuenta la radiación que viaja en forma anisotrópica. De hecho, si se considera que el flujo de radiación se define como

$$\mathbf{q}(\mathbf{r}) = \int_{4\pi} \hat{\mathbf{s}} \mathbf{I}(\hat{\mathbf{s}}') d\Omega', \quad (3.4)$$

se llega a

$$\mathbf{b} = \frac{3}{4\pi} \mathbf{q}(\mathbf{r}), \quad (3.5)$$

al sustituir los valores en la ecuación (3.2) se tiene que:

$$I(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{s}}) = \frac{1}{4\pi} \left[\mathbf{G}(\mathbf{r}) + 3\mathbf{q}(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{s}} \right]. \quad (3.6)$$

El primer término es la contribución isotrópica, que es igual al promedio $G(\mathbf{r})/4\pi$ de la intensidad de la radiación en un punto cualquiera del medio y cuya posición esta determinada por el vector \mathbf{r} . El segundo término es la contribución anisotrópica, y se supone mucho menor que el primero. El vector de flujo de radiación $\mathbf{q}(\mathbf{r})$ representa para cada punto la magnitud y la dirección preferencial del flujo de energía de radiación [38]. De manera que la dependencia de la intensidad de radiación con la dirección $\hat{\mathbf{s}}$, está dada por el coseno del ángulo con respecto a la dirección preferencial (es decir, por el producto escalar entre ambos vectores).

3.3. La Aproximación P1

La Aproximación P1 proporciona un medio para obtener una solución aproximada, transformando la ecuación de transferencia de radiación en una ecuación diferencial parcial. Para la derivación de la aproximación P1 se necesitan dos ecuaciones. La primera de ellas es una relación completamente general de la teoría del transporte de radiación [30].

$$\nabla \cdot \mathbf{q}(\mathbf{r}) = \kappa_\lambda (4\pi \mathbf{I}_{b\lambda} - \mathbf{G}(\mathbf{r})), \quad (3.7)$$

El primer término del lado izquierdo de la ecuación ($\kappa_\lambda 4\pi I_{b\lambda}$) es despreciable a bajas temperaturas, por lo que la Ec. 3.7 se puede escribir como sigue:

$$\nabla \cdot \mathbf{q}(\mathbf{r}) = -\kappa \mathbf{G}(\mathbf{r}). \quad (3.8)$$

La segunda ecuación que se necesita se obtiene sustituyendo la Ec. 3.6 en la ecuación de transferencia de radiación (Ec.3.1) y realizando una serie de manipulaciones algebraicas (Apéndice B). El resultado final es

$$\nabla G(\mathbf{r}) = (\omega \mathbf{g} - 1) 3\beta_\lambda \mathbf{q}(\mathbf{r}), \quad (3.9)$$

Cuando choca un fotón con una partícula necesariamente uno de los dos fenómenos (absorción o dispersión) o los dos simultáneamente debe ocurrir, de modo que la probabilidad de que ocurra dispersión (llamada albedo) se puede calcular como

$$\omega = \frac{\sigma_\lambda}{\beta_\lambda}, \quad (3.10)$$

y \mathbf{g} se le conoce como el parámetro de asimetría o de forma

$$\mathbf{g} = \frac{1}{4\pi} \int \hat{\mathbf{s}} \cdot \hat{\mathbf{s}}' \Phi_\lambda(\hat{\mathbf{s}}, \hat{\mathbf{s}}') d\Omega', \quad (3.11)$$

el cual describe la conducta direccional de dispersión, por lo que, en cuando hay cantidades iguales de radiación dispersada en todas direcciones, esto es, $\Phi = 1$, entonces $\mathbf{g}=0$. De la Ec. 3.9 despejamos $\mathbf{q}(\mathbf{r})$

$$\mathbf{q}(\mathbf{r}) = \frac{\nabla G}{3(\omega \mathbf{g} - 1)\beta_\lambda}, \quad (3.12)$$

$$\nabla \cdot \nabla G = 3(\omega \mathbf{g} - 1)(1 - \omega)\beta_\lambda \mathbf{G}, \quad (3.13)$$

$$\nabla^2 G = 3(1 - \omega g)(1 - \omega)\beta^2 G, \quad (3.14)$$

para obtener finalmente

$$\nabla^2 G = k_d^2 G, \quad (3.15)$$

en donde $k_d = \sqrt{3(1 - \omega g)(1 - \omega)\beta_\lambda}$ es la constante de difusión óptica del medio.

3.4. Condición de Frontera Marshak

Las condiciones de frontera para la ecuación de tipo Helmholtz (3.15) se obtienen igualando los flujos de radiación que inciden en una superficie (Apéndice C).

$$G\mathbf{r}_b(1 - 2\rho_1^i) + 2(\mathbf{q}(\mathbf{r}_b) \cdot \mathbf{n}_b)(1 + 3\rho_2^i) = 4\mathbf{q}_e(\mathbf{r}_b), \quad (3.16)$$

donde \mathbf{r}_b es algún punto en la frontera, \mathbf{n}_b el vector unitario normal a la frontera en ese punto, ρ la reflectancia interna de la pared que depende del coseno del ángulo de incidencia, y $q_e(\mathbf{r}_b)$ es el flujo de radiación que entra. Tomando en consideración la Ec. (3.12), el vector de flujo se obtiene como

$$\mathbf{q}(\mathbf{r}_b) = \frac{-1}{3\beta_\lambda(1 - g\omega)} \nabla G(\mathbf{r}_b). \quad (3.17)$$

Al sustituir el vector de flujo en la Ec.(3.16) se obtiene finalmente la condición conocida como "Condición de Frontera Mixta o Marshak". Esta condición es la más útil para solucionar en nuestro caso la aproximación P1, ya que, físicamente esta condición describe la continuidad del flujo radiativo en una superficie

$$G(\mathbf{r}_b)(1 - 2\rho_1) - 2\mathbf{n}_b \cdot \nabla G(\mathbf{r}_b) \frac{(1 + 3\rho_2)}{3\beta_\lambda(1 - g\omega)} = 4\mathbf{q}_e(\mathbf{r}_b), \quad (3.18)$$

en donde

$$\rho_1 = \int_0^1 \rho(\mu) \mu d\mu,$$

20 La Ecuación de Transferencia de Radiación y La Aproximación P1

$$\rho_2 = \int_0^1 \rho(\mu) \mu^2 d\mu.$$

Este tipo de condición es para fronteras semitransparentes. Finalmente, una cantidad importante para evaluar y comparar con los experimentos es el flujo de radiación que llega a una superficie, el cual proporciona el flujo a través de la superficie por unidad de área. Esta cantidad está dada por la siguiente ecuación

$$q_w(\mathbf{r}_s) = \int_{2\pi} \mathbf{I}(\mathbf{r}_s, \hat{\mathbf{s}}') (\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{s}}') d\Omega', \quad (3.19)$$

donde \mathbf{r}_s es un punto en la superficie y $\hat{\mathbf{n}}$ el vector normal a la superficie. El ángulo sólido Ω se integra sobre todas las direcciones $\hat{\mathbf{s}}$ contenidas en un hemisferio centrado al vector normal a la superficie. La ecuación (3.19) debe aplicarse para evaluar el flujo que sale (transmitido) del reactor a través de las ventanas, para comparar el modelo teórico con los resultados experimentales.

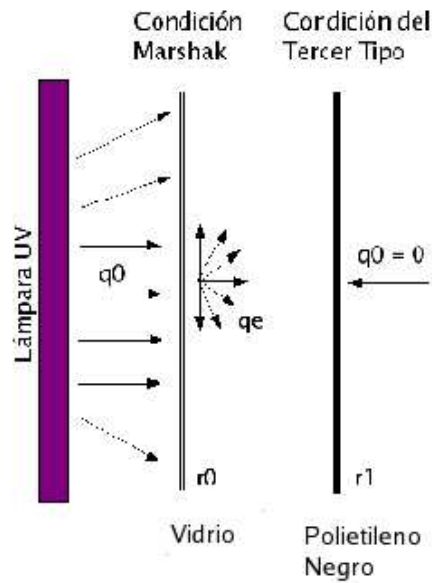


Figura 3.1: Condiciones de Frontera para el flujo de Radiación UV a través del reactor

En el siguiente capítulo se emplea la ecuación de la aproximación P1, así como la condición de frontera Marshak para modelar el campo de radiación de un reactor fotocatalítico anular.

Capítulo 4

Reactor Anular

El campo de radiación es modelado para un reactor fotocatalítico anular, que es un tipo comúnmente usado para la desinfección de aguas contaminadas por radiación UV. Este reactor consta de dos tubos concéntricos; uno interior (vidrio pyrex) y otro exterior (polietileno negro), en donde por el espacio anular de los tubos circula la solución a tratar. En el centro del tubo interior se encuentra una lámpara UV que proporciona la radiación para activar el catalizador (TiO_2) de la solución. Es por esto que, el campo espacial se describe en términos de coordenadas cilíndricas (Figura 4.1). También se hacen experimentos en un reactor anular Photo-CREC-Water II, donde con los resultados que se obtienen se comparan con el modelo y se verifican que tan aproximados son.

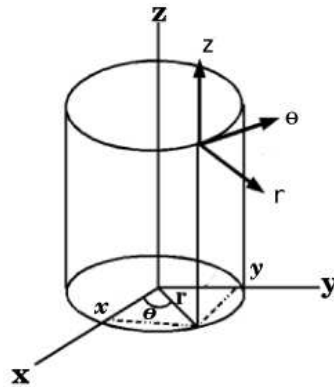


Figura 4.1: Coordenadas Cilíndricas

4.1. La Aproximación P1 en Coordenadas Cilíndricas

Para modelar el campo de radiación para el reactor anular, la ecuación de Helmholtz se escribe en coordenadas cilíndricas.

$$\nabla^2 G = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial G}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 G}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 G}{\partial z^2} = k_a^2 G. \quad (4.1)$$

El modelo se basa en las siguientes suposiciones

1. El flujo incidente es igual para toda la circunferencia del tubo, por lo que, la intensidad de radiación no depende de la posición angular y no existe variación angular de G ; esto es, $\frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 G}{\partial \theta^2} = 0$
2. El reactor está formado por dos cilindros concéntricos de los cuales la superficie del tubo interior no absorbe radiación, es semitransparente, mientras que, el cilindro exterior es negro (absorbe toda la radiación).

Consecuentemente la ecuación (4.1) depende solamente de la coordenada radial y longitudinal

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial G}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 G}{\partial z^2} = k_a^2 G, \quad (4.2)$$

la solución general de la ecuación (4.2) se puede obtener por el método estándar de separación de variables [39]

$$G(r, z) = R(r)\mathcal{Z}(z),$$

de esta forma, se obtiene

$$\frac{d^2 \mathcal{Z}(z)}{dz^2} = -\delta^2 \mathcal{Z}(z), \quad (4.3)$$

$$\frac{1}{R(r)} \frac{d^2 R(r)}{dr^2} + \frac{1}{R(r)} r \frac{dR(r)}{dr} - k_d^2 = \delta^2, \quad (4.4)$$

La ecuación (4.3) tiene solución en términos de senos y cosenos

$$\mathcal{Z} = A \cos \delta z + B \sin \delta z, \quad (4.5)$$

la ecuación (4.4) tiene una solución en términos de las funciones modificadas de Bessel [44],

$$R = CI_0(x) + DK_0(x), \quad (4.6)$$

para que la ecuación (4.4) tome la forma de la ecuación modificada de Bessel tenemos que, $x = \sqrt{k_d^2 + \delta^2}r$. Por lo que la solución general para $G(r)$ es

$$G(r, z) = (A \cos \delta z + B \sin \delta z)[CI_0(x) + DK_0(x)]. \quad (4.7)$$

Otra suposición debido a la geometría del problema es que la solución (4.7) es simétrica respecto al centro de la lámpara en la coordenada z . Se supone esto por la simetría de iluminación de la lámpara. Por lo tanto, se resuelve el problema solamente en el rango $[0, L/2]$ (Figura 4.2) y, se hace el espejo (la otra mitad) para la solución del rango $[L/2, L]$, por lo que se proponen las siguientes condiciones de frontera

$$\left. \frac{dG(r, z)}{dz} \right|_{z=L/2} = 0, \quad (4.8)$$

$$G(1 - \rho_p) - \frac{2(1 + \rho_p)}{3\beta(1 - \omega g)} \left. \frac{dG(r, z)}{dz} \right|_{z=0} = 0. \quad (4.9)$$

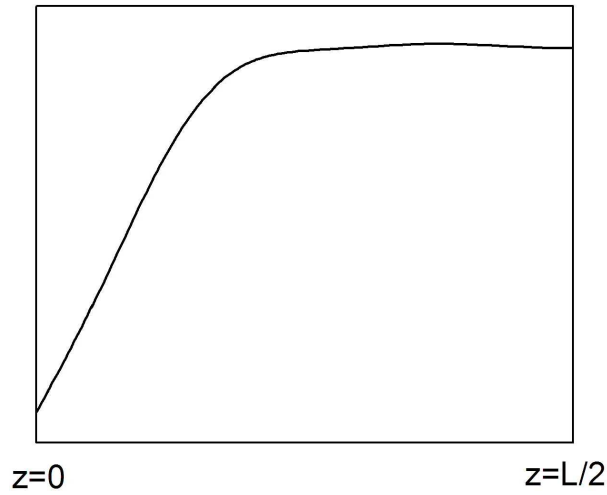


Figura 4.2: Condiciones de frontera para la coordenada z

La primera de estas condiciones se basa en considerar un máximo en $z = L/2$. La segunda es una condición de Marshak(3.18), considerando que los extremos del reactor son de polietileno negro y cuya reflectancia ρ_p se supone isotrópa. De la primera de estas condiciones (4.8) se obtiene

$$A = B \cot \delta z, \quad (4.10)$$

de la segunda condición

$$B = \frac{A(1 - \rho_p)}{\frac{2(1 + \rho_p)\delta}{3\beta(1 - g\omega)}} \quad (4.11)$$

al sustituir (4.10) en (4.11), y haciendo $B \neq 0$,

$$\cot \frac{\delta L}{2} = \frac{2(1 + \rho)\delta L}{3\beta(1 - \rho)(1 - g\omega)L} \quad (4.12)$$

la ecuación (4.12) es trascendental y es necesario encontrar sus eigenvalores δ_n (Apéndice D). Finalmente la ecuación (4.7) queda expresada como una sumatoria

$$G(r, z) = \sum_{n=0}^{\infty} J_n(z) [E_n I_0(x_n) + F_n K_0(x_n)], \quad (4.13)$$

$$x_n = \sqrt{k_d^2 + \delta_n^2 r}, \quad (4.14)$$

donde las eigenfunciones J_n están dadas por

$$J_n = \left[\cot \frac{\delta_n L}{2} \cos \delta_n z + \sin \delta_n z \right] C_n^{-1/2}, \quad (4.15)$$

la constante de normalización para la función J_n está dada por

$$C_n = \frac{L}{z} \int_0^z J_n(z) J_n(z) dz, \quad (4.16)$$

$$C_i = \cot^2 \frac{\delta_i L}{2} \left[\frac{1}{2} + \frac{\text{sen} \delta_i L}{4 \delta_i} \right] + \frac{1}{2} + \frac{2 \cot \frac{\delta_i L}{2} \text{sen}^2 \frac{\delta_i L}{2}}{L \delta_i} - \frac{\text{sen} \delta_i L}{2 \delta_i L}. \quad (4.17)$$

Por otro lado, para la variable r y, para encontrar el valor de las constantes E_n y F_n de la ecuación (4.13), aplicamos la condición de frontera tipo Marshak (3.18) para los dos cilindros conteniendo el espacio de reacción. Como el cilindro exterior es una superficie opaca, el lado derecho de la ecuación es cero (Figura 3.1). Reemplazando la solución (4.13) en la condición de frontera para ambos cilindros, se obtienen dos ecuaciones para los coeficientes desconocidos E_n y F_n

$$E_n = \frac{4\tau Q_n - F_n \left\{ (1 - \rho) K_0(x_{n,0}) - \frac{2(1+\rho)}{3\beta(1-\omega g)} \sqrt{k_d^2 + \delta_n^2} K'_0(x_{n,0}) \right\}}{(1 - \rho_v) I_0(x_{n,0}) - \frac{2(1+\rho)}{3\beta(1-\omega g)} \sqrt{k_d^2 + \delta_n^2} I'_0(x_{n,0})}, \quad (4.18)$$

$$F_n = \frac{-E_n \left\{ (1 - \rho_p) I_0(x_{n,1}) + \frac{2(1+\rho)}{3\beta(1-\omega g)} \sqrt{k_d^2 + \delta_n^2} I'_0(x_{n,1}) \right\}}{(1 - \rho) K_0(x_{n,1}) + \frac{2(1+\rho)}{3\beta(1-\omega g)} \sqrt{k_d^2 + \delta_n^2} K'_0(x_{n,1})}, \quad (4.19)$$

donde $x_{n,0}$ y $x_{n,1}$ son los valores de x_n en la superficie del vidrio (semitransparente) y el polietileno (opaca) respectivamente. La transmitancia τ y reflectancia ρ que sufre la radiación sobre estas superficies es:

$$\tau_{neta} = \tau \sum_{i=0}^{\infty} (\rho^2)^i = \frac{1 - \rho}{1 + \rho}, \quad (4.20)$$

$$\tau_{neta} = \frac{q_2^{corregido}}{q_2}, \quad (4.21)$$

$$q_2^{corregido} = q_1 \left(\frac{r_1}{r_2} \right), \quad (4.22)$$

donde $q_1 = 3.4 \text{ mW/cm}^2$ (flujo de radiación de la lámpara), $q_2 = 0.78 \text{ mW/cm}^2$ (flujo de la lámpara a través de la ventana del reactor), $r_1 = 3.15 \text{ cm}$ (radio del centro de la lámpara al sensor) y $r_2 = 4.45 \text{ cm}$ (radio del centro de la lámpara al cilindro exterior). De esta manera, se obtiene que

$$\rho = \rho_v = 0.51, \quad (4.23)$$

$$\tau = 0.49, \quad (4.24)$$

que son los valores de la reflectancia y la transmitancia de los coeficientes E_n y F_n . Para obtener los coeficientes q_0 se necesita expresar el flujo de la lámpara $q_0(z)$ como una serie de Fourier

$$q_0(z) = \sum_{n=1}^{\infty} Q_n J_n(z), \quad (4.25)$$

$$Q_n = \frac{1}{z} \int_0^L q_0(z) J_n(z) dz. \quad (4.26)$$

De esta forma, utilizando todas las ecuaciones anteriores necesarias para aplicarse en la ecuación 3.19, se puede obtener la ecuación final para el flujo de radiación transmitido a través de las ventanas del reactor

$$q_w = \frac{G(r, z)}{4} + \frac{3}{6} [E_n I_0'(x_n) + F_n K_0'(x_n)] \left(\cot \frac{\delta L}{2} \cos \delta z + \sin \delta z \right), \quad (4.27)$$

donde los valores de I_0' y K_0' son los valores de la derivada de las funciones modificadas de Bessel [44].

Los resultados obtenidos de esta sección serán comparados con los resultados experimentales. En la siguiente sección se dará el procedimiento y desarrollo experimental en el reactor anular.

4.2. Desarrollo Experimental con Photo-CREC-Water II

La experimentación se hizo con la suspensión de TiO_2 tipo Aldrich en un reactor fotocatalítico tipo “Photo-CREC-Water II” [21,40,41]. Los componentes de este sistema se ilustran en la siguiente figura y consisten de:

- Un reactor concéntrico anular con un tubo interno
- Un tanque para agitar la solución
- La suspensión de TiO_2 circula en el espacio anular del reactor
- Una fuente de radiación localizada en el centro del reactor
- Una bomba para recirculación
- Válvulas de purgación (para eliminar las burbujas de aire)



Figura 4.3: Reactor fotocatalítico Photo-CREC-Water II ubicado en la facultad de ciencias químicas en la Universidad Autónoma de Zacatecas

El sistema contiene siete ventanas circulares de sílice fundida de 1.1 cm de diámetro a lo largo del cilindro exterior que es de polietileno negro. El tubo interior es de vidrio pyrex de 3.5 cm de diámetro exterior y con un espesor de 2 mm, ya que este material permite la máxima transmisión de radiación UV emitida por la

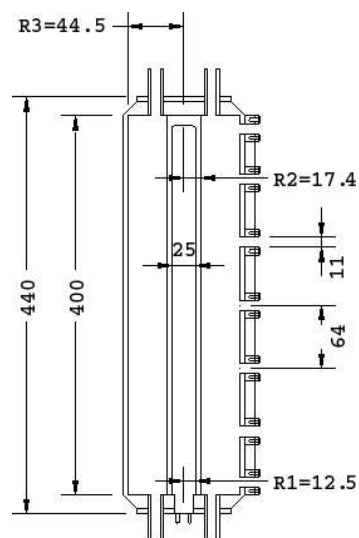


Figura 4.4: Dimensiones del reactor Photo-CREC-Water II

lámpara. Los radios del reactor son: $r_0 = 1.74$ cm que es el radio del centro de la lámpara a la pared interna del cilindro interior, y $r_1 = 4.45$ cm el radio del centro de la lámpara a la pared interna del cilindro exterior. El reactor está equipado con cuatro puntos de flujo en la parte superior (entrada), los cuales garantizan que el reactor se encuentre lleno de suspensión en el interior. La fuente de luz empleada es una lámpara de luz negra 15 Watts (blacklight blue F15T8BLB 15 W), con emisión en el rango del espectro del ultravioleta 300-405 nm.

Equipo para la medición de radiación UV

- Radiómetro digital UVX serial no. E 22145
- Tubos de aluminio y polietileno (para las ventanas) de longitudes: 9.1, 4.5 y 2.3 cm
- Espectroradiómetro Ltd control 4D SOLA-SCOPE

Desarrollo experimental

Se realizaron en el reactor Photo-CREC-Water II los siguientes experimentos con suspensiones de catalizador TiO_2 tipo Aldrich:

- Determinación del perfil axial de iluminación de la lámpara
- Influencia del catalizador TiO_2 tipo Aldrich a diferentes concentraciones 0.005, 0.01, 0.03, y 0.05 g/L, en la transmitancia del reactor
- Con los tubos de aluminio se hacen las mediciones de la radiación que viaja en todas direcciones dentro del reactor y con los tubos de polietileno negro se mide solo la radiación directa que viaja de la lámpara a la ventana evitando que cualquier rayo que entre en el tubo sea reflejado al haz colimado; empleando el espectroradiómetro.

La experimentación se llevó a cabo tanto con el reactor vacío como con suspensión de TiO_2 , y consistió en medir la radiación UV en cada ventana del reactor. Para lograr este objetivo se emplearon los tubos de aluminio y polietileno. Primero se enumeraron las ventanas del 1 al 7 empezando con la ventana superior. Se coloca el tubo de aluminio o polietileno de cualquier longitud en la ventana, se ubica el sensor del radiómetro sobre el tubo y se toma la lectura. Lo mismo se realiza para cada ventana. La experimentación se realizó en dos ocasiones para cada concentración de catalizador. Posteriormente se hace la medición con el espectroradiómetro directamente en las ventanas del reactor (sin tubos).

4.3. Resultados y Discusión

La Figura (4.5) muestra el flujo de la lámpara así como la aproximación utilizando la ecuación (4.25) expandiéndola en series de Fourier. También se ignoró la ligera asimetría del flujo para simplificar el modelo. Se logró una buena aproximación a siete términos en las series de Fourier, cayendo los resultados del modelo dentro del 3% del margen de error de los valores experimentales. Para la evaluación de $G(r)$ y el flujo transmitido (Ecuación 3.19) son necesarios los valores de los coeficientes de absorción y extinción de las micropartículas de TiO_2 . Brandi y Salaices [4, 21] han obtenido los coeficientes específicos de extinción y absorción para diferentes marcas de TiO_2 . Se ha observado que estos coeficientes pueden variar con el grado de aglomeración de la partícula, el cual es afectado por la preparación de la muestra [42, 43] y el régimen de flujo establecido en el reactor [21]. A pesar de esto, los valores de Satuf [43] dan buenos resultados en el presente caso. El hecho de que estos coeficientes permitan una buena aproximación entre los resultados teóricos y experimentales para diferentes

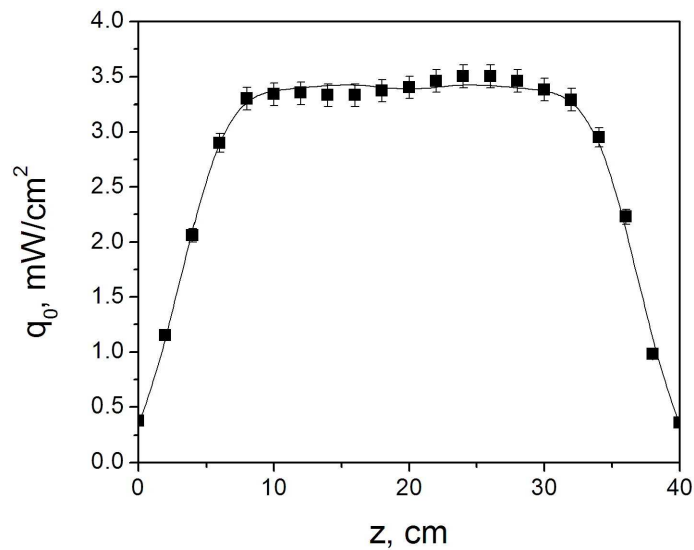


Figura 4.5: Distribución del flujo de la lámpara en la pared del tubo interior (puntos) y la comparación con la expansión del flujo a siete términos en series de Fourier (línea), para una concentración de 0.05 g/L de TiO_2 .

concentraciones de catalizadores, indica una buena dispersión de las partículas de TiO_2 por el flujo de la solución. En particular hacemos cálculos para las siguientes longitudes de onda, que son las más representativas del espectro de la lámpara ($\lambda = 335, 345, 355, 365, 375$ nm), ver la Figura 4.6. Los valores de dichos coeficientes específicos a esta longitud de onda para el catalizador marca Aldrich se citan en la publicación más reciente de Satuf [43]. Las concentraciones del catalizador van de 0.005 g/L a 0.05 g/L. Las dimensiones usadas en el modelo son las del Photo-CREC-Water II (Figura 4.4).

La comparación del modelo con los resultados experimentales para el flujo de radiación transmitido a través de las ventanas del reactor se presentan en la Figura 4.7. Este flujo fue calculado usando las ecuaciones (3.19) y (3.6).

Como se observa en la gráfica 4.7, el modelo no es capaz de reproducir el comportamiento experimental para bajas concentraciones en los extremos del reactor. Sin embargo, hay mejor correspondencia para concentraciones mayores. Esta inexactitud del modelo se puede explicar de la siguiente manera: La aproximación P1 supone que en el medio la radiación viaja en todas direcciones casi con la misma intensidad. Sin embargo, esto no es cierto para todos los casos. En general, se necesita una buena cantidad de dispersión por las partículas

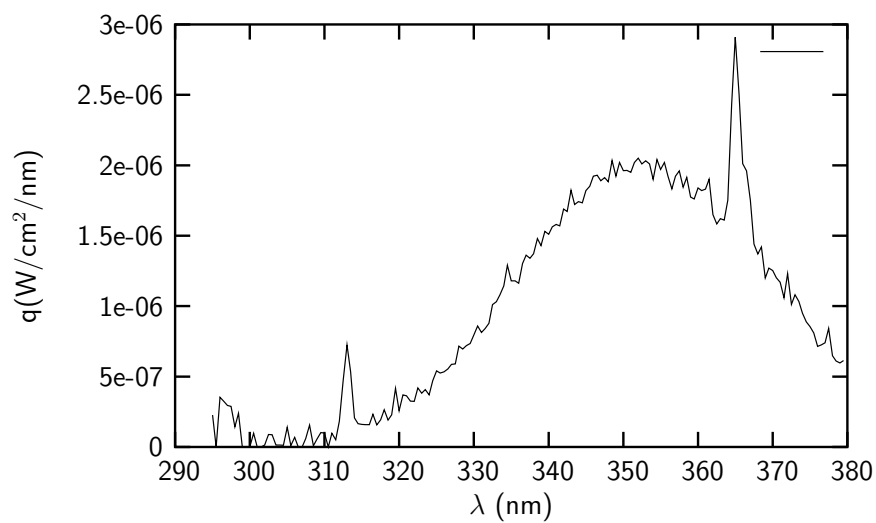


Figura 4.6: Perfil de iluminación de la lámpara a través del reactor vacío. Medición en la ventana 4 con el espectroradiómetro.

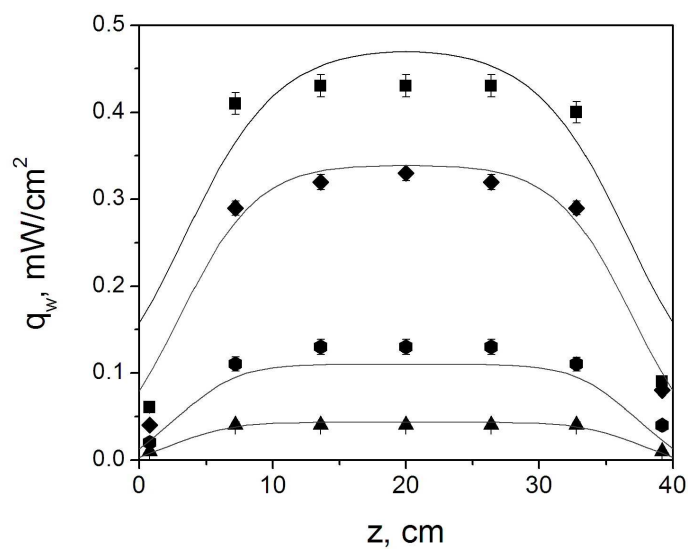


Figura 4.7: Flujo de radiación transmitido a través de las ventanas. Comparación de resultados experimentales con resultados obtenidos de la aproximación P1 (líneas), para diferentes concentraciones de catalizador; 0.005 (cuadros), 0.01 (diamantes), 0.03 (hexágonos) y 0.05 g/L (triángulos), a siete términos en series de Fourier.

para distribuir la radiación en todas direcciones. Si la cantidad de dispersión es pequeña, el modelo nunca alcanzará la distribución de radiación quasi-isotrópica requerida por la aproximación P1. Lo anterior significa que debe esperarse que la aproximación P1 trabaje bien para medios con profundidades ópticas grandes y, donde la dispersión predomine sobre la absorción. Para las partículas de TiO_2 generalmente hay tres veces más dispersión que absorción [4], así se cumple la condición anterior. Sin embargo, la profundidad óptica no depende solamente del tipo de partícula, sino también de la concentración C_p ,

$$\tau_{opt} = \beta_{\lambda}^* C_p (r_1 - r_0) \quad (4.28)$$

En el presente caso la profundidad óptica no es muy grande; varía de 0.55 a 5.5 en el rango de concentración considerado. De acuerdo con la discusión anterior, para las concentraciones menores no puede esperarse una buena precisión.

Por otro lado, es necesario tomar en cuenta el paño en las ventanas que es producido por el dióxido de titanio. Como bien se sabe, el dióxido de titanio tiene gran afinidad con el vidrio y tiende a adherirse a las paredes del reactor reduciendo su transmitancia [4]. Debido a las condiciones experimentales, los efectos de este fenómeno por el TiO_2 son más significativos que los observados por Brandi [4]. Las barras de error varían de un 1% a 3% y son obtenidas de la desviación estándar de los resultados experimentales obtenidos.

Algunos resultados de la evaluación de la radiación incidente local se presentan en las siguientes figuras. Estas gráficas son superficies representando el valor de $G(r, z)$ como una función de r y z , obtenida para diferentes concentraciones de catalizador y para una longitud de onda de 365 nm. Cuando la concentración de catalizador incrementa, la variación de la radiación incidente local con el radio (r) es más pronunciada. Debido al incremento de la absorción por las partículas, la magnitud promedio de G , es más baja en la Figura 4.10 que en la Figura 4.8. Por otro lado, la dependencia con z tiene una forma determinada por el flujo incidente q_0 , el cual no varía mucho cuando r incrementa.

Otra cantidad de interés es el producto $\kappa_{\lambda} G$ ($\text{W cm}^{-3} \mu\text{m}^{-1}$), la cual es la velocidad volumétrica local de absorción de energía (LVREA). Esta cantidad representa la energía de radiación absorbida localmente por el catalizador por unidad de volumen y longitud de onda, la cual es muy importante debido al efecto de la velocidad de reacción. En un reactor con buena agitación la forma de esta distribución es la misma que para G , como se muestra en las Figuras 4.8-4.10. La única diferencia es que la magnitud de esta cantidad incrementa con la concentración. De hecho, la cantidad neta de energía absorbida por el reactor

alcanza la saturación a altas concentraciones, pero esta energía es distribuida irregularmente, siendo restringida a volúmenes muy cerca a la frontera donde la luz está entrando.

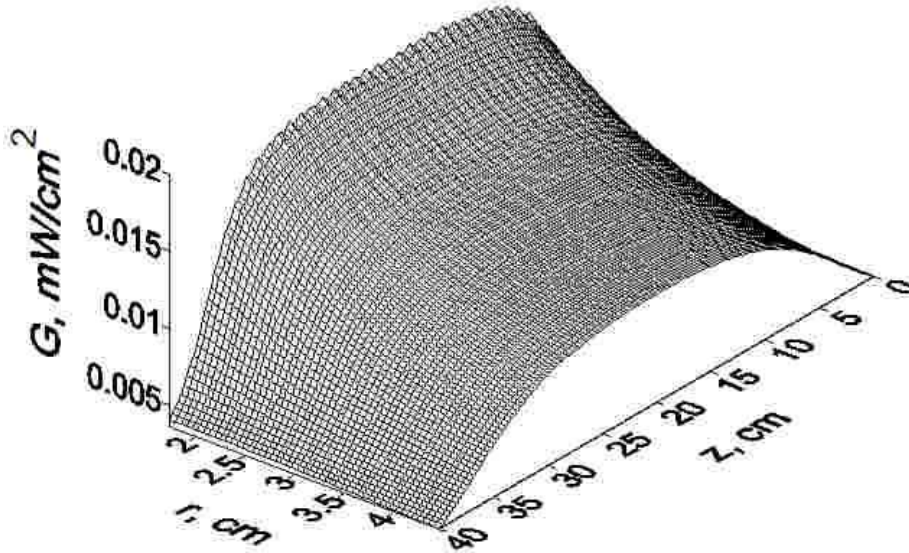


Figura 4.8: Distribución de la radiación incidente local dentro del volumen del reactor, para una concentración de catalizador de 0.005 g/L.

4.4. Conclusiones del capítulo

- Cuando la concentración de catalizador se incrementa, el flujo transmitido decrece, debido a que los efectos de absorción y dispersión incrementan y predominan dentro del reactor Photo-CREC-Water II. La forma de la curva de la radiación transmitida en la dirección longitudinal fue similar al del flujo de radiación incidente.
- La ecuación de la aproximación P1 se resolvió con el método de Fourier (separación de variables). Siete términos en la serie fueron suficientes para la representación del flujo incidente y la distribución de la radiación local G .
- Fue necesario tomar en cuenta el paño de las paredes del reactor producido por el catalizador para el modelo con los resultados experimentales, de otra

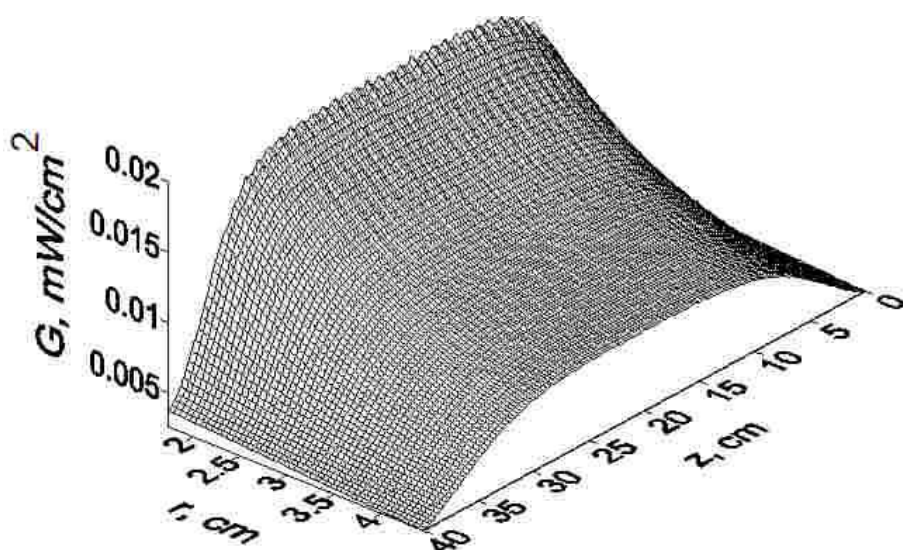


Figura 4.9: Distribución de la radiación incidente local dentro del volumen del reactor, para una concentración de catalizador de 0.01 g/L.

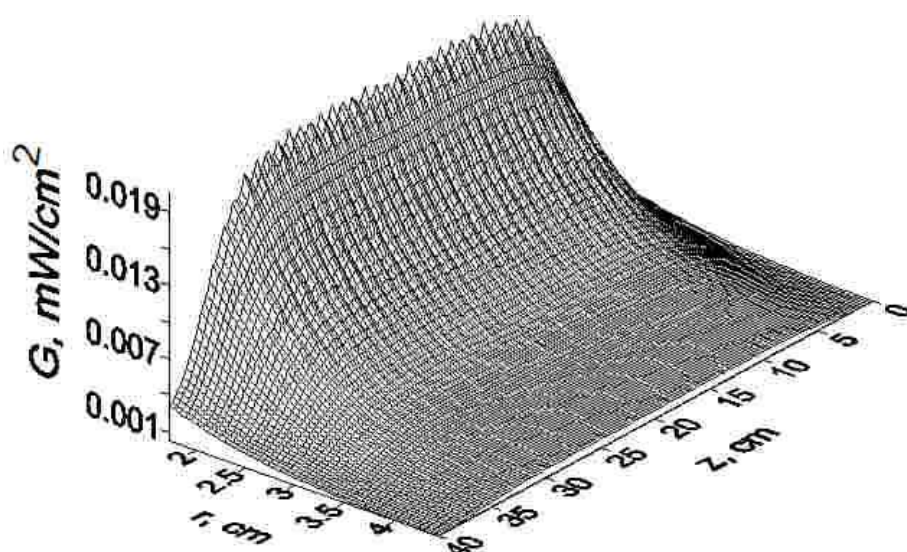


Figura 4.10: Distribución de la radiación incidente local dentro del volumen del reactor, para una concentración de catalizador de 0.05 g/L.

forma, el modelo predice valores para la radiación transmitida diferentes a los resultados experimentales.

- El modelo describe las tendencias experimentales observadas. Sin embargo, una buena correspondencia cuantitativa es posible solamente para suspensiones con profundidades ópticas grandes (concentraciones de catalizador altas). Para profundidades ópticas pequeñas es bueno sólo para la posición central del reactor. Esto es debido a que la radiación no sufre suficiente dispersión para llegar a ser isotrópica.
- Las condiciones de frontera tal vez no sean las más adecuadas para obtener buenos resultados en los extremos del reactor, por lo que se podrían reconsiderar. Así como, el valor de los parámetros ópticos que se han tomado en cuenta para desarrollar el modelo.

Capítulo 5

Reactor Solar de Placa Plana

En los últimos años ha tenido lugar un importante desarrollo en el diseño de reactores solares sin concentración (sistemas de un sol) para procesos fotocatalíticos de tratamiento de aguas. Estos reactores suelen estar formados por una charola o tina orientada hacia el sol con el catalizador fijo o en suspensión. El campo espacial de radiación local para este reactor se describe en coordenadas cartesianas. El modelo teórico de la aproximación P1 es resuelto para esta geometría y los resultados obtenidos se compararán con resultados experimentales.

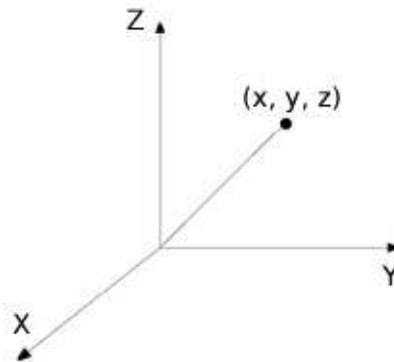


Figura 5.1: Sistema de coordenadas cartesianas

5.1. La Aproximación P1 en Coordenadas Cartesianas

Suposiciones relacionadas con el campo de radiación

1. Debido a la geometría de estos reactores, la intensidad de radiación se supone independiente de x y y .
2. El flujo incidente de radiación es igual para toda la superficie del fotorreactor (Figura 5.2).

La ecuación de la aproximación P1 en coordenadas cartesianas se expresa como

$$\nabla^2 G(x, y, z) = \frac{\partial^2 G}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 G}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 G}{\partial z^2} = k_d^2 G(x, y, z), \quad (5.1)$$

de acuerdo a las consideraciones anteriores, la ecuación (5.1) se transforma en una ecuación diferencial ordinaria en la coordenada z ,

$$\frac{\partial^2 G}{\partial z^2} = k_d^2 G(z), \quad (5.2)$$

al resolver la ecuación diferencial se obtiene la solución general, que es

$$G(z) = C_1 e^{k_d z} + C_2 e^{-k_d z}. \quad (5.3)$$

Al aplicar la condición de frontera tipo Marshak para superficies semitransparentes (ecuación 3.18) en la coordenada z , para $z = z_o$ y para la reflectancia de la interfaz que es aire-agua (ρ_s), se obtiene

$$C_1 = \frac{4\tau q_o - C_2 e^{-k_d z_o} \left((1 - \rho_s) + k_d \frac{2(1+\rho_s)}{3\beta(1-\omega g)} \right)}{\left(e^{k_d z_o} \left((1 - \rho_s) - k_d \frac{2(1+\rho_s)}{3\beta(1-\omega g)} \right) \right)}, \quad (5.4)$$

al aplicar la segunda condición de frontera para superficies semitransparentes pero sin flujo de radiación (Marshak = 0), y para la reflectancia del fondo del reactor que en este caso es vidrio-aire (ρ_f) y aplicando cuando $z = z_1$

$$C_2 = \frac{-C_1 \left(e^{k_d z_1} \left((1 - \rho_f) + k_d \frac{2(1+\rho_f)}{3\beta(1-\omega g)} \right) \right)}{e^{-k_d z_1} \left((1 - 2\rho_f) - k_d \frac{2(1+3\rho_f)}{3\beta(1-\omega g)} \right)}, \quad (5.5)$$

al sustituir la ecuación 5.5 en 5.4, se obtiene finalmente el valor de la constante C_1 ,

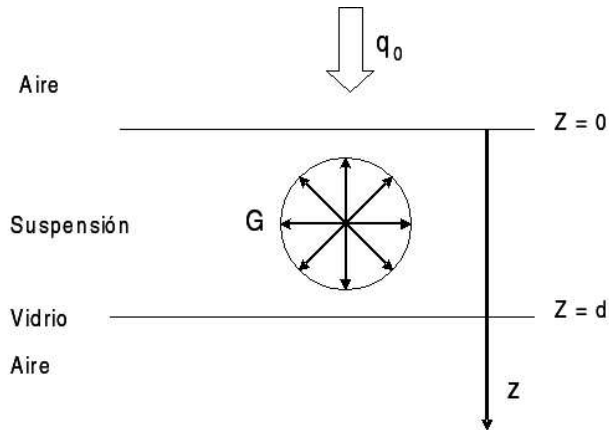


Figura 5.2: Esquema del campo de radiación en un reactor de placa plana

$$C_1 = \frac{4\tau q_o e^{-k_d z_1} \left((1 - \rho_f) + k_d \frac{2(1+\rho_f)}{3\beta(1-\omega g)} \right)}{e^{k_d z_o - z_1} \left((1 - \rho_f) - k_d \frac{2(1+\rho_f)}{3\beta(1-\omega g)} \right) \left((1 - \rho_s) - k_d \frac{2(1+\rho_s)}{3\beta(1-\omega g)} \right) - e^{k_d z_1 - z_0} \left((1 - \rho_f) + k_d \frac{2(1+\rho_f)}{3\beta(1-\omega g)} \right) \left((1 - \rho_s) + k_d \frac{2(1+\rho_s)}{3\beta(1-\omega g)} \right)}. \quad (5.6)$$

En los experimentos se mide la transmitancia del reactor, la cual tiene que ver con el flujo radiativo que emerge del sistema. Esta transmitancia se puede determinar en el modelo teórico (Apéndice F) como

$$\tau = \sum \frac{q\tau_\lambda d\lambda}{q_o} \Phi_\lambda \Delta\lambda, \quad (5.7)$$

en particular, $q_{0\lambda}$ representa el flujo radiativo solar espectral incidente en la cara del reactor.

5.2. Desarrollo Experimental con el Foto-Reactor de Placa Plana

Para llevar a cabo los experimentos se construyó un reactor de vidrio de geometría plano-paralela, con base cuadrada y abierto por la parte superior (Figura 5.3). Las dimensiones del reactor son tales que las caras laterales del mismo no interfieran de manera apreciable en la cantidad de radiación que llega al punto de medición, que es el centro del dispositivo. Basándose, en mediciones preliminares realizadas en un matraz (suponiendo éste como un pequeño reactor donde la radiación solar incide directamente sobre la superficie), se estimaron medidas de 90x90 cm para la base y una altura de 6 cm para las caras laterales (Apéndice E).

Debido a que no fue posible conseguir hojas grandes de algún vidrio de alta calidad (transparencia) para la construcción del reactor, se usó vidrio estándar de 3 mm de espesor. A pesar de esto, las mediciones de transmitancia UV de las hojas de vidrio dan un valor medio de 0.7, lo cual permite el paso de la radiación transmitida en cantidad suficiente para ser medible.

Los experimentos se llevaron a cabo usando dos radiómetros UV marca Eppley, modelo TUVR, ambos calibrados por el Laboratorio de Radiación Solar del Instituto de Geofísica de la UNAM. Uno de ellos se colocó bajo el centro del reactor, para medir la radiación transmitida, y el otro a un lado de éste para medir la radiación incidente. El cociente de ambas medidas es el valor de la transmitancia de la suspensión. Debido a que la radiación UV solar tiene fluctuaciones en el tiempo, cada valor de la transmitancia se obtiene de un promedio de varias decenas de mediciones tomadas con intervalos de 5 segundos. El tiempo de respuesta de los sensores usados es de milisegundos y su respuesta es lineal respecto a la radiación con un error de $\pm 2\%$.

La señal de voltaje de los radiómetros fue registrada con un adquisidor de datos de Agilent Technologies mod. 34970A.

Las corridas experimentales se llevaron a cabo usando suspensiones de TiO_2 en agua, con concentraciones de 0.05, 0.1 y 0.3 g/L. Para cada una de estas concentraciones se hicieron mediciones variando el espesor de la suspensión d . Los espesores fueron de 0 a 4 cm, en intervalos de 0.5 cm. Para cada espesor se evaluó la transmitancia. En particular, el espesor de 0 cm corresponde al reactor vacío y el resultado obtenido en este caso es la transmitancia de la placa de vidrio. Se repitió el experimento en dos ocasiones para cada espesor para así tener una mayor confiabilidad de los resultados obtenidos.

La Figura 5.3 muestra ya el reactor construido con un espesor de vidrio de 3 mm y es colocado sobre una base de hierro para posicionar el radiómetro en la parte inferior lo más cercano al fondo del reactor. En la Figura 5.4 se observan los dos radiómetros modelos TUVR, marca Eppley.

5.3. Resultados y Discusión

En las Figuras 5.5, 5.6 y 5.7 se presentan los resultados experimentales obtenidos para la transmitancia de las suspensiones y se comparan con los resultados teóricos obtenidos a partir de la ecuación 5.7. Cada una de ellas corresponde a una diferente concentración de catalizador. Se muestra la variación de la transmitancia a medida que se incrementa el nivel de la suspensión en el reactor. Debido a que en los días de experimentación hubo días nublados, no se puede obtener una buena estadística de los datos experimentales, por lo que se presentan los resultados en forma logarítmica para mayor claridad de los mismos.



Figura 5.3: Reactor de Placa Plana con un Espesor de Vidrio de 3 mm



Figura 5.4: Radiómetros empleados en la experimentación, debajo del reactor radiómetro-CIE y en el banco radiómetro-UNAM

De acuerdo a la altura de las suspensiones, su aspecto va desde una capa color blaquecino que deja ver a través de ella con bastante claridad, hasta un líquido completamente opaco de aspecto lechoso. El tono blanco de las suspensiones se debe a que el TiO_2 dispersa de manera uniforme todo el espectro visible y no absorbe nada en dicha región.

Para obtener los valores de los coeficientes específicos de extinción y absorción (β_λ^* y κ_λ^*) que son necesarios para el cálculo de los coeficientes de extinción y absorción (β_λ y κ_λ), se siguió un procedimiento desarrollado por Cabrera [6]. Dichos coeficientes son propiedades ópticas del catalizador TiO_2 tipo Aldrich y son independientes de la concentración de catalizador. Los resultados se muestran a continuación. El valor $\Phi\Delta\lambda$ es un factor de corrección de la irradiancia global para cada longitud de onda, respecto al espectro solar, ya que para los cálculos fue necesario utilizar todo el espectro del ultravioleta (ver Tabla 5.1),

| $\lambda(\text{nm})$ | $\kappa^*(\text{cm}^2/\text{g})$ | $\beta^*(\text{cm}^2/\text{g})$ | $\Phi\Delta\lambda$ |
|----------------------|----------------------------------|---------------------------------|---------------------|
| 295 | 2841.11 | 12083.41 | 0.000560497 |
| 305 | 2900.68 | 12049.01 | 0.000954921 |
| 315 | 2991.05 | 12131.03 | 0.012003211 |
| 325 | 3033.34 | 12342.65 | 0.027534594 |
| 335 | 3058.40 | 12670.39 | 0.043518316 |
| 345 | 2835.67 | 13018.26 | 0.048958105 |
| 355 | 2188.00 | 13345.31 | 0.076238024 |
| 365 | 1035.40 | 13764.41 | 0.118690512 |
| 375 | 323.170 | 14070.76 | 0.137923876 |
| 385 | 128.960 | 14322.18 | 0.145873156 |
| 395 | 81.2900 | 14549.63 | 0.175942803 |
| 405 | 65.5500 | 14799.68 | 0.229442123 |

Tabla 5.1: Propiedades ópticas del TiO_2 y factor de corrección de la irradiancia global

Como puede observarse en las tres figuras hay una muy buena correspondencia del modelo con el experimento, observándose una mejor precisión cuando el nivel de la suspensión o la concentración de partículas son altos.

Al igual que en el reactor fotocatalítico anular, la falla del modelo para caminos ópticos cortos se debe a que la aproximación P1 presupone que en el medio se tiene radiación viajando en todas direcciones casi con igual intensidad. Sin embargo, esto no se cumple en la realidad para todos los casos. De

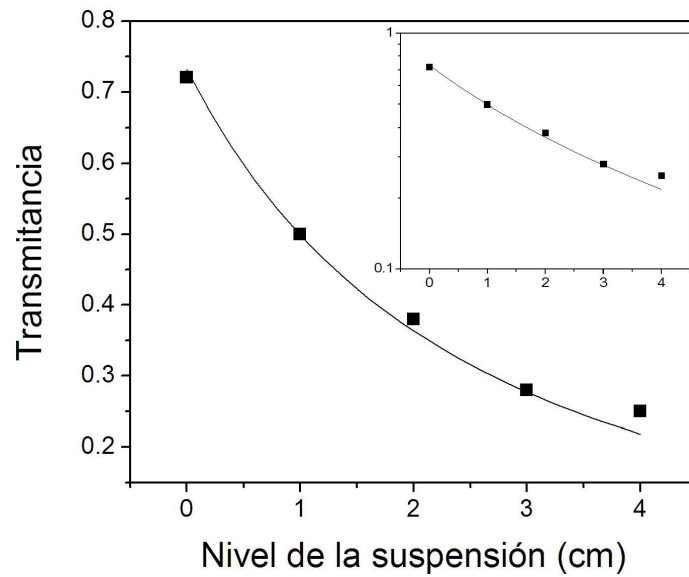


Figura 5.5: Comparación de las transmitancias obtenidas con el modelo teórico (línea) y experimentalmente (puntos) para una concentración de 0.05 g/L de TiO_2

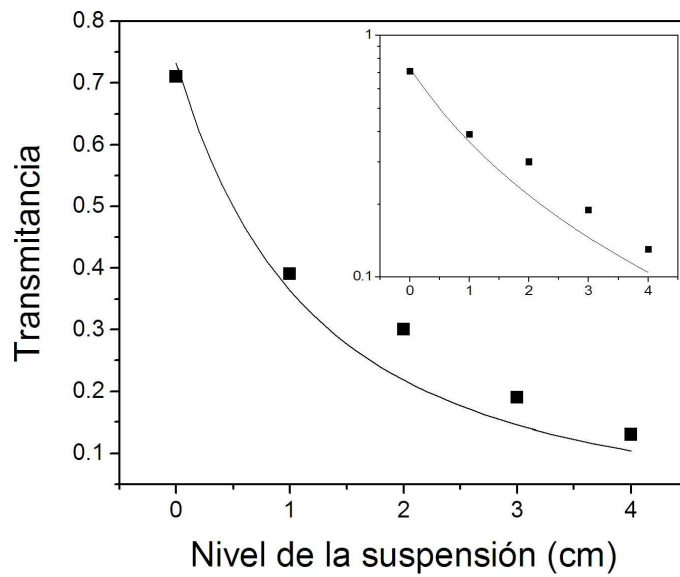


Figura 5.6: Comparación de las transmitancias obtenidas con el modelo teórico (línea) y experimentalmente (puntos) para una concentración de 0.10 g/L de TiO_2

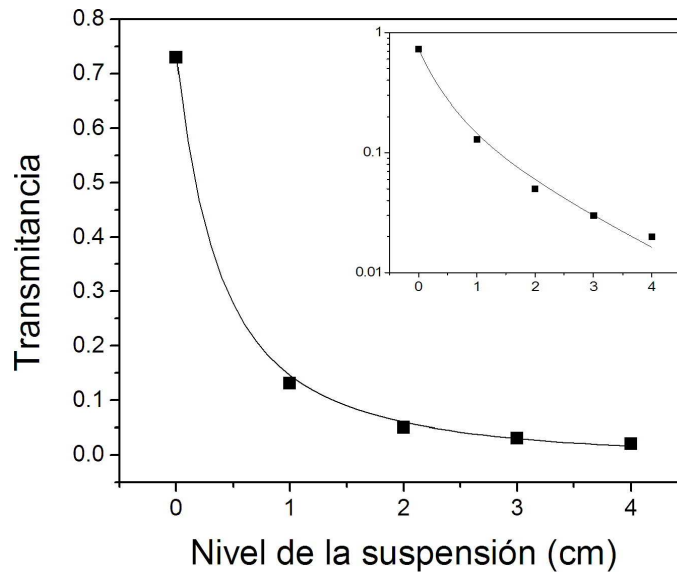


Figura 5.7: Comparación de las transmitancias obtenidas con el modelo teórico (línea) y experimentalmente (puntos) para una concentración de 0.30 g/L de TiO_2

hecho, la radiación que entra por la parte superior del reactor esta formada por una componente de radiación UV difusa, la cual es semi-isotrópica sobre el hemisferio inferior, y una componente de radiación directa, la cual es fuertemente direccional. En la gran mayoría de los casos la componente directa y la difusa son comparables en el UV.

Como ninguna de las componentes de la radiación (Difusa y Directa) es isotrópica, se requiere del esparcimiento producido por las partículas, para distribuir la radiación en todas direcciones. Si el esparcimiento no es muy importante, entonces nunca se alcanzará la distribución uniforme en todas direcciones, requerida por al aproximación P1.

5.4. Conclusiones del capítulo

- Al igual que en el reactor fotocatalítico anular, cuando la concentración de catalizador se incrementa, el flujo transmitido decrece, debido a que los efectos de absorción y dispersión incrementan y predominan dentro del reactor.

- La placa de vidrio comercial utilizada muestra una transmitancia de 0.70 para un espesor de 3 mm, la cual fue suficiente para el desarrollo de los cálculos.
- Para espesores mayores a 4 cm de la suspensión y para concentraciones elevadas, los radiómetros no fueron capaces de dar valores confiables de medición.
- El modelo describe las tendencias experimentales observadas. Sin embargo, una buena correspondencia cuantitativa es posible solamente para suspensiones con profundidades ópticas grandes $\tau = \beta_{\lambda}^* C_p d$.
- La falla del modelo para caminos ópticos cortos se debe a que la radiación incidiendo en el reactor está formada por una componente de radiación UV difusa, la cual es semi-isotrópica y, una componente de radiación directa, la cual es fuertemente direccional. Como ninguna de las dos es isotrópica, se requiere de la dispersión producida por las partículas, para distribuir la radiación en todas direcciones, ya que si el esparcimiento no es muy importante, entonces nunca se alcanzará la distribución de radiación requerida por la aproximación P1.

Capítulo 6

Conclusiones Generales

Un nuevo método ha sido desarrollado para caracterizar el campo de radiación dentro de un reactor fotocatalítico anular y otro de placa plana. La ecuación de transferencia de radiación (ETR) proporciona la información del campo de radiación en un medio. Sin embargo, esta ecuación es muy difícil de resolver. La aproximación P1 es el método analítico propuesto, ya que, transforma la ecuación (integro-diferencial) de transferencia de radiación en una ecuación diferencial de segundo orden. Una vez que la aproximación P1 es resuelta para cada reactor ciertos valores de los coeficientes son requeridos (coeficiente de dispersión, absorción y atenuación). Estos coeficientes son obtenidos para el dióxido de titanio tipo Aldrich, en su caso para el reactor anular de trabajos realizados con anterioridad por otros investigadores (Cabrera et al. [6]) y para el reactor de placa plana por resultados obtenidos en el transcurso de nuestra investigación (Villafán-Vildales et al. [42]).

Al dar respuesta a la hipótesis planteada en el capítulo I, se encuentra que la modelación del campo de radiación con la aproximación P1 para un reactor fotocatalítico anular (Lámpara) y otro de placa plana (Solar) con suspensión acuosa de dióxido de titanio (TiO_2), es adecuada para ciertas condiciones de los reactores (concentración de catalizador, intensidad de la radiación, propiedades ópticas del catalizador, velocidad de flujo, transmitancia del vidrio, etc). En ambos casos hemos encontrado que el modelo describe las tendencias experimentales observadas. Sin embargo, una buena correspondencia cuantitativa es posible

solamente para suspensiones con una profundidad óptica grande. Para las profundidades ópticas pequeñas no hay una buena correlación entre los experimentos y la modelación. Esto es debido a la naturaleza de la aproximación P1, la cual supone que la radiación tiene una distribución isotrópica en el medio. Cuando la profundidad óptica del medio es pequeña, la radiación no sufre la suficiente dispersión para llegar a ser totalmente isótropa, debido a que su componente difusa y directa en algunos casos son comparables, se requiere del esparcimiento producido por las partículas, para distribuir la radiación en todas direcciones. Sin embargo, para profundidades ópticas grandes, las cuales son las más importantes desde el punto de vista de la aplicación, el modelo da muy buenos resultados.

Apéndice A

Radiación Anisotrópica

Para encontrar el valor del vector $\mathbf{b}(\mathbf{r})$, que representa la componente anisotrópica de la radiación en la Ec. 3.2, es necesario calcular el flujo de radiación definido en la Ec.3.6, sustituyendo la primer expresión en ella

$$\mathbf{q}(\mathbf{r}) = \int_{4\pi} \hat{\mathbf{s}}' I d\Omega' = \frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} \mathbf{G} \hat{\mathbf{s}}' d\Omega' + \int_{4\pi} (\mathbf{b} \cdot \hat{\mathbf{s}}') \hat{\mathbf{s}}' d\Omega', \quad (\text{A.1})$$

de acuerdo con las siguientes identidades

$$\int_{4\pi} \hat{\mathbf{s}}' d\Omega' = \mathbf{0}, \quad (\text{A.2})$$

$$\int_{4\pi} (\mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{s}}') \hat{\mathbf{s}}' d\Omega' = \frac{4\pi \mathbf{A}}{3}, \quad (\text{A.3})$$

$\mathbf{q}(\mathbf{r})$ se reduce a

$$\mathbf{q}(\mathbf{r}) = \frac{4\pi}{3} \mathbf{b}. \quad (\text{A.4})$$

al obtener el valor para \mathbf{b} que será sustituido en la Ec. 3.2.

Apéndice B

Derivación de la Aproximación P1

Al sustituir la Ec. 3.6 en Ec. 3.1 bajo la suposición de que la función de fase $\Phi(\hat{\mathbf{s}}, \hat{\mathbf{s}}')$ es una función del ángulo entre $\hat{\mathbf{s}}$ y $\hat{\mathbf{s}}'$, se obtiene

$$\begin{aligned} \frac{\hat{\mathbf{s}} \cdot \nabla \mathbf{G}(\mathbf{r})}{4\pi} + \frac{3\hat{\mathbf{s}}}{4\pi} \cdot \nabla(\mathbf{q}(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{s}}) = \\ - \frac{\beta_\lambda G(\mathbf{r})}{4\pi} - \frac{3\beta_\lambda}{4\pi} \mathbf{q}(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{s}} + \frac{\sigma_\lambda \mathbf{G}(\mathbf{r})}{(4\pi)^2} \int_{4\pi} \Phi(\hat{\mathbf{s}}, \hat{\mathbf{s}}') d\Omega' \\ + \frac{3\sigma_\lambda \mathbf{q}(\mathbf{r})}{(4\pi)^2} \cdot \int_{4\pi} \hat{\mathbf{s}}' \Phi(\hat{\mathbf{s}}, \hat{\mathbf{s}}') d\Omega', \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

al multiplicar la ecuación anterior por 4π y sabiendo que $\int_{4\pi} \Phi(\hat{\mathbf{s}}, \hat{\mathbf{s}}') d\Omega'$ es igual a uno se puede escribir

$$\hat{\mathbf{s}} \cdot \nabla \mathbf{G}(\mathbf{r}) + 3\hat{\mathbf{s}} \cdot \nabla(\mathbf{q}(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{s}}) = -\beta_\lambda \mathbf{G} - 3\beta_\lambda \mathbf{q} \cdot \hat{\mathbf{s}} + \sigma_\lambda \mathbf{G} + \frac{3\sigma_\lambda \mathbf{q}}{4\pi} \int_{4\pi} \hat{\mathbf{s}}' \Phi d\Omega', \quad (\text{B.2})$$

al utilizar la identidad vectorial $(\hat{\mathbf{s}} \cdot \hat{\mathbf{s}}') = \cos\theta = \mu$ y resolviendo para el último término de la derecha de la ecuación se tiene que:

$$\xi = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \hat{\mathbf{s}} \Phi(\cos\theta) \sin\theta d\theta d\phi, \quad (\text{B.3})$$

donde

$$\hat{\mathbf{s}} = \text{sen}\theta\text{cos}\phi\hat{\mathbf{i}} + \text{sen}\theta\text{sen}\phi\hat{\mathbf{j}} + \text{cos}\theta\hat{\mathbf{k}}, \quad (\text{B.4})$$

al sustituir la Ec. B.4 en Ec. B.3 e integrando respecto a ϕ se tiene que

$$\xi = \hat{\mathbf{k}}2\pi \int_0^\pi \Phi(\text{cos}\theta)\text{sen}\theta d\theta, \quad (\text{B.5})$$

donde $\hat{\mathbf{k}} = \hat{\mathbf{s}}$ es la dirección preferencial

$$\xi = 0\hat{\mathbf{i}} + 0\hat{\mathbf{j}} + \hat{\mathbf{k}}2\pi \int_0^\pi \Phi(\text{cos}\theta)\text{sen}\theta d\theta, \quad (\text{B.6})$$

$$\xi = \hat{\mathbf{k}}4\pi g = \hat{\mathbf{s}}4\pi g, \quad (\text{B.7})$$

onde g es conocido como parámetro de asimetría, el cual caracteriza la forma de la función de fase y equivale a

$$g = \frac{1}{2} \int_0^\pi \Phi(\text{cos}\theta)\text{sen}\theta d\theta = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 \Phi(\mu)d\mu, \quad (\text{B.8})$$

los valores de este parámetro se incluyen en el intervalo cerrado de -1 a 1. En particular, para una dispersión isotrópica es igual a cero, mientras que un valor de uno significa que toda la radiación es dispersada en dirección hacia delante. Sustituyendo g en la Ec. B.2 se tiene que:

$$\hat{\mathbf{s}} \cdot \nabla \mathbf{G} + 3\hat{\mathbf{s}} \cdot \nabla(\mathbf{q} \cdot \hat{\mathbf{s}}) = -\beta_\lambda \mathbf{G} - 3\beta_\lambda \mathbf{q} \cdot \hat{\mathbf{s}} + \sigma_\lambda \mathbf{G} + 3\sigma_\lambda g \mathbf{q} \cdot \hat{\mathbf{s}}, \quad (\text{B.9})$$

al mutiplicar por $\hat{\mathbf{s}}$ e integrando la Ec. B.9 respecto al ángulo sólido

$$\begin{aligned} \int_{4\pi} \hat{\mathbf{s}}(\hat{\mathbf{s}} \cdot \nabla \mathbf{G}) d\Omega + 3 \int_{4\pi} \hat{\mathbf{s}}(\hat{\mathbf{s}} \cdot \nabla(\mathbf{q} \cdot \hat{\mathbf{s}})) d\Omega = \\ - \beta_\lambda G \int_{4\pi} \hat{\mathbf{s}} d\Omega - 3\beta_\lambda \int_{4\pi} \hat{\mathbf{s}}(\mathbf{q} \cdot \hat{\mathbf{s}}) d\Omega \\ + \sigma_\lambda G \int_{4\pi} \hat{\mathbf{s}} d\Omega + 3\sigma_\lambda g \int_{4\pi} \hat{\mathbf{s}}(\mathbf{q} \cdot \hat{\mathbf{s}}) d\Omega, \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

$$\int_{4\pi} \widehat{\mathbf{s}} (\widehat{\mathbf{s}} \cdot \nabla \mathbf{G}) d\Omega + 3 \int_{4\pi} \widehat{\mathbf{s}} (\widehat{\mathbf{s}} \cdot \nabla (\mathbf{q} \cdot \widehat{\mathbf{s}})) d\Omega =$$

$$- \kappa_\lambda G \int_{4\pi} \widehat{\mathbf{s}} d\Omega - 3(\beta_\lambda - \sigma_\lambda \mathbf{g}) \int_{4\pi} \widehat{\mathbf{s}} (\mathbf{q} \cdot \widehat{\mathbf{s}}) d\Omega, \quad (\text{B.11})$$

al resolver la Ec. B.11 para cada término, se tiene que para el primer término a mano izquierda de la ecuación y de acuerdo a la Ec.A.3 se tiene que

$$\int_{4\pi} \widehat{\mathbf{s}} (\widehat{\mathbf{s}} \cdot \nabla \mathbf{G}) d\Omega = \frac{4\pi}{3} \nabla \mathbf{G}, \quad (\text{B.12})$$

para el tercer término de la ecuación a mano derecha y de acuerdo a la Ec.A.2

$$- \kappa_\lambda G \int_{4\pi} \widehat{\mathbf{s}} d\Omega = \mathbf{0}, \quad (\text{B.13})$$

para el cuarto término a mano derecha de la ecuación y utilizando la misma Ec. A.3

$$-3(\beta_\lambda - \sigma_\lambda \mathbf{g}) \int_{4\pi} \widehat{\mathbf{s}} (\mathbf{q} \cdot \widehat{\mathbf{s}}) d\Omega = -3(\beta_\lambda - \sigma_\lambda \mathbf{g}) \frac{4\pi}{3} \mathbf{q}, \quad (\text{B.14})$$

para el segundo término a mano izquierda de la ecuación

$$3 \int_{4\pi} \widehat{\mathbf{s}} (\widehat{\mathbf{s}} \cdot \nabla (\mathbf{q} \cdot \widehat{\mathbf{s}})) d\Omega = 3 \int_{4\pi} \widehat{\mathbf{s}} \left[\widehat{\mathbf{s}}_x \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial x} + \widehat{\mathbf{s}}_y \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial y} + \widehat{\mathbf{s}}_z \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial z} \right] \widehat{\mathbf{s}}_z d\Omega \quad (\text{B.15})$$

$$= 3 \frac{\partial q}{\partial x} \int_{4\pi} \widehat{\mathbf{s}} \widehat{\mathbf{s}}_x \widehat{\mathbf{s}}_z d\Omega + 3 \frac{\partial q}{\partial y} \int_{4\pi} \widehat{\mathbf{s}} \widehat{\mathbf{s}}_y \widehat{\mathbf{s}}_z d\Omega + 3 \frac{\partial q}{\partial z} \int_{4\pi} \widehat{\mathbf{s}} \widehat{\mathbf{s}}_z \widehat{\mathbf{s}}_z d\Omega, \quad (\text{B.16})$$

al resolver para el primer término de la Ec. B.16 y fijando el mismo sistema de coordenadas anteriormente visto

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi (\text{sen}\theta \cos\phi \widehat{\mathbf{i}} + \text{sen}\theta \text{sen}\phi \widehat{\mathbf{j}} + \cos\theta \widehat{\mathbf{k}}) \cos\phi \text{sen}\theta (\cos\phi) (\text{sen}\theta d\theta d\phi) =$$

$$\widehat{\mathbf{i}} \rightarrow \int_0^\pi \text{sen}^3\theta \cos\theta d\theta = \frac{\text{sen}^4\theta}{4} \Big|_0^\pi = 0,$$

$$\widehat{\mathbf{k}} \rightarrow \int_0^{2\pi} \cos\phi d\phi = \text{sen}\phi \Big|_0^{2\pi} = 0,$$

para el segundo término es obvio que

$$\widehat{\mathbf{ij}} \rightarrow 0,$$

$$\widehat{\mathbf{k}} \rightarrow \int_0^{2\pi} \text{sen}\phi d\phi = -\cos\phi \Big|_0^{2\pi} = -1 - (-1) = 0,$$

para el tercer término

$$\widehat{\mathbf{i}} \rightarrow \int_0^{2\pi} \cos\phi d\phi = 0,$$

$$\widehat{\mathbf{j}} \rightarrow \int_0^{2\pi} \text{sen}\phi d\phi = 0,$$

$$\widehat{\mathbf{k}} \rightarrow \int_0^{2\pi} \cos^3\theta \text{sen}\theta d\theta = -\frac{\cos^4\theta}{4} \Big|_0^{2\pi} = -\frac{1}{4} - \left(-\frac{1}{4}\right) = 0,$$

por lo que

$$3 \int_{4\pi} \widehat{\mathbf{s}}(\widehat{\mathbf{s}} \cdot \nabla(\widehat{\mathbf{s}} \cdot \mathbf{q})) = 0, \quad (\text{B.17})$$

la ecuación final es

$$\frac{4\pi}{3} \nabla G = 3(\sigma_\lambda g - \beta_\lambda) \frac{4\pi}{3} \mathbf{q}, \quad (\text{B.18})$$

$$\nabla G = 3(\sigma_\lambda g - \beta_\lambda) \mathbf{q}, \quad (\text{B.19})$$

donde $\sigma_\lambda = \omega\beta_\lambda$.

Apéndice C

Continuidad de Flujo Radiativo a través de una Superficie

Cuando un rayo que viaja en cierta dirección ($\hat{\mathbf{s}}$) y es reflejado hacia otra dirección ($\hat{\mathbf{s}}_r$), se obtiene una ganancia de energía de la radiación ($\hat{\mathbf{s}}'_r$)

$$I(\hat{\mathbf{s}}_r) = I(\hat{\mathbf{s}})\rho^i(-\hat{\mathbf{s}}\cdot\hat{\mathbf{n}}_b) + I_0(\hat{\mathbf{s}}'_r)\tau(\hat{\mathbf{s}}'_r\cdot\hat{\mathbf{n}}_b), \quad (\text{C.1})$$

al integrar el flujo de radiación sin la dependencia de los ángulos

$$\int_{2\pi(\hat{\mathbf{s}}_r\cdot\hat{\mathbf{n}}_b>0)} (\hat{\mathbf{s}}_r\cdot\hat{\mathbf{n}}_b)I(\hat{\mathbf{s}}_r)d\Omega_r = \int_{2\pi(\hat{\mathbf{s}}\cdot\hat{\mathbf{n}}_b>0)} (\hat{\mathbf{s}}\cdot\hat{\mathbf{n}}_b)I(\hat{\mathbf{s}})\rho^i(-\hat{\mathbf{s}}\cdot\hat{\mathbf{n}}_b)d\Omega_r + q_e(\mathbf{r}_b), \quad (\text{C.2})$$

$$q_e(\mathbf{r}_b) = \int_{2\pi(\hat{\mathbf{s}}_r\cdot\hat{\mathbf{n}}_b>0)} (\hat{\mathbf{s}}'_r\cdot\hat{\mathbf{n}}_b)I_0(\hat{\mathbf{s}}'_r)\tau(\hat{\mathbf{s}}'_r\cdot\hat{\mathbf{n}}_b)d\Omega_r, \quad (\text{C.3})$$

de acuerdo a la siguiente relación

$$\cos\theta_i = \cos\theta_r,$$

$$\hat{\mathbf{s}}\cdot\hat{\mathbf{n}}_b = -\hat{\mathbf{s}}_r\cdot\hat{\mathbf{n}}_b,$$

$$\begin{aligned}\widehat{\mathbf{s}}_r &= \widehat{\mathbf{s}} - 2(\widehat{\mathbf{s}} \cdot \widehat{\mathbf{n}}_b)\widehat{\mathbf{n}}_b, \\ \widehat{\mathbf{s}} &= \widehat{\mathbf{s}}_r - 2(\widehat{\mathbf{s}} \cdot \widehat{\mathbf{n}}_b)\widehat{\mathbf{n}}_b,\end{aligned}$$

$$\int_{(\widehat{\mathbf{s}}_r \cdot \widehat{\mathbf{n}}_b > 0)} (\widehat{\mathbf{s}}_r \cdot \widehat{\mathbf{n}}_b) \mathbf{I}(\widehat{\mathbf{s}}_r) d\Omega_r = \tag{C.4}$$

$$\int_{(\widehat{\mathbf{s}}_r \cdot \widehat{\mathbf{n}}_b > 0)} (\widehat{\mathbf{s}}_r \cdot \widehat{\mathbf{n}}_b) \mathbf{I}[\widehat{\mathbf{s}}_r - 2(\widehat{\mathbf{s}} \cdot \widehat{\mathbf{n}}_b)\widehat{\mathbf{n}}_b] \rho^i(\widehat{\mathbf{s}}_r \cdot \widehat{\mathbf{n}}_b) d\Omega_r + \mathbf{q}_e(\mathbf{r}_b),$$

al añadir el índice de refracción a la ecuación y de acuerdo a la ley de refracción: $n_i \text{sen}\theta_i = n_r \text{sen}\theta_r$, se tiene que

$$\begin{aligned}\text{sen}\theta_i &= \sqrt{1 - \cos^2\theta_i} = \sqrt{1 - (\widehat{\mathbf{s}}_r \cdot \widehat{\mathbf{n}}_b)^2}, \\ n_i \sqrt{1 - (\widehat{\mathbf{s}}_r' \cdot \widehat{\mathbf{n}}_b)^2} &= n_r \sqrt{1 - (\widehat{\mathbf{s}}_r \cdot \widehat{\mathbf{n}}_b)^2}, \\ n_i^2 [1 - (\widehat{\mathbf{s}}_r' \cdot \widehat{\mathbf{n}}_b)^2] &= n_r^2 [1 - (\widehat{\mathbf{s}}_r \cdot \widehat{\mathbf{n}}_b)^2],\end{aligned}$$

para superar la complicación en algunas integrales se asume que $\widehat{\mathbf{s}}_r = \widehat{\mathbf{s}}_r'$, por lo tanto

$$\begin{aligned}&= \int_{(\widehat{\mathbf{s}}_r \cdot \widehat{\mathbf{n}}_b > 0)} (\widehat{\mathbf{s}}_r \cdot \widehat{\mathbf{n}}_b) \mathbf{I}[\widehat{\mathbf{s}}_r - 2\widehat{\mathbf{n}}_b(\widehat{\mathbf{n}}_b \cdot \widehat{\mathbf{s}}_r)] \rho^i(\widehat{\mathbf{s}}_r \cdot \widehat{\mathbf{n}}_b) d\Omega_r \\ &+ \int_{(\widehat{\mathbf{s}}_r \cdot \widehat{\mathbf{n}}_b > 0)} (\widehat{\mathbf{s}}_r \cdot \widehat{\mathbf{n}}_b) \mathbf{I}_0(\widehat{\mathbf{s}}_r) \tau(\widehat{\mathbf{s}}_r \cdot \widehat{\mathbf{n}}_b) d\Omega_r,\end{aligned}$$

donde al sustituir $I(\widehat{\mathbf{s}}) = \frac{G(\mathbf{r}_b) + 3\mathbf{q}(\mathbf{r}_b) \cdot \widehat{\mathbf{s}}}{4\pi}$ en la ecuación

$$\begin{aligned}\frac{G(\mathbf{r}_b)}{4\pi} \int_{(\widehat{\mathbf{s}}_r \cdot \widehat{\mathbf{n}}_b > 0)} (\widehat{\mathbf{s}}_r \cdot \widehat{\mathbf{n}}_b) d\Omega_r &+ \frac{3\mathbf{q}(\mathbf{r}_b)}{4\pi} \int_{(\widehat{\mathbf{s}}_r \cdot \widehat{\mathbf{n}}_b > 0)} \widehat{\mathbf{s}}_r (\widehat{\mathbf{s}}_r \cdot \widehat{\mathbf{n}}_b) d\Omega_r = \\ &\frac{G(\mathbf{r}_b)}{4\pi} \int_{(\widehat{\mathbf{s}}_r \cdot \widehat{\mathbf{n}}_b > 0)} \rho^i(\widehat{\mathbf{s}}_r \cdot \widehat{\mathbf{n}}_b) (\widehat{\mathbf{s}}_r \cdot \widehat{\mathbf{n}}_b) d\Omega_r + \\ &\frac{3\mathbf{q}(\mathbf{r}_b)}{4\pi} \left[\int_{(\widehat{\mathbf{s}}_r \cdot \widehat{\mathbf{n}}_b > 0)} \widehat{\mathbf{s}}_r (\widehat{\mathbf{s}}_r \cdot \widehat{\mathbf{n}}_b) \rho^i(\widehat{\mathbf{s}}_r \cdot \widehat{\mathbf{n}}_b) d\Omega_r - \right. \\ &\left. 2\widehat{\mathbf{n}}_b \int_{(\widehat{\mathbf{s}}_r \cdot \widehat{\mathbf{n}}_b > 0)} (\widehat{\mathbf{s}}_r \cdot \widehat{\mathbf{n}}_b)^2 \rho^i(\widehat{\mathbf{s}}_r \cdot \widehat{\mathbf{n}}_b) d\Omega_r + \mathbf{q}_e(\mathbf{r}_b), \right] \tag{C.5}\end{aligned}$$

al resolver para el primer término de la ecuación y sustituyendo por la igualdad

$$\begin{aligned}\mathbf{n}_b &= \widehat{\mathbf{z}}, \\ \widehat{\mathbf{s}}_b \cdot \widehat{\mathbf{n}}_b &= \cos\theta = \mu, \\ \widehat{\mathbf{s}}_r \cdot \widehat{\mathbf{n}}_b &= \mu, \\ d\Omega &= \text{sen}\theta d\phi d\theta,\end{aligned}$$

$$\frac{G(\mathbf{r}_b)}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos\theta (\text{sen}\theta d\phi d\theta) = 2\pi \frac{\text{sen}^2\theta}{2} \Big|_0^{\frac{\pi}{2}} = \frac{G(\mathbf{r}_b)\pi}{4\pi} = \frac{G(\mathbf{r}_b)}{4}, \quad (\text{C.6})$$

para el segundo término

$$\begin{aligned}\frac{3\mathbf{q}(\mathbf{r}_b)}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos\theta (\text{sen}\theta \cos\phi \widehat{\mathbf{i}} + \text{sen}\theta \text{sen}\phi \widehat{\mathbf{j}} + \cos\theta \widehat{\mathbf{k}}) (\text{sen}\theta d\theta d\phi) = \\ \widehat{\mathbf{n}}_b 2\pi \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2\theta \text{sen}\theta d\theta = 2\pi \widehat{\mathbf{n}}_b \left(\frac{-\cos^3\theta}{3} \right) \Big|_0^{\frac{\pi}{2}} = \\ \frac{2\pi \widehat{\mathbf{n}}_b}{3} \frac{3\mathbf{q}(\mathbf{r}_b)}{4\pi} = \frac{\mathbf{q}(\mathbf{r}_b) \cdot \widehat{\mathbf{n}}_b}{2}, \quad (\text{C.7})\end{aligned}$$

para el tercer término

$$\int_0^{2\pi} \int_0^1 \rho^i(\mu) \mu d\phi d\mu = 2\pi \int_0^1 \rho^i(\mu) \mu d\mu = 2\pi \rho_1^i = \frac{\rho_1^i G(\mathbf{r}_b)}{2} \text{sen}\theta d\theta d\phi, \quad (\text{C.8})$$

para el cuarto término

$$\begin{aligned}\int_0^{2\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \rho^i(\cos\theta) \cos\theta (\widehat{\mathbf{i}} \text{sen}\theta \cos\phi + \widehat{\mathbf{j}} \text{sen}\theta \text{sen}\phi + \widehat{\mathbf{k}} \cos\theta) \text{sen}\theta d\theta d\phi = \\ 2\pi \widehat{\mathbf{k}} \int_0^1 \rho^i(\mu) \mu^2 d\mu 2\pi \widehat{\mathbf{n}}_b \rho_2^i = \frac{3}{2} \mathbf{q}(\mathbf{r}_b) \cdot \widehat{\mathbf{n}}_b \rho_2^i, \quad (\text{C.9})\end{aligned}$$

para el quinto término

$$\int_0^{2\pi} \int_0^1 \rho^i(\mu)(\mu^2) d\phi d\mu = 2\pi\rho_2^i = -3\mathbf{q}(\mathbf{r}_b) \cdot \hat{\mathbf{n}}_b \rho_2^i, \quad (\text{C.10})$$

al multiplicar por 4 los valores finales de cada término, se obtiene

$$G(\mathbf{r}_b) + 2\mathbf{q}(\mathbf{r}_b) \cdot \hat{\mathbf{n}}_b = 2\rho_1^i G(\mathbf{r}_b) - 6\mathbf{q}(\mathbf{r}_b) \cdot \hat{\mathbf{n}}_b \rho_2^i + 4\mathbf{q}_e(\mathbf{r}_b), \quad (\text{C.11})$$

donde al hacer un poco de álgebra se llega a la siguiente expresión

$$G(\mathbf{r}_b)(1 - 2\rho_1^i) + 2(\mathbf{q}(\mathbf{r}_b) \cdot \hat{\mathbf{n}}_b)(1 + 3\rho_2^i) = 4\mathbf{q}_e(\mathbf{r}_b), \quad (\text{C.12})$$

la cual es la condición de frontera mixta para la aproximación P1, o condición de frontera Marshak.

Apéndice D

Tablas de los Eigenvalores

| n | 0.005 g/L | 0.01 g/L | 0.03 g/L | 0.05 g/L |
|---|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 1 | 0.059498180 | 0.067391040 | 0.074378510 | 0.075985410 |
| 2 | 0.190236880 | 0.205384940 | 0.223347290 | 0.228007210 |
| 3 | 0.335033220 | 0.349402060 | 0.372893540 | 0.380176160 |
| 4 | 0.486073920 | 0.498136270 | 0.523244330 | 0.532572590 |
| 5 | 0.639730770 | 0.649768410 | 0.674477350 | 0.685254970 |
| 6 | 0.794641820 | 0.803120170 | 0.826560670 | 0.838258320 |
| 7 | 0.950234340 | 0.957526010 | 0.979403790 | 0.991596570 |

Tabla D.1: Eigenvalores para la longitud de onda de 335 nm

| n | 0.005 g/L | 0.01 g/L | 0.03 g/L | 0.05 g/L |
|---|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 1 | 0.059640720 | 0.067489960 | 0.074420220 | 0.076011630 |
| 2 | 0.335221360 | 0.205608820 | 0.223466330 | 0.228084340 |
| 3 | 0.190466870 | 0.349648390 | 0.373074340 | 0.380299900 |
| 4 | 0.486219650 | 0.498361810 | 0.523467550 | 0.532736630 |
| 5 | 0.639847000 | 0.649965330 | 0.674725080 | 0.685451890 |
| 6 | 0.794473768 | 0.803291190 | 0.826818990 | 0.838480540 |
| 7 | 0.950315610 | 0.957675620 | 0.979663130 | 0.991837020 |

Tabla D.2: Eigenvalores para la longitud de onda de 345 nm

| n | 0.005 g/L | 0.01 g/L | 0.03 g/L | 0.05 g/L |
|---|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 1 | 0.059782560 | 0.067588130 | 0.074466150 | 0.076037570 |
| 2 | 0.190697180 | 0.205831860 | 0.223584280 | 0.228160680 |
| 3 | 0.335410570 | 0.349894890 | 0.373253760 | 0.380422470 |
| 4 | 0.486366490 | 0.498588210 | 0.523689510 | 0.532899270 |
| 5 | 0.639964220 | 0.650163390 | 0.674971930 | 0.685647370 |
| 6 | 0.794834410 | 0.803463410 | 0.827076910 | 0.838701420 |
| 7 | 0.950397630 | 0.957826400 | 0.979922500 | 0.992076330 |

Tabla D.3: Eigenvalores para la longitud de onda de 355 nm

| n | 0.005 g/L | 0.01 g/L | 0.03 g/L | 0.05 g/L |
|---|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 1 | 0.060021760 | 0.067753040 | 0.074530630 | 0.076080970 |
| 2 | 0.191088820 | 0.206208550 | 0.223782030 | 0.228288480 |
| 3 | 0.335734210 | 0.350313700 | 0.373555230 | 0.380627840 |
| 4 | 0.486618310 | 0.498974520 | 0.524063450 | 0.533172180 |
| 5 | 0.640165510 | 0.650502230 | 0.675388940 | 0.685975910 |
| 6 | 0.795000610 | 0.803758510 | 0.827513730 | 0.839073300 |
| 7 | 0.950538630 | 0.958085040 | 0.980362810 | 0.992479950 |

Tabla D.4: Eigenvalores para la longitud de onda de 365 nm

| n | 0.005 g/L | 0.01 g/L | 0.03 g/L | 0.05 g/L |
|---|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 1 | 0.060687840 | 0.068208140 | 0.074719960 | 0.076199660 |
| 2 | 0.192201350 | 0.207261060 | 0.224325160 | 0.228638370 |
| 3 | 0.336666710 | 0.351500700 | 0.374387350 | 0.381191430 |
| 4 | 0.487348660 | 0.500080730 | 0.525102030 | 0.533923280 |
| 5 | 0.640751100 | 0.651478890 | 0.676554680 | 0.686883400 |
| 6 | 0.795484930 | 0.804612610 | 0.828742390 | 0.840104610 |
| 7 | 0.950949870 | 0.958833558 | 0.981608110 | 0.993603910 |

Tabla D.5: Eigenvalores para la longitud de onda de 375 nm

Apéndice E

Diseño del Reactor de Placa Plana

La probabilidad de que el fotón no sufra colisión antes de ser alterado, está dada por la ecuación

$$\psi_1 = e^{-\frac{l}{d_{mfP}}}, \quad (\text{E.1})$$

donde l es la longitud que recorre el fotón al entrar en contacto con la solución y alcanzar el detector sin sufrir colisión. La probabilidad de que este fotón sea detectado por el radiómetro está dada por

$$\psi_2 = \cos\theta e^{-\frac{l}{d_{mfP}}}, \quad (\text{E.2})$$

en donde θ es el ángulo formado por el rayo de incidencia respecto a la normal del detector (radiómetro). Todos estos parámetros se ilustran mejor en la Figura E.1, h es la altura del fotorreactor, L la longitud y z es el espesor de la solución de TiO_2 .

Resultados

Después de estudiar con varios parámetros para el diseño del reactor fotocatalítico de placa plana, las medidas geométricas seleccionadas se muestran en

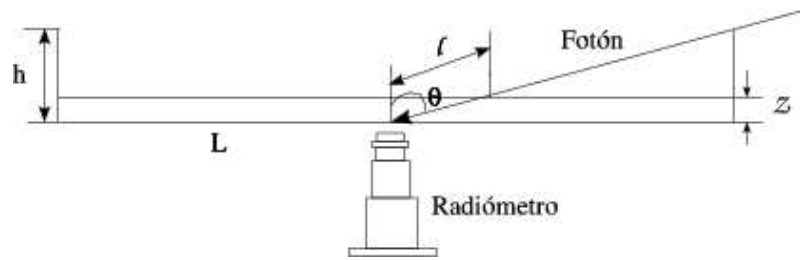


Figura E.1: Estructura del colector de placa plana

la siguiente figura.

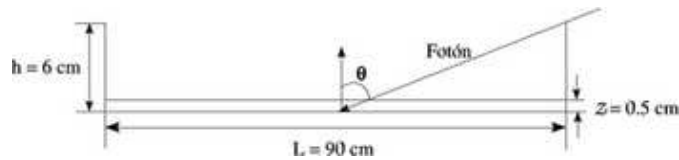


Figura E.2: Dimensiones del colector de placa plana

Introduciendo las dimensiones del colector dentro de las ecuaciones (E.1) y (E.2), se obtienen los siguientes resultados.

$$\psi_1 = 0.219,$$

$$\psi_2 = 0.028,$$

como se observa en el resultado obtenido por ψ_2 , existe una posibilidad aproximada del 3% de que el fotón que viaja en la dirección sobre el borde de las paredes del reactor sea detectado. Por lo que, existe una mínima posibilidad de que algún fotón que pase por la pared del vidrio sea detectado por el radiómetro. Los 6 cm de altura de la pared del colector son suficientes, ya que como se observó en la parte experimental, solo se llegó a un espesor de solución de TiO_2 de 4 cm, debido a que a mayores espesores de solución el radiómetro no detecta finamente la radiación.

Apéndice F

Ecuaciones para el cálculo de la transmitancia del reactor de placa plana

F.1. Reflexión de la Radiación a través de un Vidrio

La transmisión, reflexión y absorción de la radiación solar para las diferentes partes de un colector solar es importante para determinar su caracterización [45]. La transmitancia, reflectancia y absorptancia son funciones de la radiación que está entrando, espesor, índice de refracción y coeficiente de extinción del material. Algunas de ellas están en función con la longitud de onda, sin embargo, por ahora todas estas propiedades se supondrán independientes de la longitud de onda. Esta suposición es excelente para el vidrio, que es el material más utilizado en la construcción de los colectores solares.

Para el cálculo de la reflexión del agua y el vidrio [Figura F.1] Fresnel ha desarrollado expresiones para superficies no rugosas, sin tomar en cuenta el ángulo de incidencia, estas ecuaciones son

$$r = \frac{I_r}{I_i} = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2, \quad (\text{F.1})$$

donde los términos n_1 y n_2 son los índices de refracción respectivamente. Si uno de los medios es aire la ecuación es entonces

$$r = \frac{I_r}{I_i} = \left(\frac{n - 1}{n + 1} \right)^2, \quad (\text{F.2})$$

con el índice de refracción para el agua de 1.33 y para el vidrio de 1.526, obtenemos así las reflectancias para las diferentes componentes del colector, para la etapa aire-agua ($r=0.02$), agua-vidrio ($r=0.0047$) y para vidrio-aire ($r=0.0434$).

F.2. Transmitancia

Despreciando la absorción del vidrio y considerando solo la dirección perpendicular de la radiación entrando en él. La radiación transmitida se puede calcular de acuerdo a la siguiente figura.

De acuerdo a la Figura (F.2), obtenemos la siguiente expresión para el cálculo de la transmitancia de la pared de vidrio.

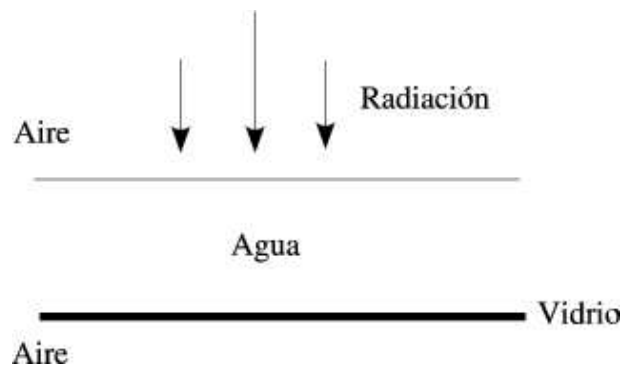


Figura F.1: Estructura del Colector Solar

$$\tau = (1 - r_1)(1 - r_2) \sum_{n=0}^{\infty} (r_1 r_2)^n = \frac{(1 - r_1)(1 - r_2)}{1 - r_1 r_2}, \quad (F.3)$$

los valores de las reflectancias se obtiene una transmitancia ($\tau=0.9522$) para la pared de vidrio. Todos estos valores serán necesarios para realizar los cálculos que se verán más adelante.

TRANSMITANCIA TEÓRICA DE LA RADIACIÓN A TRAVÉS DE UNA SOLUCIÓN DE TiO₂

Para encontrar dichas transmitancias como una función de la longitud de onda, resolvemos la ecuación de flujo de calor [30].

$$\mathbf{q} = -\frac{1}{3\beta_\lambda(1 - g\omega)} \nabla G, \quad (F.4)$$

para resolver la parte del gradiente solo en z , ya que, G depende solo de esta coordenada

$$\nabla G = \frac{\partial G}{\partial z}, \quad (F.5)$$

al sustituir el valor de la ecuación (5.3) en (F.4), tenemos que

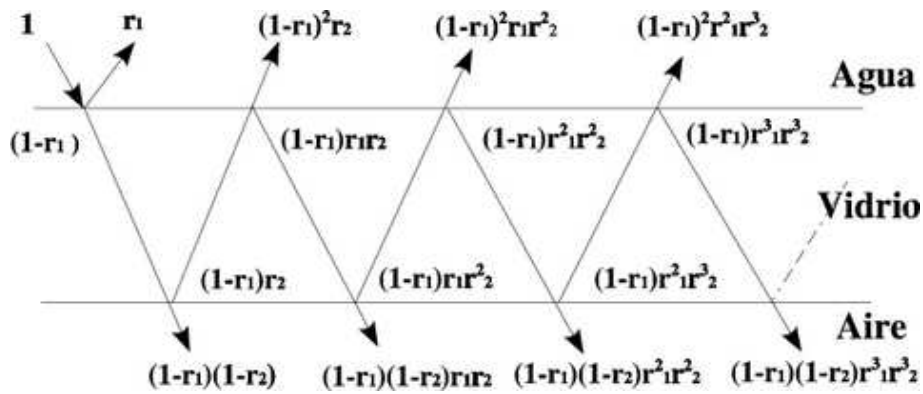


Figura F.2: Transmisión a través de una cubierta (vidrio) sin absorción.

$$\nabla G = \frac{\partial(C_1 e^{k_d z} + C_2 e^{-k_d z})}{\partial z} \hat{k}, \quad (\text{F.6})$$

al resolver la ecuación diferencial tenemos finalmente que

$$\mathbf{q} = -\frac{(k_d C_1 e^{k_d z} - k_d C_2 e^{-k_d z})}{3\beta_\lambda(1 - g\omega)} \hat{k}, \quad (\text{F.7})$$

la magnitud del flujo en la pared inferior se obtiene evaluando en z

$$q = -\mathbf{q} \cdot \hat{n}|_z, \quad (\text{F.8})$$

donde \hat{n} es la normal de la pared donde incide el flujo, por lo que finalmente del producto punto de dos vectores se obtiene

$$q = \frac{(k_d C_1 e^{k_d z} - k_d C_2 e^{-k_d z})}{3\beta_\lambda(1 - g\omega)}, \quad (\text{F.9})$$

este valor es sólo para una longitud de onda, mientras que el sensor mide en todas las longitudes de onda, desde 295 a 405 nm. Para obtener finalmente la transmitancia(τ) es necesario sumar sobre todas las longitudes de onda en el UV para cada punto dentro del reactor.

$$\tau = \sum \frac{q\tau_\lambda d\lambda}{q_o} \Phi_\lambda \Delta\lambda, \quad (\text{F.10})$$

en donde τ_λ es la transmitancia de la pared de vidrio calculada con anterioridad y $\Phi_\lambda \Delta\lambda$ es el espectro solar.

Bibliografía

- [1] Doménech Xavier, Wilson F. Jardim y Marta I. Litter (2001), *Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes*, Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. CYTED (Ciencia y Tecnología para el Desarrollo), Editado por Miguel A. Blesa, pag. 1-25.
- [2] Dan Blake., Hal Link., Kevin Eber (1992), *Solar Photocatalytic Detoxification of Water*, Advances in Solar Energy, Vol. 7, Edited by K. W. Boer.
- [3] Romero M., Blanco J., Sanchez B., Vidal A., Malato S., Cardona A. I., García E. (1999), *Solar Photocatalytic Degradation of Water and Air Pollutants: Challenges and Perspectives*, Solar Energy, Vol. 66, No.2, 169-182.
- [4] Brandi R. J., Alfano O. M., Cassano A. E. (1999), *Rigorous Model and Experimental Verification of the Radiation Field in a Flat-Plate Solar Collector Simulator Employed for Photocatalytic Reactions*. Chemical Engineering Science 54, 2817-2827.
- [5] Turchi C., Ollis D. (1990), *Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanisms Involving Hydroxyl Radical Attack*. J. Catal, 178.
- [6] Cabrera M. I., Alfano O. M., Cassano A. E. (1996), *Absorption and Scattering Coefficients of Titanium Dioxide Particulate Suspensions in Water*, J. Phys. Chem. 20043-20050.
- [7] O. M. Alfano, D. Bahnemann, A. E. Cassano, R. Dillert, R. Goslich (2000), *Photocatalysis in Water Environments Using Artificial and Solar Light*, Catalysis Today, Vol. 58, 199-230.

- [8] Oyama Toshiyuki, Aoshima Akio, Horikoshi Satoshi, Hisao Hidaka, Zhao Jincui, Serpone Nick (2004), *Solar Photocatalysis, Photodegradation of a Commercial Detergent in Aqueous TiO₂ Dispersions Under Sunlight Irradiation*, Solar Energy, Vol. 77, 525-532.
- [9] Natsuko Watanabe, Satoshi Horikoshi, Hisao Hidaka, Nick Serpone (2005), *On the Recalcitrant Nature of the Triazinic Ring Species, Cyanuric Acid, to Degradation in Fenton Solutions and UV-Illuminated TiO₂(Naked) and Fluorinated TiO₂ Aqueous Dispersions*, Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry, xxx, xxx-xxx.
- [10] Niyaz Mohammad Mahmoodi, Mokhtar Arami, Nargess Yousefi Limaee, Nooshin Salman Tabrizi (2006), *Kinetics of Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Reactive Dyes in an Immobilized TiO₂ Photocatalytic Reactor*, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 295, 159-164.
- [11] Pérez H., Peñuela G., Maldonado I. M., Malato O., Fernández-Ibáñez P., Oller I., Gernjak W., Malato S. (2006), *Degradation of Pesticides in Water Using Solar Advanced Oxidation Processes*, Applied Catalysis, Vol. 64, 272-281.
- [12] Martín C. A., Baltanás A., Cassano A. E. (1996), *Photocatalytic Reactors. 3. Kinetics of the Decomposition of Chloroform Including Absorbed Radiation Effects*, Environ. Sci. Technol. 30, 2355-2364.
- [13] Romero R. L., Alfano O. M., Cassano A. E. (1997), *Cylindrical Photocatalytic Reactors. Radiation Absorption and Scattering Effects Produced by Suspended Fine Particles in an Anular Space*, Ind. Eng. Chem. Res. 36, 3094-3109.
- [14] Serpone Nick (1997), *Relative Photonic Efficiencies and Quantum Yields in Heterogeneous Photocatalysis*, Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry, Vol. 104, 1-12.
- [15] Brandi R. J., Alfano O. M., Cassano A. E. (2000), *Evaluation of Radiation Absorption in Slurry Photocatalytic Reactors. 1. Assesment of Methods in Use and New Proposal*, Environ. Sci. Technol, 34, 2623-2630.
- [16] Brandi R. J., Alfano O. M., Cassano A. E. (2000), *Evaluation of Radiation Absorption in Slurry Photocatalytic Reactor. 2. Experimental Verification of the Proposed Method*, Environ. Sci. Technol, 34, 2631-2639.

- [17] Li Puma Gianluca, Yue Lock Po (2001b), *A Novel Fountain Photocatalytic Reactor: Model Development and Experimental Validation*, Chemical Engineering Science, Vol. 56, 2733-2744.
- [18] Li Puma Gianluca, Nee Khor Jen, Brucato A. (2004), *Modeling of an Annular Photocatalytic Reactor for Water Purification: Oxidation of Pesticides*, Environ. Sci. Technol, 38, 3737-3745.
- [19] Sergio Arturo Cuevas Velasco (2003), *Tesis: Transporte de Radiación Solar UV en un Reactor Fotocatalítico de Canal Parabólico*, Universidad Nacional Autónoma de México.
- [20] Blanco G. J., Malato R. S., Estrada G. C., Bandala E., Gelover S., Leal T. (2001a), *Purificación de Aguas por Fotocatálisis Heterogénea: Estado del Arte*, "Eliminación de contaminantes por fotocatálisis heterogénea", CYTED (Ciencia y Tecnología para el Desarrollo), La Plata Argentina.
- [21] Salaices M., Serrano B., de Lasa H. I. (2002), *Experimental Evaluation of Photon Absorption in an Aqueous TiO₂ Slurry Reactor*, Chemical Engineering Journal, Vol. 90, 219-229.
- [22] Giménez J., Curcó D., Queral M. A. (1999), *Photocatalytic Treatment of Phenol and 2,4-Dichlorophenol in a Solar Plant in the Way to Scaling-Up*, Catalysis Today 54, 229-243.
- [23] Blanco G. J., Malato R. S., Peral J., Sánchez B., Cardona A. I. (2001b), *Diseño para Fotocatálisis: Evaluación Comparativa de las Distintas Opciones*. "Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea", CYTED (Ciencia y Tecnología para el Desarrollo), La Plata Argentina.
- [24] Arancibia B. C., Bandala E. R., Estrada C. A. (2002), *Radiation Absorption and Rate Constants for Carbaryl Photocatalytic Degradation in Solar Collector*, Sept. 4-6, Zurich.
- [25] Mohamed Habib S., Abdennaceur H., Mohamed Salah S. (2003), *Modeling of UV Radiation Field Inside a Photoreactor Designed for Wastewater Disinfection Experimental Validation*, Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer 78, 269-287.

- [26] Romero L. R., Alfano M. O., Cassano E. A. (2003), *Radiation Field in an Annular, Slurry Photocatalytic Reactor. 2. Model and Experiments*, Ind. Eng. Chem. Res., 42, 2479-2488.
- [27] Pehkonen Simo O., Yang Q., Ling Ang P., B. Ray M. (2005), *Light Distribution Field in Catalyst Suspensions Within an Annular Photoreactor*, Chemical Engineering Science 60, 5255-5268.
- [28] Elyasi Siamak y Taghipour Fariborz (2006), *Simulation of UV Photoreactor for Water Disinfection in Eulerian Framework*, Chemical Engineering Science 61, 4741-4749.
- [29] Cassano A. E., Brandi R.J., Alfano O. M. (1999), *Collection Efficiencies of UV Radiation in Solar Photocatalytic Reactors. Comparison of Flat Plate and Parabolic Trough Reactors with a Rigorous Mathematical Model*, J. Adv. Oxid. Technol. Vol. 4, No. 1.
- [30] Modest M. F. (1993), *Radiative Heat Transfer*, McGraw-Hill, Inc. Chap. 8.
- [31] Arancibia Bulnes C. A., Bandala E. R., Estrada C. A. (2002), *Radiation Absorption in Parabolic Trough and CPC Photocatalytic Reactors*, 11th Solar PACES International Symposium on Concentrated Solar Power and Chemical Energy Technologies, Sept. 4-6, Zurich.
- [32] Arancibia-Bulnes C. A., Cuevas S. A. (2004), *Modeling of the Radiation Field in a Parabolic Trough Solar Photocatalytic Reactor*, Solar Energy 76, 615-622.
- [33] Brucato A., Cassano A. E., Grisafi F., Montante G., Rizzuti L., Vella G. (2006), *Estimating Radiant Fields in Flat Heterogeneous Photoreactors by the Six-Flux Model*, AIChE Journal Vol. 52, No. 11.
- [34] Yokota Toshiyuki, Takahata Yasuyuki, Nanjo Hiroshi, Takahashi Koji (1989), *Estimation of Light Intensity in a Solid-Liquid Photoreaction System*, Journal of Chemical Engineering of Japan Vol. 22, No. 5.
- [35] Martín C. A., Camera-Roda G., Santarelli F. (1999), *Effective Design of Photocatalytic Reactors: Influence of Radiative Transfer on Their Performance*, Catalysis Today 48, 307-319.

- [36] Rossetti G. H., Albizzati E. D., Alfano O. M. (1998), *Modeling and Experimental Verification of a Flat-Plate Solar Photoreactor*, Ind. Eng. Chem. Res. 37, 3592-3601.
- [37] Rossetti G. H., Albizzati E. D., Alfano O. M. (2002), *Predictive Model for the Degradation of an Organic Pollutant in a Solar Photoreactor, Using the Photo-Fenton Reaction*, 11th Solar PACES International Symposium on Concentrated Solar Power and Chemical Energy Technologies, Sept. 4-6, Zurich.
- [38] Arancibia Bulnes C. A. (2001), *Absorción de Radiación Solar en el Reactor Fotocatalítico de un Concentrador de Canal Parabólico*, Tecnología de Colectores Solares Directos, XXV Semana Nacional de Energía Solar, 191-195.
- [39] Brown J. W., Churchill R. (1993), *Fourier Series and Boundary Value Problems*, McGrawHill International Editions, Mathematics and Statistics Series.
- [40] Serrano B., de Lasa H. (1997), *Photocatalytic Degradation of Water Organic Pollutants. Kinetic Modeling and Energy Efficiency*. Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 36, No. 11, 4705-4711.
- [41] Salaices M., Serrano B., de Lasa H. I. (2004), *Photocatalytic Conversion of Phenolic Compounds in Slurry Reactors*, Chemical Engineering Science Vol 59, 3-15.
- [42] Villafán-Vidales H. I., Cuevas S. A., Arancibia-Bulnes C. A. (2007), *Modeling the Solar Photocatalytic Degradation of Dyes*. Journal of Solar Energy Engineering, in press.
- [43] Satuf M. L., Brandi R. J., Cassano A. E., Alfano O. M. (2005), *Experimental Method to Evaluate the Optical Properties of Aqueous Titanium Dioxide Suspensions*, Ind. Eng. Chem. Res., 44, 6643-6649.
- [44] Abramowitz Milton and Stegun Irene A. (1972), *Handbook of Mathematical Functions*, Dover Publications, INC., New York.
- [45] Duffie J. A., Beckman W. A. (1991), *Solar Engineering of Thermal Processes*, Second Edition, John Wile and Sons, INC. Chap. 5

