

03073

Universidad Nacional Autónoma de México



Unidad Académica de los Ciclos Profesional y de Posgrado
del Colegio de Ciencias y Humanidades
Centro de Investigación en Energía

2

209

Tesis que para obtener el grado de:

Maestro en Energía Solar
- Opción Fototérmica -

Presenta:

Alma Delia Cota Espericueta

Título:

**Degradación Fotocatalítica del Dodecilbenceno Sulfonato de Sodio
Utilizando un Concentrador de Radiación UV.**

Director de Tesis: Dr. Claudio A. Estrada Gasca
Co-director de Tesis: Antonio E. Jiménez González

259202

Temixco, Morelos, a Marzo de 1998.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

UNAM



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 está 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.

Resumen

La mayoría de las aguas subterráneas son naturalmente de excelente calidad en lo que se refiere a claridad y color. Ellas raramente parecen estar contaminadas, aún cuando estén contaminadas química o microbiológicamente. Sin embargo, como resultado de la contaminación, su composición puede deteriorarse hasta niveles preocupantes para la salud humana.

La contaminación de las aguas subterráneas normalmente es una consecuencia de las actividades del hombre en la superficie. Las aguas residuales domésticas y los desechos sólidos contienen altas concentraciones de organismos fecales, materia orgánica y compuestos de nitrógeno. Si se descargan o se infiltran al subsuelo, el agua subterránea puede contaminarse por patógenos bacteriales y vírales incluyendo aquellos que causan diarrea, tifoidea y hepatitis, y por nitratos, amonios, detergentes, desinfectantes y otras sustancias químicas. Estos pueden convertir el agua en no potable en base a su peligro sobre la salud o su sabor desagradable. Numerosas industrias producen desechos líquidos con concentraciones elevadas de compuestos orgánicos peligrosos. Aún a muy bajas concentraciones, algunas de estas sustancias químicas son tóxicas, carcinogénicas o mutagénicas y son no degradables por su naturaleza.

Un método de solución para la destrucción de compuestos orgánicos peligrosos diluidos en las aguas, es el proceso de destoxificación solar. El método consiste en hacer pasar el agua contaminada a través de un tubo claro, de cuarzo o vidrio pyrex (el cual actúa como un reactor fotocatalítico), instalado en el foco lineal de un concentrador de canal parabólico. La energía ultravioleta concentrada en conjunción con un fotocatalizador y un oxidante permiten destruir totalmente los compuestos peligrosos en el agua.

Con el propósito de estudiar la destoxificación solar se ha construido en el Centro de Investigación en Energía de la UNAM un dispositivo concentrador denominado DICEF (Dispositivo Concentrador para el Estudio de la Fotocatálisis). El DICEF consta de dos elementos esenciales: un concentrador de radiación UV y un receptor de dicha radiación concentrada. El concentrador

es una lámina de aluminio en forma de canal parabólico que mide 172 centímetros de largo y tiene una apertura de 106 centímetros, su razón de concentración es de 41 soles. El receptor corresponde a un tubo de vidrio pyrex de 172 centímetros de largo, 2.54 centímetros de diámetro y se encuentra ubicado en el foco del concentrador.

Este trabajo presenta la caracterización de la reacción fotocatalítica de la degradación del DBSNa utilizando el DICEF. El contaminante orgánico que se eligió para efectuar su degradación es el dodecibenceno sulfonato de sodio (DBSNa). El DBSNa es un surfactante aniónico, utilizado como base en la fabricación de detergentes, "shampoos", jabones de baño, cremas dentales y además se utiliza ampliamente en la industria por su efectividad con las aguas duras. La lenta biodegradación de este compuesto, debido a su elevado peso molecular y a la cadena ramificada alquílica (poco biodegradable) que posee, hace que la concentración de este compuesto aumente progresivamente en aguas residuales, así como el efecto de espuma. Los detergentes aniónicos son los que más se consumen en México, y por lo tanto, son a los que dirigimos nuestra atención.

Se efectuó la reacción de degradación del DBSNa ($C_{19}H_{28}SO_3Na$) en presencia de titanía (TiO_2) y de peróxido de hidrógeno (H_2O_2), como catalizador y oxidante, el primero como catalizador y el segundo como oxidante. En todas las experiencias se trató 1.5 litros de agua con una concentración de 37 mg/l de DBSNa. Las concentraciones óptimas de catalizador y agente oxidante encontradas fueron: 0.2 % en peso y 3000 ppm, respectivamente. Con estas concentraciones y 50 minutos de exposición a la radiación UV concentrada, el contaminante se degradó en un 100%.

Se encontró que la reacción de degradación del DBSNa es función de la temperatura. Al incrementarse la temperatura, se acelera la degradación del contaminante en el tiempo. También se demostró la dependencia de la reacción con la concentración geométrica del concentrador, es decir, con el incremento del flujo radiativo en la región del UV .

Contenido

	Página
índice de figuras	ix
índice de tablas	xi
Nomenclatura	xii
Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Disponibilidad de agua	1
1.2 Compuestos orgánicos en el ambiente acuático	2
1.3 Emergencia hidroecológica	3
1.4 Métodos convencionales de purificación de agua	5
1.5 Destoxificación solar	5
1.6 DBSNa	6
1.7 Antecedentes	7
1.8 Objetivo	8
1.9 Estructura de la tesis	9
Capítulo 2. Principios de la destoxificación solar	10
2.1 Radiación Solar	10
2.2 Conceptos fundamentales	12
2.3 Proceso de destoxificación	19
2.4 Producción de agentes oxidantes	14
2.5 Propiedades químicas y físicas del TiO ₂	27
2.6 Indicaciones sanitarias y de seguridad del TiO ₂	27
Capítulo 3. Arreglo experimental	28
3.1 Dispositivo concentrador	28
3.2 Rango espectral de operación del DICEF	33
3.3 Sistema de circulación	35
3.4 Características del DBSNa	36
3.5 Tiempos de exposición de la solución	38
3.6 Metodología del proceso de degradación	38

Capítulo 4. Resultados	43
4.1 Condiciones de operación del sistema de degradación.	43
4.2 Modo de operación en continuo y por lotes.	45
4.3 Dependencia de la reacción con la concentración del catalizador y el agente oxidante.	48
4.4 Actividad catalítica	53
4.5 Velocidad de reacción.	55
4.6 Determinación de los productos de reacción.	58
4.7 Temperatura de operación del proceso fotocatalítico.	66
4.7 Efecto de la concentración de flujos radiativos	71
Capítulo 5. Conclusiones	76
5.1 Conclusiones.	76
5.2 Sugerencias para estudios futuros.	78
Referencias	79
Apéndices	
Apéndice A. Generalidades de los surfactantes.	82
Apéndice B. Técnica de análisis.	65
Apéndice C. Estudio térmico del fotorreactor.	90
Apéndice D. Isoterma de Adsorción.	109

índice de figuras

Figura		Página
1.1	Mortandad de peces en el Río Chalma, Mazatepec, Morelos, a causa de contaminación con hidrocarburos clorados.	4
1.2	Planta piloto de destoxificación solar, instalada en los Laboratorios Nacionales de Sandia, en E.U.A.	7
2.1	Espectro de la radiación electromagnética.	11
2.2	Niveles de energía en los estados inicial, activado y final.	13
2.2	Esquema del dispositivo requerido para que se efectúe el proceso de destoxificación solar.	20
2.4	Fotodegradación del pentaclorofenol (PCP), en presencia de varios semiconductores, longitud de onda de la irradiación λ mayor que 310 nm, concentración inicial de PCP 4.5×10^{-5} , en presencia de O_2 , pH 3, concentración del catalizador de 2.0 g/l.	22
2.5	Representación esquemática de la formación del par electrón-hueco y la reacción de transferencia de electrones en la partícula del semiconductor.	26
3.1	Esquema del dispositivo experimental para el proceso de destoxificación solar.	29
3.2	Fotografía del dispositivo experimental para el proceso de destoxificación solar.	30
3.3	Vista lateral del dispositivo de concentración solar DICEF.	32
3.4	Vista frontal del dispositivo concentrador con sus dimensiones.	32
3.5	Rango espectral de trabajo del DICEF.	34
3.6	Esquema que ejemplifica la disminución de la concentración geométrica del DICEF, al disminuir el área de captación de la radiación.	42

4.1	Degradación del DBSNa para a) ausencia de luz, 3000 ppm H_2O_2 y 0.2% en peso de TiO_2 , b) luz y 3000 ppm H_2O_2 , c) luz y 0.2% en peso TiO_2 , d) y e) luz, 3000 ppm H_2O_2 y 0.2% en peso de TiO_2 .	44
4.2	Comparación de curvas de degradación al utilizar el DICEF y el que utilizó Román en [8,9].	47
4.3	Degradación del DBSNa en función de la concentración de la titania, utilizando 3,000 ppm de peróxido de hidrógeno.	50
4.4	Degradación del DBSNa en función de la concentración del peróxido de hidrógeno, utilizando 0.2% de titania.	52
4.5	Actividad catalítica de la reacción a los 60 minutos de exposición a la radiación UV en función de: (a) concentración del H_2O_2 y (b) concentración del TiO_2 .	54
4.6	Variación de la concentración del DBSNa con el tiempo.	57
4.7	Gráfica del logaritmo natural de la concentración del DBSNa como función del tiempo.	57
4.8	pH de la solución contaminada en función del tiempo de exposición a la radiación concentrada para dos experimentos con condiciones iguales.	61
4.9	pH de la solución contaminada en función de la concentración del bisulfato de sodio. a) Experimental, b) sintético.	62
4.10	Desaparición del DBSNa y formación del bisulfato de sodio.	64
4.11	Formación de CO_2 , a) Experimental y b) calculada.	65
4.12	Degradación del DBSNa en función de la temperatura.	70
4.13	Degradación del DBSNa en función de la radiación solar directa concentrada en el reactor.	73
4.14	Fotones producidas por segundo en función de la potencia solar concentrada.	74

índice de tablas

Tabla		Página
1.1	Contaminantes de prioridad clasificados por la EPA.	
3.1	Características básicas del DICEF.	33
3.2	Características de los componentes del sistema de circulación del fluido y del medidor de radiación solar.	36
3.3	Relaciones entre área de concentración y la concentración geométrica.	41
4.1	Temperaturas registradas en el proceso de degradación, en la operación por lotes y en continuo.	67
4.2	Energía disponible para el proceso de degradación.	72

1. Introducción

En este capítulo se muestra la panorámica general del contenido del trabajo. Se pone en claro el grave problema de la contaminación del agua con compuestos orgánicos tóxicos y se presenta una alternativa tecnológica para la eliminación de éstos, la cual ha sido probada con resultados favorables. Dicho panorama determinó los objetivos de esta investigación, mismos que están indicados en el presente capítulo.

1.1 Disponibilidad de agua

En el mundo existen aproximadamente 1,359,000,000 km³ de agua, de esta cantidad alrededor del 97% se encuentra en el mar, 2.3% en las capas de hielo y en los glaciares, y el resto está constituido por las aguas superficiales continentales y subterráneas. Así podemos decir que el recurso de agua fresca en el mundo está limitado.

Si el agua estuviera distribuida uniformemente, tal vez no existiría el problema de la carencia de este elemento. En América se pueden encontrar zonas con grandes caudales de agua, tales como la cuenca del Amazonas, la cual corresponde al 11% del total de agua que se vierte al mar y áreas con deficiencias de agua sumamente agudas, tales como las zonas desérticas de la costa del Perú y Chile, donde la precipitación pluvial es muy baja.

En las últimas décadas, el desarrollo de grandes ciudades y las migraciones de las áreas rurales a las urbanas ha originado un crecimiento dispar entre la cantidad de agua disponible per capita y la demanda de este líquido para abastecimiento doméstico, industrial y agrícola.

A pesar de la importancia de los recursos de aguas subterráneas para abastecimiento de agua potable, existe poca o ninguna preocupación acerca de su protección. En consecuencia han surgido problemas serios de sobre-explotación y contaminación de estas fuentes de agua.

1.2 Emergencias hidroecológicas

A continuación se presenta un ejemplo de las consecuencias de la contaminación de aguas con compuestos orgánicos reportadas por la Comisión Nacional del Agua (CNA) Región Pacífico-Centro.

El día 16 de abril de 1997 la Comisión Nacional del Agua, recibió la denuncia de mortandad de peces en el Río Chalma en la localidad Cuahuchichinola, municipio de Mazatepec, Morelos, México.

El mismo día a la 13 horas se realizó un recorrido por la zona. Se detectaron peces muertos en las orillas del río en una longitud de 2.5 km. Las especies encontradas fueron las denominadas mojarra Tilapia y Combado. El tamaño de los peces muertos varió entre 1 y 10 cm.

Los días 17, 18, 19 y 20 de abril se hicieron los trabajos de recolección de peces muertos que permanecieron en las riberas del río. Se recogieron aproximadamente 250 Kg de organismos en descomposición. Se recolectaron alrededor de 20,000 organismos en descomposición. Los peces muertos fueron dispuestos en fosas mezclados con cal.

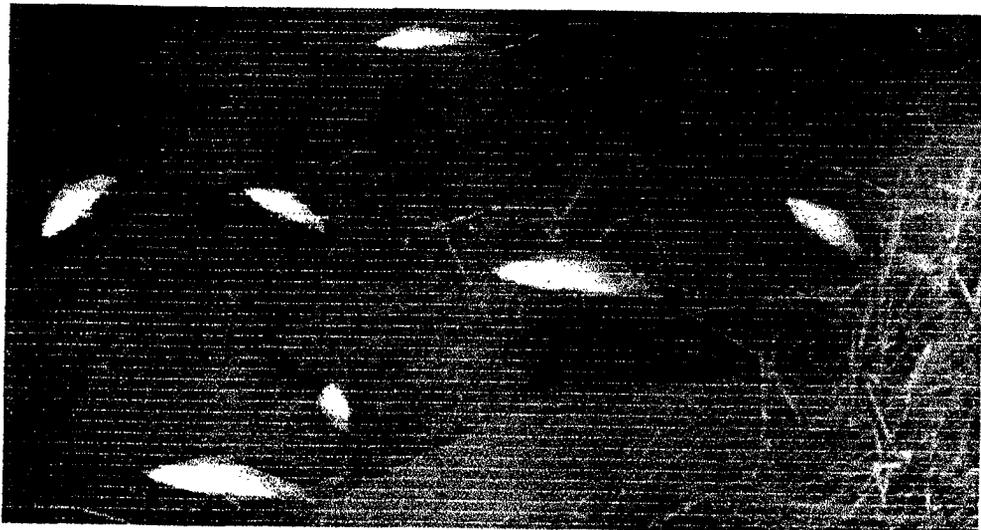


Figura 1.1 Mortandad de peces en el Río Chalma, Mazatepec, Morelos, a causa de contaminación con hidrocarburos clorados.

Con base en los resultados obtenidos de las muestras analizadas en el laboratorio ABS S.A. de C.V. para determinar plaguicidas clorados en el sedimento del río, las especies químicas que se encontraron fueron: DDD (diclorofenil dicloroetano), DDE (1,1 - diclorofenil - 2,2, dicloroetileno) y DDT (1,1 - diclorofenil - 2,2,2 tricloroetano), en concentraciones de 0.001, 0.0044 y 0.0035 mg/kg, respectivamente. Estas concentraciones rebasan los límites máximos permisibles por los criterios canadienses para sustancias orgánicas en sedimentos.

La mala disposición de los desechos de pesticidas (compuestos orgánicos tóxicos) dió lugar a esta situación de riesgo para la flora y la fauna del río Chalma, la cual se catalogó como una emergencia hidroecológica. Este es un ejemplo lamentable de las consecuencias que se derivan del mal manejo de los compuestos contaminados.

1.3 Compuestos orgánicos en el ambiente acuático

El compendio de datos "Chemical Abstracts Service" registra listas de más de 5,000,000 sustancias conocidas que no se degradan de forma natural. Aproximadamente 70,000 químicos son utilizados alrededor del mundo. Se estima también, que cada año se comercializan alrededor de 100 nuevos químicos con las mismas características [1].

Muchos de los contaminantes son originados en las siguientes industrias: refinerías de petróleo, químicos orgánicos, industrias sintéticas, fábricas de carbón y fábricas de papel. Estas industrias, sin embargo, no son las únicas fuentes de contaminación del agua. El uso de combustibles para transportación y calentamiento, el uso de pesticidas, fertilizantes, detergentes y aerosoles, entre otros, libera contaminantes directamente al ambiente. Otras rutas de contaminación al medio acuático provienen de derramamientos accidentales y cementerios de desperdicios peligrosos fuera de control [2]. En consecuencia, más de 700 compuestos tóxicos han sido identificados en fuentes subterráneas de agua para beber en los Estados Unidos [3]. También es notable el amplio rango de compuestos que pueden ser transformados en

sustancias potencialmente peligrosas durante el tratamiento de aguas, particularmente por el proceso de halogenación, por ejemplo la formación de cloroformo [4].

Hace 10 años, la Agencia de Protección al Ambiente (EPA) de los E.U.A. clasificó 129 sustancias y elementos de 65 clases de contaminantes. A estos compuestos y elementos se les conoce como los contaminantes de prioridad, y entre ellos, están incluidos 114 compuestos orgánicos. En la Tabla 1.1 (adaptada de la referencia 5) se presenta la lista de contaminantes emitida por la EPA, clasificada en nueve grupos.

Tabla 1.1 Contaminantes de prioridad clasificados por la EPA.

Grupo	Número de compuestos
→ Orgánicos	
Pesticidas	21
Bifenoles policlorinados (PCBs) y compuestos relacionados ^a	7
Alifáticos halogenados	26
Éteres	7
Aromáticos monocíclicos ^b	12
Fenoles y cresoles	11
Ésteres ftálenos	6
Aromáticos policíclicos	16
Nitrosaminas y otros compuestos que contienen nitrógeno	7
→ Inorgánicos	13
Metales	
Asbestos	
Cianidas	

^a PCBs y 2-cloronaftáleno, ^b Excluidos los fenoles, cresoles y ftálenos

1.4 Destoxificación solar

Los métodos usuales de purificación de aguas como los usados en los tratamientos de aguas municipales, no son efectivos para la descomposición de compuestos químicos orgánicos. La cloración, que es muy usada para desinfección, tiene la desventaja de convertir los hidrocarburos en hidrocarburos clorados, que son compuestos más dañinos para la salud. El método de ozonización, el cual está siendo utilizado con mayor intensidad resulta también inefectivo para hidrocarburos clorados.

Por otro lado, en los últimos diez años se ha dado mayor apoyo al desarrollo de técnicas alternativas que permitan disminuir este problema de contaminación. Una de estas técnicas de tratamiento de aguas contaminadas con compuestos orgánicos, es el proceso de destoxificación fotocatalítica, el cual una de las aplicaciones de la energía solar concentrada.

La destoxificación fotocatalítica es un proceso efectivo y ambientalmente amigable para la destrucción completa de los compuestos orgánicos peligrosos diluidos en aguas de desecho o en aguas subterráneas (después de infiltraciones). A diferencia de otras tecnologías, el hidrocarburo contaminante no se transfiere a otro medio, se mineraliza totalmente sin crear compuestos tóxicos intermedios.

El principio de operación de la destoxificación fotocatalítica, consiste en hacer pasar el agua contaminada a través de un tubo claro, de cuarzo o vidrio pyrex (el cual actúa como reactor fotocatalítico), instalado en la línea focal de un concentrador de canal parabólico. La energía solar ultravioleta concentrada activa un catalizador (semiconductor) el cual se adiciona al efluente contaminado. Los sitios activos en la superficie del catalizador producen agentes activos muy poderosos, que atacan las moléculas orgánicas convirtiéndolas en dióxido de carbono, agua y ácidos diluidos que se pueden neutralizar fácilmente [6].

Con el propósito de estudiar estos fenómenos fotocatalíticos, en el Centro de Investigación en Energía de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), se ha construido el Dispositivo Concentrador de Rayos UV para el

Estudio de la Fotocatálisis al cual se le ha denominado DICEF. Este dispositivo cuenta con los elementos esenciales para que se efectúe la degradación del contaminante efectivamente: un concentrador de rayos UV y un reactor catalítico. El DICEF fue probado con resultados favorables por Román [7,8,9].

1.5 DBSNa

En este trabajo se presenta la caracterización de una reacción de degradación de un contaminante tóxico, utilizando el DICEF. Se ha seleccionado como contaminante a un surfactante del tipo dodecibenceno sulfonato de sodio (DBSNa) debido a que se utiliza en la fabricación de una diversidad de productos por ejemplo: jabones de baño, cremas dentales, "shampoos", etc. La ventaja de este agente sintético con respecto al jabón (biodegradable) es que funciona con aguas duras. Por estas razones su empleo es elevado, y en consecuencia la cantidad de este surfactante en efluentes industriales y en aguas cloacales es abundante.

La lenta biodegradación del DBSNa, debido a su elevado peso molecular y en otros casos por la cadena ramificada alquílica (poco biodegradable) que posee, hace que la concentración de este compuesto aumente progresivamente en aguas residuales, así como el efecto de la espuma. Aunque este compuesto no es tóxico a bajas concentraciones (toxicidad semejante a la del Na_2CO_3 y NaCl), debido a su amplio uso y su lenta biodegradación se considera como un contaminante tóxico.

1.6 Antecedentes

La utilización de la radiación solar en conjunto con un fotocatalizador para destruir contaminantes orgánicos en el agua fue demostrado en los años 80's [10]. Actualmente, varias instituciones han hecho investigación y desarrollo tecnológico en el campo de la destoxificación solar, entre estas se encuentran el National Renewable Energy Laboratory (E.U.A.), Sandia National

Laboratories (E.U.A.), Chemical Engineering Consulting Services (E.U.A.), Plataforma Solar de Almería (España), Università di Torino (Italia) y el Centro de Investigación en Energía de la Universidad Nacional Autónoma de México (México).

Un ejemplo de un sistema de tratamiento de agua contaminada utilizando como fuente de energía el sol, se encuentra en Sandia National Laboratories, Nuevo México, E.U.A. Este se puede observar en la figura 1.2. Esta planta piloto cuenta con una superficie reflexiva de 465 m². Uno de los resultados obtenidos al degradar solventes sintéticos clorinados -tricloroetileno- en agua, a una razón de flujo de agua de 100 litros por minuto, es el decremento de la concentración de 5 ppm de tricloroetileno hasta 0.005 ppm.



Figura 1.2 Planta piloto de destoxificación solar, instalada en los Laboratorios Nacionales de Sandia, en E.U.A.

Una de las pocas investigaciones en la que se ha estudiado la degradación del DBDSNa fue presentada por Hisao Hidaka [11] en 1990. En esta investigación se presentó la fotodegradación de surfactantes aniónicos, catiónicos y no-iónicos, en presencia de TiO₂ como catalizador. Entre los surfactantes aniónicos fotodegradados se incluyó el DBSNa. El objetivo de esta investigación fue determinar la razón de fotodegradación típica de los tres tipos de surfactantes.

1.7 Objetivo de la tesis

El control de la contaminación a través del manejo apropiado de los materiales de desecho permite minimizar los efectos de los contaminantes en el hombre y en el medio ambiente. El proceso de destoxificación solar de aguas contaminadas es parte de ese control. Su implementación a nivel de plantas de tratamiento requiere de un conocimiento exacto de las reacciones fotocatalíticas. Existe una gran variedad de compuestos peligrosos que contaminan las aguas y son susceptibles de tratamientos fotocatalíticos. Se deben hacer estudios de la degradación fotocatalítica de esos compuestos. El estudio de la degradación que se presenta en este trabajo es una aportación a estos estudios, que por otro lado, apenas se inician en México.

El objetivo general del trabajo es la caracterización de la reacción fotocatalítica de degradación del DBSNa, utilizando para ello un dispositivo concentrador de radiación en la región del UV.

Para cumplir con el objetivo general se plantearon los siguientes objetivos particulares:

- 1 Optimizar el concentrador solar para llevar a cabo la fotocatálisis.
- 2 Llevar a cabo la degradación del DBSNa.
- 3 Encontrar los valores óptimos de concentración del catalizador y del agente oxidante que intervienen en la reacción, para alcanzar la degradación del dodecibenceno sulfonato de sodio en el menor tiempo posible.
- 4 Determinar el efecto de la temperatura de operación en la reacción fotocatalítica.
- 5 Mostrar la dependencia de la reacción fotocatalítica con la concentración de radiación ultravioleta.

1.8 Estructura de la tesis

Capítulo 1. Se mostró la problemática que representa la contaminación del agua con compuestos orgánicos tóxicos y las desventajas de los métodos que se aplican actualmente en el tratamiento de estas aguas. También se detalla un método alternativo para la destrucción completa del contaminante mediante el uso de una tecnología de concentración solar. Así mismo se desglosan los objetivos que se pretenden cumplir en el desarrollo de este trabajo.

Capítulo 2. Proporciona la información necesaria para el buen entendimiento del proceso de destoxificación solar, abarcando desde los conceptos básicos pero indispensables para una correcta comprensión, hasta la explicación detallada del proceso de degradación.

Capítulo 3. Se presenta el arreglo experimental utilizado para llevar a cabo la degradación fotocatalítica del DBSNa. Se explica el diseño experimental que se siguió para cumplir con los objetivos que se citaron en la sección anterior.

Capítulo 4. Se presentan los resultados obtenidos del conjunto de experimentos realizados, así como la discusión de éstos. Aquí se podrá observar la dependencia de la velocidad de degradación del DBSNa, con varios parámetros experimentales, tales como concentraciones de catalizador y de agente oxidante, temperatura y concentración geométrica del concentrador.

Capítulo 5. Se expresan las conclusiones del proyecto, y se verifica el cumplimiento de los objetivos fijados en el capítulo 1.

2. Principios de la destoxificación solar

En este capítulo se proporciona la información necesaria para entender el proceso de destoxificación solar, abarcando desde los conceptos básicos hasta la explicación detallada del proceso de degradación.

2.1 Radiación solar

El proceso de destoxificación de aguas se lleva a cabo por el principio de fotocatalisis. El término fotocatalisis implica que la acción catalítica de una sustancia es activada por la absorción de fotones. Un catalizador es un compuesto que modifica la velocidad de una reacción química, sin que éste sufra un cambio químico permanente en el proceso.

En un modelo cuántico, la radiación está considerada como un paquete de fotones o cuantos. Un fotón no tiene masa, pero sí una energía específica, E . Esta energía está relacionada con la frecuencia de la radiación mediante la ecuación de Planck:

$$E = h\nu, \tag{2.1}$$

donde h es la constante de Planck (6.63×10^{-34} J-s). La radiación electromagnética es caracterizada por una longitud de onda, λ , una frecuencia, ν , y una velocidad, c . Las tres cantidades están relacionadas por la ecuación:

$$\lambda\nu = c, \tag{2.2}$$

donde c es el valor constante (2.998×10^8 ms⁻¹) de la velocidad de la luz. Las unidades en SI para λ y ν son metros y hertz, respectivamente. El espectro electromagnético comprende varios tipos de radiación, desde los rayos γ hasta

2. Principios de la destoxificación solar

las ondas de radio, como se puede observar en la figura 2.1. En fotoquímica¹ nos concierne la región que va de 100 a 1000 nm (3×10^{15} a 3×10^{14} Hz). Con las ecuaciones (2.1) y (2.2), se puede demostrar que la energía del fotón en el rango de 100 a 1000 nm es 1.99×10^{-18} J (12.42 eV) a 1.99×10^{-19} J (1.24 eV), respectivamente.

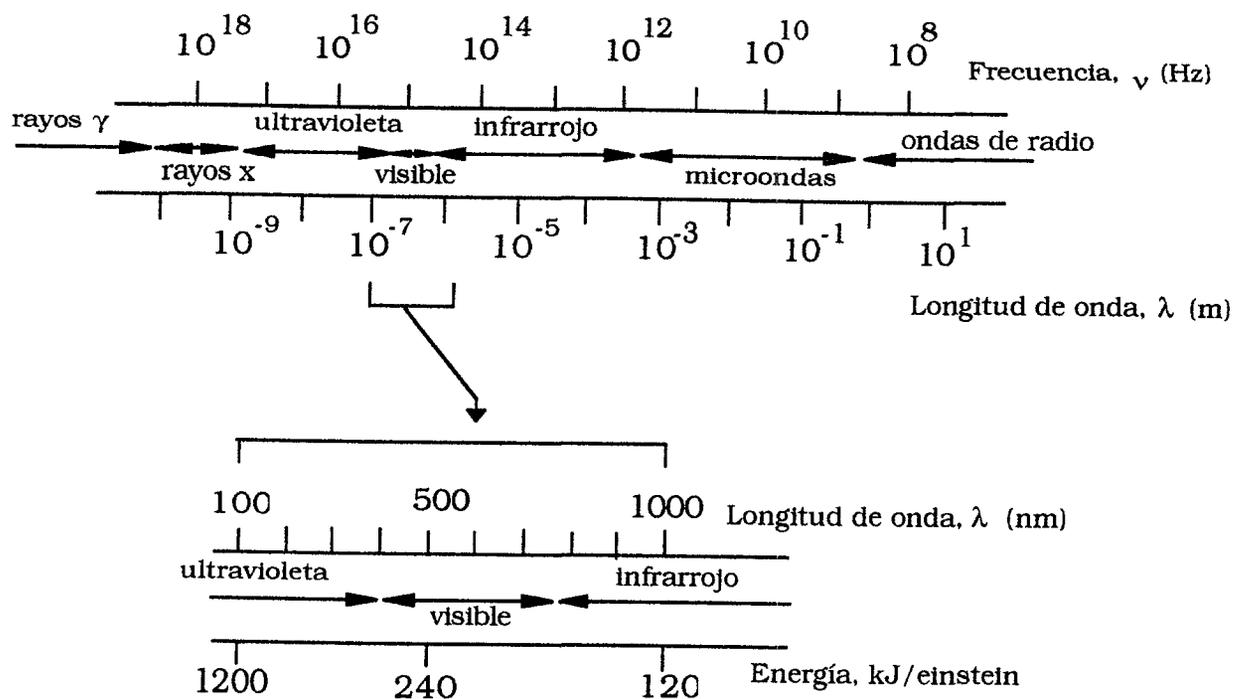


Figura 2.1. Espectro de la radiación electromagnética.

¹La fotoquímica trata del estudio del efecto de la energía radiante en las reacciones químicas y de las velocidades y mecanismos de las reacciones iniciadas por la acción de la luz.

2. Principios de la destoxificación solar

La interacción de la radiación con un sistema molecular se puede describir a través de la interacción entre una molécula y un fotón. Esto puede escribirse de la forma general:



donde A denota un sistema en su estado base, $h\nu$ es el fotón absorbido y *A es el sistema en su estado excitado. Esto es, la energía del fotón es absorbida por la molécula para llevarla de su estado base a su estado excitado *A .

Para apreciar la cantidad de energía del fotón, ésta se puede comparar con la energía de ligaduras químicas de moléculas, la cual se expresa generalmente en kilojoules o kilocalorías por mol. Una mol es un número de Avogadro de moléculas (6.023×10^{23} moléculas). Una mol de fotones se define como un einstein. Si una mol de moléculas absorbe un einstein, entonces cada molécula absorbe un fotón. La energía de un einstein de fotones a 100 nm es $1.99 \times 10^{-18} \text{ J} \times 6.02 \times 10^{23} = 1198 \text{ kJ}$ (286 kcal o 7.47×10^{24} eV) y para 1000 nm es 119.8 kJ (28.6 kcal o 7.47×10^{23} eV). Al comparar estos valores con la energía necesaria para romper los ligamentos químicos (por ejemplo 190 kJmol^{-1} (1.969 eV) para el enlace Br-Br de Br_2 ; 416 kJmol^{-1} (4.311 eV) para la ligadura del C-H del CH_4), es evidente que estos se encuentran en el mismo orden de magnitud.

2.2 Conceptos fundamentales

Algunos conceptos fundamentales para entender el proceso de destoxificación se dan a continuación.

Naturaleza de las reacciones catalíticas: Aunque el catalizador permanece sin cambiar al final del proceso, es indiscutible que el material toma parte en la reacción. El mecanismo de catálisis hace que la energía de activación disminuya en presencia del material catalítico, siendo la energía de activación la energía que deben alcanzar los reactivos para que pueda ocurrir la transformación a productos. Las ideas involucradas se hacen más claras con la ayuda de la figura 2.2. En ésta, A representa la energía promedio de los

2. Principios de la destoxificación solar

reactivos, C la de los productos y B la excitación mínima que deben alcanzar los reactivos para reaccionar. Las moléculas en el estado B se encuentran activadas o en complejo activado.

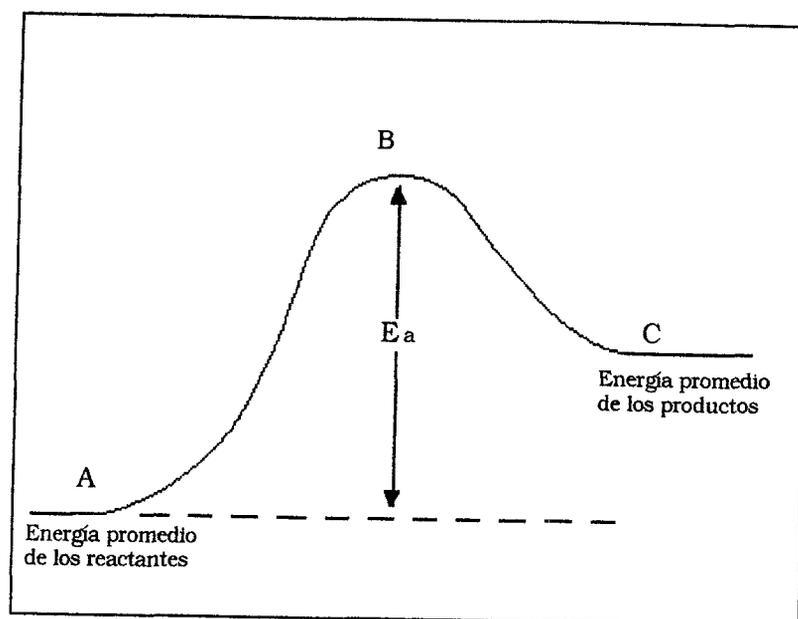


Figura 2.2 Niveles de energía de los estados inicial, activado y final.

Un catalizador aumenta la velocidad de la reacción, debido a que hace posible un mecanismo alternativo, en donde cada paso tiene menor energía de activación que la del proceso no catalizado. La combinación o formación de un complejo activado entre el reactante y el catalizador es una de las bases más comúnmente aceptadas para explicar la catálisis. Por ejemplo, supóngase que la reacción total



está catalizada por medio de dos centros activos², X₁ y X₂, que forman

²Los centros activos de un catalizador son las localidades superficiales donde existen fuerzas no equilibradas de magnitud semejante a las fuerzas de valencia.

2. Principios de la destoxificación solar

complejos con A y B. La reacción resulta verdaderamente catalítica cuando la secuencia de etapas es tal que los centros X_1 y X_2 se regeneran después de haber causado la formación de C. En forma general el proceso puede escribirse como

1. $A + X_1 \rightleftharpoons AX_1$
2. $B + X_2 \rightleftharpoons BX_2$
3. $AX_1 + BX_2 \rightleftharpoons C + X_1 + X_2$

Nótese que mientras que X_1 y X_2 se combinan y regeneran varias veces, no se puede decir que su capacidad catalítica permanece siempre constante. Por ejemplo, pueden intervenir venenos que eliminan lentamente a X_1 y/o X_2 , frenando la velocidad catalítica. Lo que distingue a esta disminución de capacidad catalítica de la reacción catalítica en la cual no se regeneran X_1 y X_2 , es que la secuencia de formación de un complejo y la regeneración ocurre muchas veces antes de que X_1 y X_2 queden inactivos.

La secuencia de eventos en la transformación de reactivos a productos en una reacción catalítica es como sigue:

1. Transporte de los reactantes del fluido global a la interface fluido-sólido (superficie externa de la partícula catalizadora).
2. Transporte de los reactantes en el interior de la partícula (si ésta es porosa).
3. Adsorción de los reactantes en puntos internos de la partícula catalítica.
4. Reacción química de los reactantes adsorbidos formando productos adsorbidos (reacción superficial).
5. Desorción de los productos adsorbidos.
6. Transporte de los productos de los puntos internos a la superficie externa de la partícula de catalizador.
7. Transporte de los productos de la interface fluido-sólido a la corriente del fluido global.

Adsorción: Aún las superficies cuidadosamente pulidas desde el punto de vista microscópico no son completamente lisas, sino que presentan irregularidades con hendiduras y protuberancias alternadas. Las superficies irregulares son especialmente susceptibles a los campos de fuerza residuales. En estos puntos, los átomos superficiales del sólido pueden atraer a otros átomos o moléculas de las fase gaseosa o líquida circundante. Análogamente, las superficies de los cristales puros tienen campos de fuerza no uniformes debido a la estructura atómica del cristal. Dichas superficies también cuentan con centros activos más susceptibles a la adsorción. Se pueden presentar dos tipos de adsorción [12]: adsorción física y adsorción química.

Adsorción física o fisisorción: El equilibrio entre la superficie sólida y las moléculas del fluido se alcanza con rapidez, siendo fácilmente reversible ya que los requerimientos de energía son muy pequeños. La energía de activación de la adsorción física es por lo general inferior a 1 kcal/gmol. Esto es una consecuencia directa del hecho de que las fuerzas involucradas en la adsorción física son débiles. La fisisorción no puede explicar la actividad catalítica de los sólidos en reacciones con moléculas relativamente estables, pues no hay posibilidad de gran disminución de la energía de activación. Las reacciones superficiales de átomos y radicales libres, por otro lado involucran pequeños cambios en las energías de activación y es en estos casos en donde la adsorción física constituye un factor de importancia.

La fisisorción no depende de una manera definitiva de la morfología de la superficie, sino que, en la mayoría de los casos es directamente proporcional a la extensión de la superficie.

Adsorción química o quimisorción: El segundo tipo de adsorción involucra fuerzas mucho más potentes que la adsorción física. Las moléculas adsorbidas se retienen en la superficie por medio de fuerzas de valencia del mismo tipo que las que se presentan entre átomos en las moléculas. Los altos calores de adsorción representan una evidencia adicional en apoyo de que dicho tipo de adsorción se basa en enlaces de valencia. Los valores experimentales son de la misma magnitud que los calores de reacciones químicas, esto es, de

5 a 100 kcal/mol.

Debido al alto calor de adsorción, la energía de las moléculas que se encuentran adsorbidas mediante un proceso de quimisorción, puede ser muy diferente de la correspondiente a las propias moléculas. Por consiguiente, la energía de activación para reacciones con moléculas quimisorbidas puede ser apreciablemente menor a la de un proceso homogéneo.

Ecuación de Arrhenius: Las constantes de velocidad de la mayoría de las reacciones varían con la temperatura. La constante específica de velocidad k , incluye los efectos de variables como la temperatura, el área catalítica y otras. La relación entre k y la temperatura para un proceso elemental obedece a la ecuación de Arrhenius [13]:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (2.4)$$

donde A es el factor de frecuencia, el cual está relacionado con la frecuencia de las colisiones y la probabilidad de que las colisiones estén orientadas favorablemente para la reacción; el término E_a es la energía de activación; R es la constante de los gases (8.314 J/kg-mol) y T es la temperatura absoluta. Observe que a medida que la E_a se incrementa, k se hace menor. Así, las velocidades de reacción disminuyen a medida que se incrementa la barrera de energía.

Propiedades de un catalizador: Un buen catalizador debe reunir varias propiedades para ser de interés químico. Las más importantes son: actividad catalítica, actividad del catalizador, selectividad y estabilidad.

La **actividad catalítica** es la cantidad de reactantes que se transforman al entrar en contacto con el catalizador. Esta actividad es directamente proporcional al grado de recubrimiento del reactante quimisorbido [14], y se expresa como:

$$\text{Actividad } [\%] = \left(\frac{[\text{DBSNa}]_0 - [\text{DBSNa}]_\infty}{[\text{DBSNa}]_0} \right) \times 100, \quad (2.5)$$

La **actividad del catalizador** puede definirse como la propiedad de aumentar la velocidad de la reacción con respecto a la manifestada sin catalizador, en las mismas condiciones de temperatura, presión, concentración, etc [15]. La actividad de una esfera de catalizador en cualquier tiempo esta definida por

$$a = \frac{\text{velocidad a la cual la esfera convierte al reactante A}}{\text{velocidad de reacción de A con la esfera fresca}} = \frac{-r'_A}{-r'_{A0}} \quad (2.6)$$

En términos de una cinética de n-ésimo orden, la dependencia de la temperatura de Arrhenius, y la isoterma de la esfera, la velocidad de reacción de A es:

$$-r'_A = k C_A^n a = k_0 e^{-E/RT} C_A^n a \quad (2.7)$$

La **selectividad** [16] para una cierta posición del reactor catalítico fluido-sólido es igual al cociente de las velocidades en dicho punto. Los términos que afectan la selectividad de un catalizador son: la resistencia a la difusión externa (entre el fluido global y el catalizador), las resistencias intragranulares (en catalizadores porosos), la temperatura y el tipo de reacción que se lleva a cabo, es decir si ésta es paralela, simultánea. Por ejemplo, para un conjunto de reacciones paralelas, se puede describir el efecto combinado de las resistencia interna y externa a la difusión

1. $E \xrightarrow{k_1} F + G$ (deseada)
2. $H \xrightarrow{k_2} I + J$

para $k_1 \gg k_2$, la selectividad está dada por la expresión

$$S_p = \frac{(r_p)_1}{(r_p)_2} = \frac{\left[1 / (k_m)_R a_m + 1 / \eta_2 k_2 \right] (C_A)_b}{\left[1 / (k_m)_A a_m + 1 / \eta_1 k_1 \right] (C_R)_b}, \quad (2.8)$$

donde C son las concentraciones de los reactantes, k_m es el coeficiente de transferencia de masa entre el fluido global y el gránulo, a_m es el área de la superficie externa por unidad de masa del gránulo y η es el factor de efectividad que corresponde a un coeficiente de transporte efectivo.

La **estabilidad** es la propiedad del catalizador de mantener sus cualidades, en especial la actividad y la selectividad durante un tiempo de uso suficiente. La estabilidad puede entenderse también como el tiempo de vida útil del catalizador.

Reacciones de oxidación - reducción: Son las reacciones químicas en las que el estado de oxidación de una o más especies químicas cambia. La oxidación implica la pérdida de electrones y la reducción implica la ganancia de electrones. En cualquier reacción redox, ocurre tanto un proceso como el otro, es decir, para que una sustancia se oxide otra se tiene que reducir. La sustancia que se oxida se conoce como agente reductor y la que sufre la reducción se llama agente oxidante. Por ejemplo, considere la reacción que ocurre cuando se adiciona cinc metálico a ácido clorhídrico:



durante esta reacción, el estado de oxidación del cinc aumenta de 0 en $\text{Zn}_{(s)}$ a +2 en $\text{Zn}_{(ac)}^{2+}$ en tanto que el hidrógeno disminuye de +1 a 0. Es decir el cinc se ha oxidado porque ha perdido electrones y el hidrógeno se ha reducido porque ha ganado éstos.

Potenciales redox: Cuando la reacción global está compuesta por dos reacciones de electrodo, es posible dividir la reacción en dos partes, una reacción de oxidación y otra de reducción. Los términos oxidados y reducidos se usan en su significado más general, por ejemplo, M^+ y A^- serán las formas oxidadas correspondientes a las formas reducidas de M y A , respectivamente. En la ecuación electródica:

$$\text{estado reducido} = \text{estado oxidado} + n \text{ electrones}, \quad (2.9)$$

el potencial de electrodo [17] se puede expresar como:

$$E_{\text{ox}} = E_{\text{ox}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{estado oxidado})}{(\text{estado reducido})}, \quad (2.10)$$

donde los paréntesis indican los productos de los diversos términos de actividades. La reacción (2.9) tal como está escrita, representa un proceso de oxidación, y nFE_{ox} , que es igual al cambio de la energía libre, dará la tendencia de esta oxidación a verificarse. Por esta razón los potenciales de electrodo dados en la ecuación (2.10) se conocen como **potencial de oxidación**. Para la reacción de reducción

$$\text{estado oxidado} + n \text{ electrones} = \text{estado reducido}, \quad (2.11)$$

el potencial de electrodo se conoce como **potencial de reducción**, y este valor es el mismo numéricamente que el potencial de oxidación para el mismo sistema, pero de signo opuesto. En términos del potencial de reducción,

$$nFE_{\text{red}} = -\Delta G. \quad (2.12)$$

En condiciones de equilibrio el potencial de un electrodo inerte localizado en una solución redox determinará la concentración relativa de los reactantes y los productos de reacción.

2.3 Proceso de destoxificación

El proceso de destoxificación es una técnica de tratamiento de aguas contaminadas con compuestos orgánicos tóxicos. Este método involucra la transformación de la molécula contaminante en compuestos más simples y no tóxicos; esta es una de las ventajas con respecto a los procesos establecidos, ya que no transfiere el contaminante de una fase a otra.

La figura 2.3 esquematiza el dispositivo concentrador para efectuar la reacción de degradación. Inicialmente el proceso consiste en estancar (proceso por lotes) o hacer fluir (proceso continuo) agua contaminada más un catalizador a través de un reactor constituido por un tubo de vidrio que posee una alta transmitancia a la radiación solar en el rango del UV, en donde se lleva a cabo la transformación química. Este tubo se encuentra fijo en la línea focal de un concentrador de canal parabólico. La superficie reflexiva del concentrador debe contar con una alta reflejancia en el UV, para asegurar que se cuenta con la energía adecuada en el reactor [7, 8 y 9]. El fluido se expone a la radiación directa concentrada.

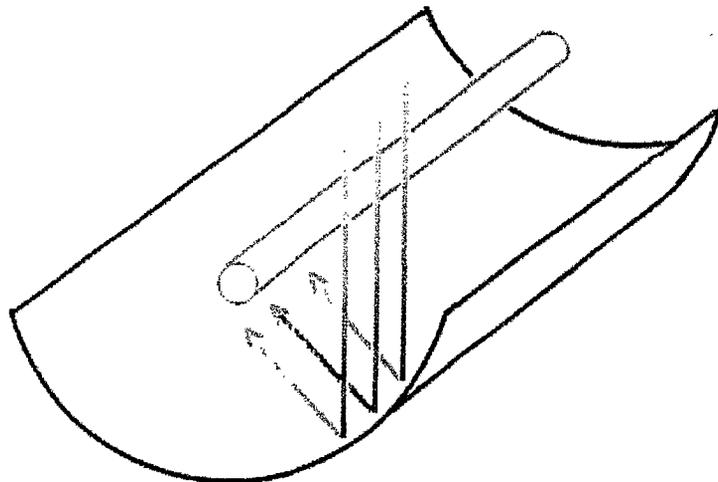


Figura 2.3. Esquema del dispositivo concentrador y del reactor para que se efectúe el proceso de destoxificación solar.

La radiación ultravioleta activa las superficies activas del catalizador que provocan la producción de agentes oxidantes muy fuertes (radicales $\text{OH}\cdot$) que son capaces de romper la molécula orgánica, hasta destruirla por completo y producir CO_2 y ácidos diluidos. A este proceso de rompimiento de moléculas asistida por la interacción de la radiación con las partículas del catalizador, se le conoce como proceso de fotocatalisis heterogénea.

La definición de fotocatalisis homogénea y heterogénea ha sido materia de debate por algún tiempo [18]. En este trabajo es suficiente notar que para una transformación química producida por un proceso real de fotocatalisis heterogénea ocurre lo siguiente: a) la entidad catalítica debe permanecer inalterable en el proceso completo, b) la reacción debe ser acelerada, sólo por la partícula catalítica, c) los electrones y huecos (ver próxima sección) generados en el fotocatalizador, son necesarios para el proceso y d) los productos son formados con alta especificidad y son diferentes de los que se obtendrían en una reacción en fase homogénea [19].

2.4 Producción de agentes oxidantes

Los fotones en el rango UV inducen transiciones electrónicas en el catalizador; los electrones en la banda de valencia absorben la energía del fotón, la cual es suficiente para alcanzar el nivel de energía de la banda de conducción. Con este se genera un electrón en la banda de conducción y un hueco en la banda de valencia, lo cual se conoce como el par electrón/hueco, e^-/h^+ . Dichas partículas están electrónicamente cargadas y en la mayoría de los casos emigran a la superficie del catalizador, si es que no ocurre antes la recombinación entre ellos. En la superficie o en la sub-superficie, estas cargas (e^- o h^+) pueden ocupar estados superficiales o de sub-superficie (deep levels, en inglés). Las cargas superficiales o de sub-superficie pueden entonces inducir reacciones redox con moléculas del medio ambiente y abrir nuevas rutas de reacción que aceleran la degradación del contaminante. Así en fase acuosa, la superficie del catalizador iluminada es ampliamente considerada como un productor de radicales hidróxilos. Éstos y otros agentes oxidantes inicialmente

añadidos son los encargados de atacar a los contaminantes oxidables.

La mayoría de los absorbedores de radiación UV utilizados en este proceso son semiconductores. Los semiconductores son particularmente útiles para estas aplicaciones debido a sus propiedades para absorber cuantos de luz, por su buena producción de pares electrón/hueco y por sus características de transporte de carga. Estas características son favorables para efectuar las reacciones de oxidación.

En la figura 2.4 se esquematizan las consideraciones termodinámicas relacionadas con la oxidación fotocatalítica de compuestos orgánicos en el agua, vía generación de radicales hidróxilos. La escala interna del eje vertical está en volts con referencia en el electrodo normal de hidrógeno (NHE). La figura da los potenciales de varias medias reacciones, así como también las posiciones de las brechas de banda de varios catalizadores (semiconductores). Esta clase de información es práctica para identificar las posibles trayectorias químicas. El potencial de reducción del radical hidróxilo es el valor clave para predecir que semiconductor será efectivo en este proceso. El valor de +2.85 V es termodinámicamente favorable para que los huecos en la banda de valencia oxiden el agua hasta radicales hidróxilos y para que el electrón en la banda de conducción reduzca al oxígeno o al peróxido de hidrógeno a -0.13 y +0.71, respectivamente. La oxidación y la reducción deben ocurrir para mantener la carga neutra en la partícula del semiconductor.

Bahnemann [20] presenta los resultados de las pruebas de diferentes catalizadores (semiconductores) bajo las mismas condiciones de degradación de un mismo compuesto. El TiO_2 (en la forma de anatasa) siempre presentó la actividad más alta. Un resultado típico de un estudio de comparación está dado en la figura 2.6 en la destrucción del pentaclorofenol. El ZnO posee una actividad similar a la del TiO_2 , sin embargo éste se disuelve en soluciones ácidas y por lo tanto no puede ser utilizado para muchas aplicaciones técnicas. En consecuencia, en el presente trabajo se eligió la anatasa para llevar a cabo la fase experimental.

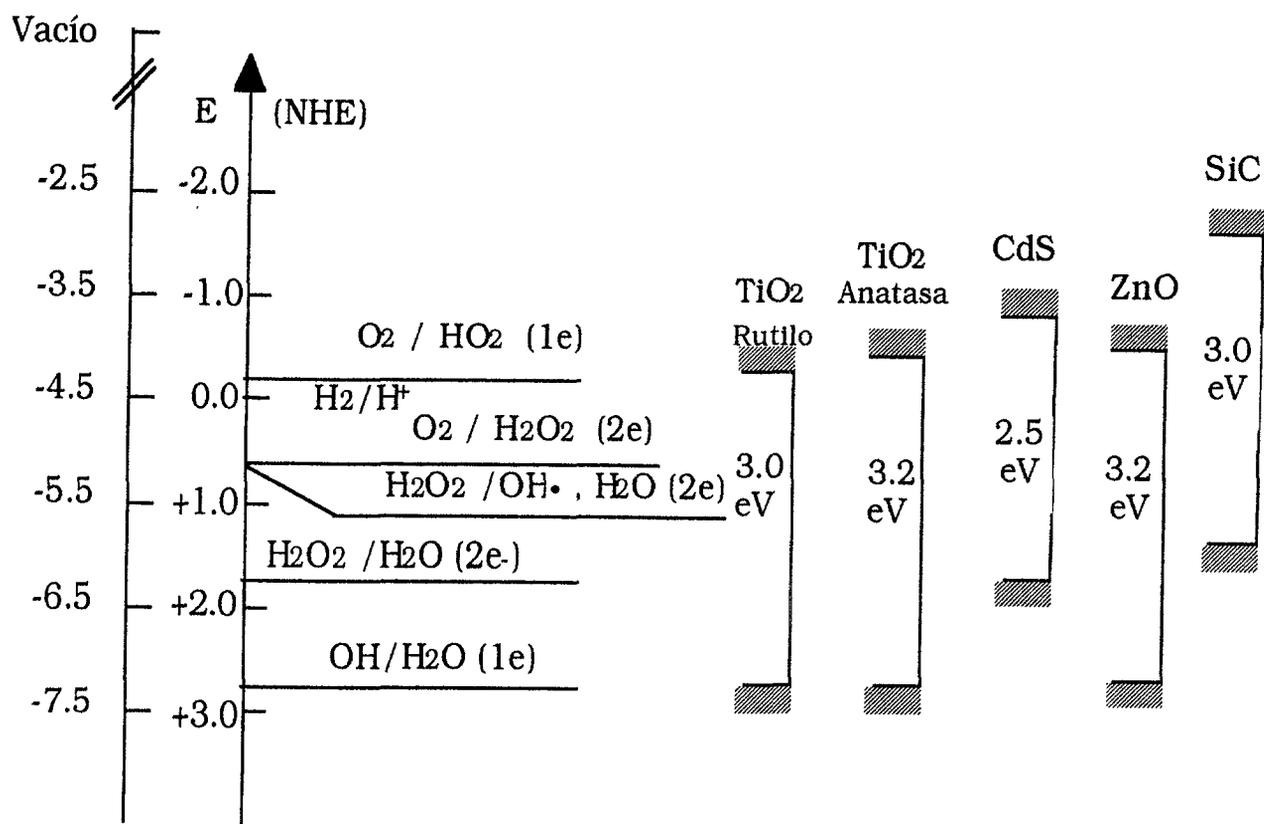


Figura 2.5 Posición de las bandas de varios semiconductores en contacto con un electrolito acuoso a pH1 y consideraciones termodinámicas para la formación del radical hidróxilo.

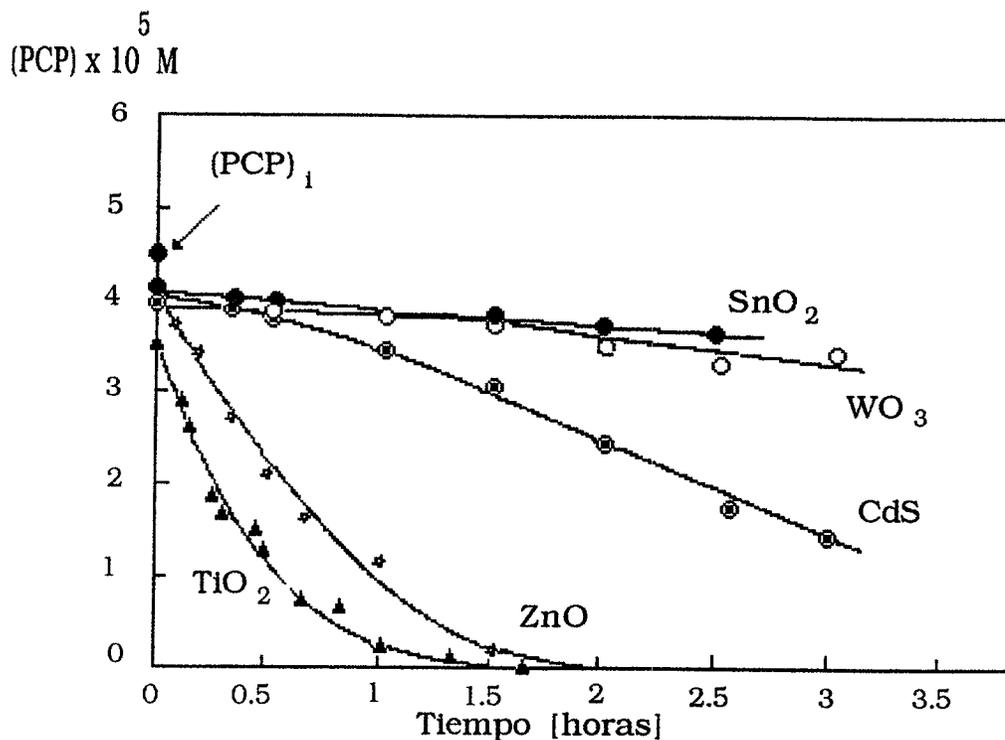
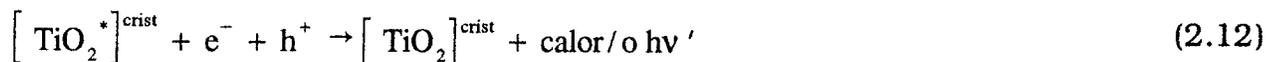
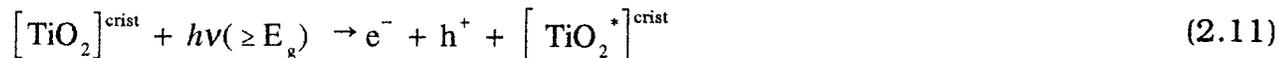


Figura 2.6 Fotodegradación del pentaclorofenol (PCP), en presencia de varios semiconductores, longitud de onda de la irradiación λ mayor que 310 nm, concentración inicial de PCP 4.5×10^{-5} , en presencia de O_2 , pH 3, concentración del catalizador de 2.0 g/l.

El hecho químico primario, que sigue a la absorción de luz por las partículas de TiO_2 , es la generación de pares electrón/hueco, en donde el electrón es excitado a la banda de conducción (BC) y se genera un hueco en la banda de valencia (BV). En la figura 2.6 se esquematiza la formación del par electrón/hueco en la molécula del semiconductor, ecuaciones (2.11) y (2.12).



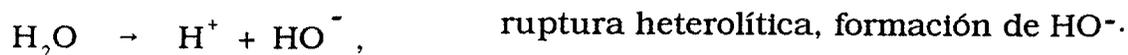
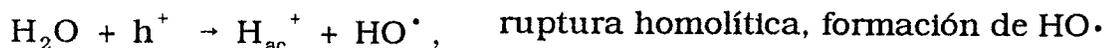
2. Principios de la destoxificación solar

Ambos portadores de carga migran rápidamente [21,22] a la superficie donde ellos finalmente son atrapados por superficies extrínsecas vía transferencia de electrones con donadores ($\text{Red}_{2,\text{ads}}$) y aceptores ($\text{Ox}_{1,\text{ads}}$) de electrones absorbidos (ecuaciones 2.13 y 2.14).



La fisisorción o quimisorción de especies en una superficie heterogénea altera su potencial redox. Por ejemplo el potencial redox de una pareja quimisorbida de $\text{OH}\cdot/\text{OH}^-$ ha sido estimada en 1.5 V, cuando el reportado en tablas es de 2.02 V.

La energía de disociación de enlace es la cantidad de energía necesaria para romper homolíticamente un enlace determinado; esto es, que cada átomo enlazado retenga uno de los dos electrones del enlace. En contraste, cuando se rompe un enlace y uno de los dos átomos retiene los dos electrones, se dice que se ha dado una ruptura heterolítica. La ruptura homolítica forma radicales libres y la ruptura heterolítica forma iones, por ejemplo:



El radical es un reactivo intermediario, es una especie de vida corta que nunca está presente en altas concentraciones porque reacciona tan rápidamente como se forma. Esta especie tiene un número impar de electrones de valencia, por lo que uno de los cuales no está apareado. Al electrón no apareado se le llama electrón radical. El radical es extremadamente reactivo porque carece de un octeto de electrones. El electrón radical se combina rápido

con un electrón de otro átomo para completar el octeto y producir un enlace estable.

Las especies oxidantes cuando la partícula de semiconductor es iluminada con energía de la radiación igual o más grande que la energía de su brecha de banda son los huecos fotogenerados.

La rápida recombinación de la pareja electrón/hueco requiere que Red₂ y Ox₁ se pre-adsorban antes de la excitación del fotocatalizador. Los solventes redox activos también actúan como oxidantes y reductores en fase líquida.

Para una superficie de anatasa hidratada, los huecos producen los radicales OH· mediante la oxidación del medio circundante (agua). Esta es la ruta de mayor producción de hidróxilos (ecuación. 2.15). Otra ruta de formación de OH· es a través del agente oxidante H₂O₂. Este camino requiere de la presencia de O₂ en abundancia y de los electrones fotogenerados por la absorción de luz del TiO₂ (ecuaciones. 2.16 y 2.17). A longitudes de onda mayores a 340 nm se lleva a cabo la fotólisis de H₂O₂ (ecuación. 2.18).



3. Arreglo experimental

En este capítulo se presenta el diseño experimental que se utilizó para efectuar la degradación del DBSNa, en donde los parámetros que se manejaron fueron la concentración del catalizador, la concentración del agente oxidante, el efecto de la temperatura y la densidad fotónica.

La figura 3.1 presenta el esquema del dispositivo experimental y la figura 3.2 muestra la fotografía del mismo. El dispositivo está formado básicamente por dos secciones: una corresponde al dispositivo concentrador y la otra corresponde al sistema de circulación del fluido.

3.1 Dispositivo concentrador

El **Dispositivo Concentrador** para el **Estudio de la Fotocatálisis**, denominado por sus siglas DICEF, se diseñó y construyó en el Centro de Investigación en Energía- UNAM en 1995, bajo la dirección de los doctores Claudio A. Estrada y Antonio A. Jiménez, con el propósito de estudiar los fenómenos fotocatalíticos que ocurren en el proceso de degradación de compuestos orgánicos tóxicos.

El DICEF constituye el componente más importante del dispositivo experimental y consta de tres elementos esenciales: un concentrador solar de radiación en la región del ultravioleta cercano, un receptor de la radiación concentrada que actúa como reactor químico en donde se lleva a cabo la reacción fotocatalítica y un sistema electro-mecánico para el seguimiento del movimiento aparente del sol, el cual garantiza la incidencia de los rayos solares concentrados en el receptor durante el tiempo de exposición del dispositivo. Para conocer a detalle el diseño del DICEF se debe consultar Román [9].

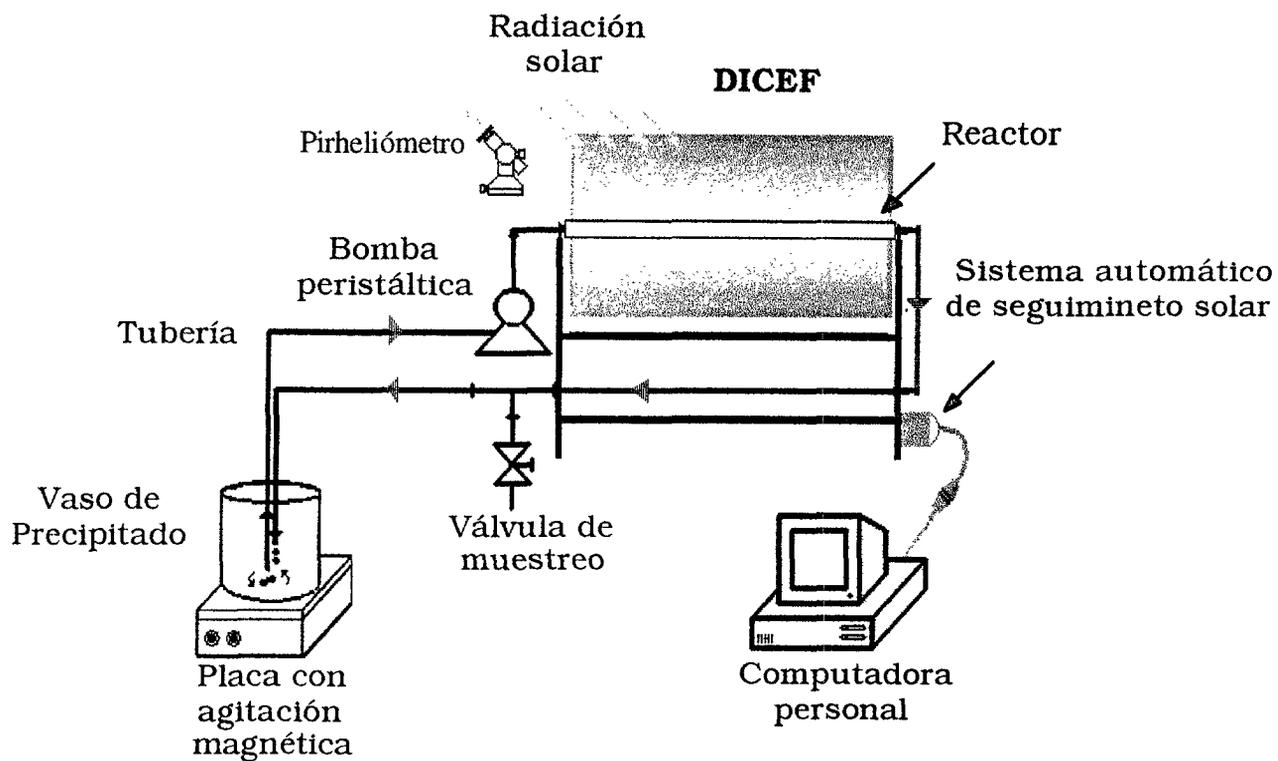


Figura 3.1 Esquema del dispositivo experimental para el proceso de destoxificación solar.

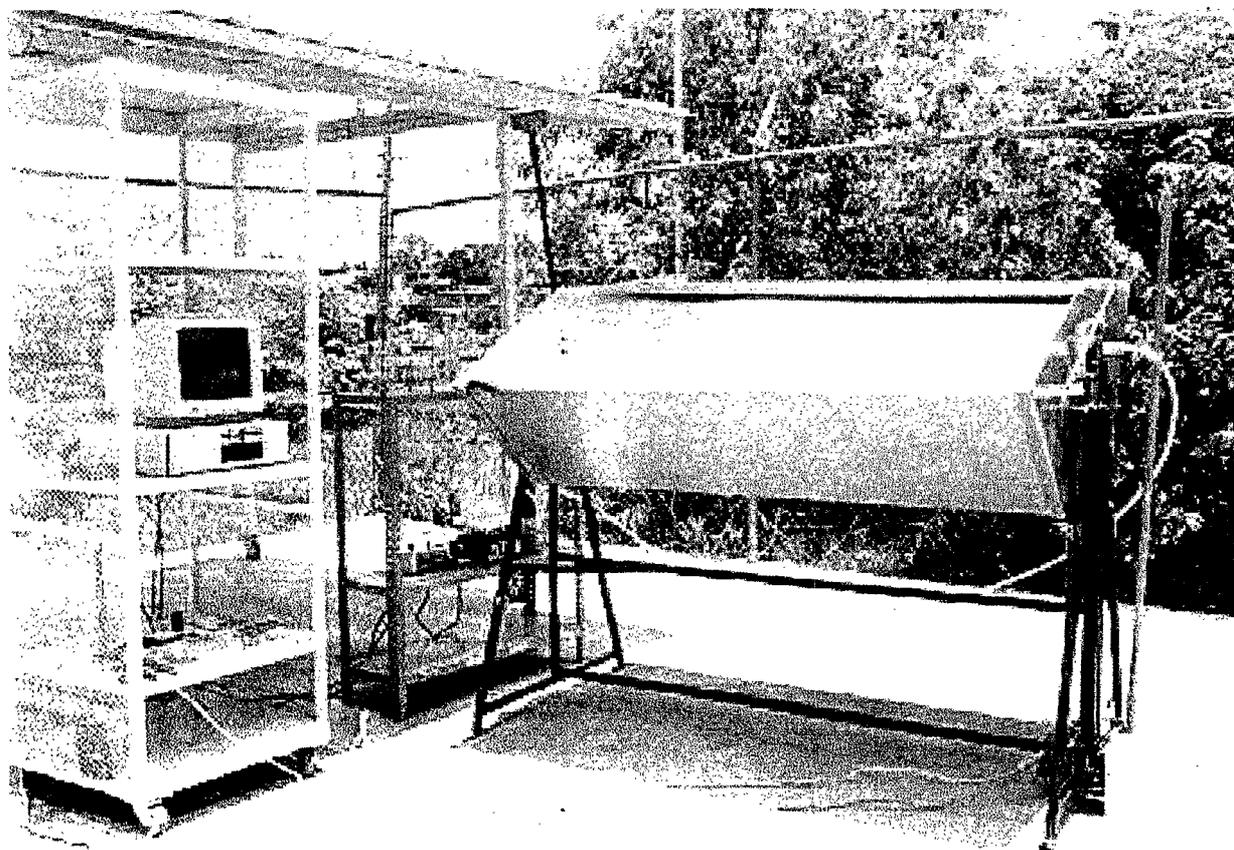


Figura 3.2 Fotografía del dispositivo experimental para el proceso de destoxificación solar.

El DICEF es un concentrador de canal parabólico con seguimiento automático al movimiento aparente del sol, tiene una concentración geométrica de 41 soles, una distancia focal de 26.6 cm, el ángulo de apertura es de 90°, una apertura de 106 cm, y su longitud es de 172 cm. Para determinar la superficie reflejante en el rango ultravioleta (UV) más adecuada para el concentrador se obtuvieron espectros de reflejancia a superficies de acrílico aluminizado, aluminio pulido mecánicamente, acero inoxidable con acabado tipo espejo, acero inoxidable tipo T-316 y aluminio sin pulir. De estos materiales el que presentó la más alta reflejancia fue el aluminio pulido mecánicamente, de tal manera que éste se eligió para la construcción del concentrador solar [7, 9].

El receptor, es un tubo de un material transparente a la radiación UV, con un diámetro de 2.54 cm y una longitud 172 cm. Para la elección del material del reactor más transparente a los rayos UV se efectuaron los espectros de transmitancia de vidrio pyrex (tipo 1) con un espesor de 1 mm, vidrio pyrex (tipo 2) con 2 mm de espesor, vidrio comercial Madesa utilizado para substratos de vidrio en laboratorio de 1.2 mm de espesor y acrílico con un espesor de 2 mm. El vidrio pyrex tipo 1 presentó mayor transmitancia en el UV, por lo cual fue seleccionado para la construcción del reactor [7, 9].

En las las figuras. 3.3 y 3.4 se muestran esquemáticamente dos vistas del DICEF, incluyendo los elementos esenciales y sus dimensiones, y en la tabla 3.1 se resumen la características básicas del DICEF.

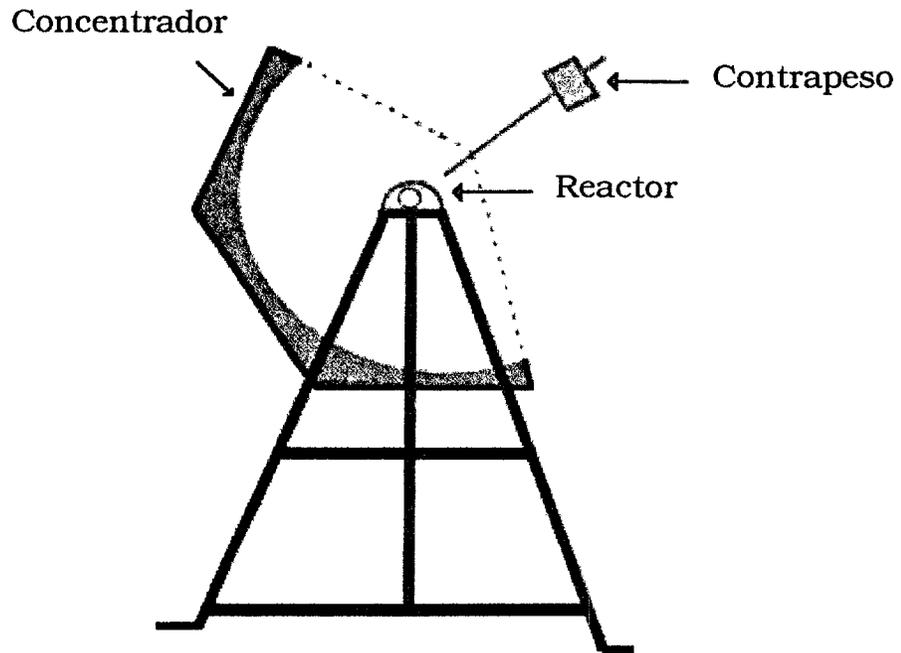


Figura 3.3 Vista lateral del dispositivo de concentración solar DICEF.

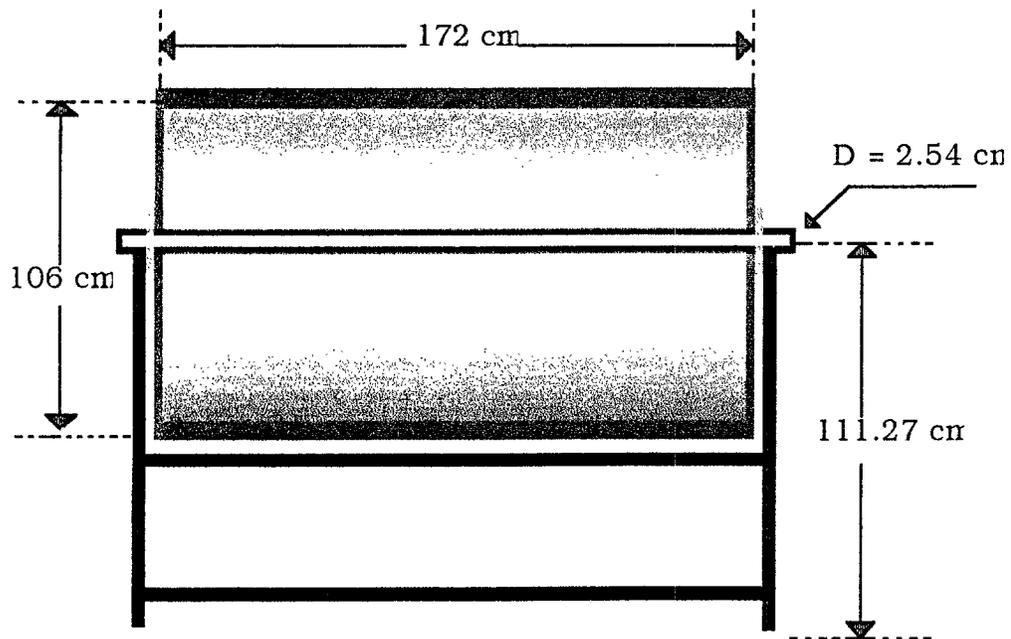


Figura 3.4 Vista frontal del dispositivo concentrador con sus dimensiones.

Tabla 3.1 Características básicas del DICEF.

Superficie reflejante (Concentrador)	Dimensiones: Largo = 172 cm, Cg = 41 soles y apertura = 106 cm, Material: Aluminio, Reflejancia: 70 %
Reactor (Receptor del concentrador)	Dimensiones: Largo = 172 cm, Diámetro = 2.54 cm, Material: Vidrio pyrex Tipo I, Trasmitancia: 90 %

3.2 Rango espectral de operación del DICEF

El rango espectral de operación del DICEF está acotado en un extremo por la longitud de onda, λ_g , correspondiente a la energía equivalente a la brecha de banda del catalizador ($E_g = 3.0$ eV), ya que ésta es la energía mínima para excitar los electrones del máximo de la banda de valencia del catalizador (BV), al mínimo de la banda de conducción (BC). A longitudes de ondas menores (radiación de energía más alta) se satisface mayormente esta condición. El otro extremo del rango de operación está limitado por la longitud de onda mínima, λ_m , a la cual la pared del reactor impide el paso de la radiación UV.

En la figura 3.5 se reproducen el espectro de transmisión del vidrio pyrex tipo 1 y el espectro de reflejancia de la superficie de aluminio pulida mecánicamente. La región sombreada representa el rango de operación espectral del DICEF. El límite inferior es la longitud de onda a la cual el vidrio pyrex tipo 1 deja pasar sólo el 40% de la energía UV, $\lambda_m = 287$ nm, y el límite superior es $\lambda_g = 413$ nm, ya que para todos los experimentos se ha utilizado el dióxido de titanio como catalizador con una brecha de banda de $E_g = 3.0$ eV,

$$E_g = h\nu = \frac{hc}{\lambda}; c = \nu\lambda$$

En el área sombreada se puede observar que la eficiencia promedio del dispositivo en la región del UV durante el proceso de destoxificación es ligeramente superior al 60%. Los límites de operación representan una franja muy angosta de sólo 126 nm en el rango UV. Aunque en esta región la potencia emisiva espectral del sol presenta un máximo, se requiere aumentar el flujo radiativo en el fotorreactor para que se verifique el proceso fotocatalítico eficientemente; es decir que exista un exceso de fotones con la energía adecuada para activar superficies activas de todas las partículas de catalizador presentes. De ahí la necesidad de tener un concentrador de fotones en el rango del UV.

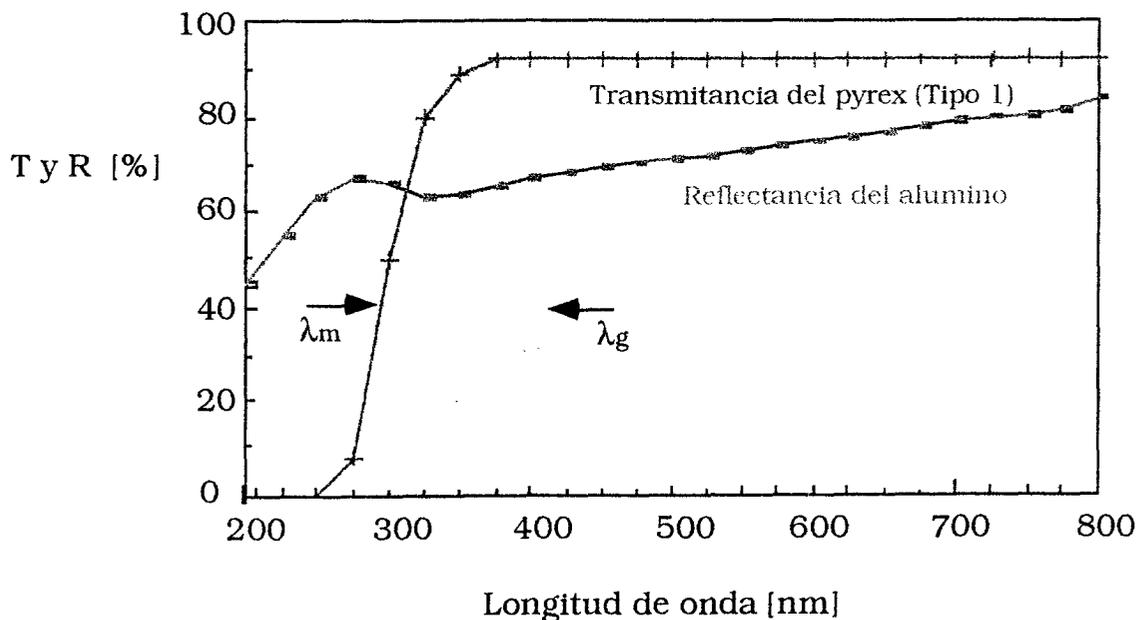


Figura 3.5 Rango espectral de trabajo del DICEF. La curva azul representa el espectro de transmitancia del vidrio pyrex tipo 1 y la curva roja corresponde al espectro de reflectancia para el aluminio pulido mecánicamente.

3.3 Sistema de circulación

Para llevar a cabo el proceso de destoxificación del agua contaminada, se puede operar el DICEF en forma de fluido estancado (lotes) o en forma de fluido circulante (recirculación del agua contaminada). Cada uno de estos modos de operación tiene ventajas y desventajas. El primero tiene la ventaja de no requerir equipo adicional para hacer la experimentación, sin embargo la solución no permanece homogénea ya que el catalizador se precipita después de cierto tiempo de haber iniciado el experimento. El segundo modo de operación requiere de equipo adicional, pero tiene la ventaja de que la solución contaminada y el catalizador permanecen homogéneos durante el experimento, lo cual permite una mejor actividad del catalizador. Otra ventaja de este último modo es que se facilita el muestreo en cualquier tiempo. En este trabajo se decidió utilizar el modo de recirculación por las ventajas que presenta.

El sistema de circulación del fluido está formado por un vaso de precipitado, una parrilla con agitación magnética para homogenizar la solución, una bomba peristáltica para mantener un flujo continuo a través del reactor, una válvula de muestreo y tubería de plástico. En la tabla 3.2 se presentan las características de estos componentes.

El sistema de circulación del fluido opera de la siguiente manera (ver figura 3.1): la mezcla que inicialmente se encuentra en el vaso de precipitado, se dirige hacia el DICEF por medio de una bomba peristáltica; al atravesar el reactor donde es concentrada la radiación, se lleva a cabo el proceso de degradación. A la salida del DICEF se tiene una válvula para la extracción de la muestra en los tiempos de exposición deseados. Después, la mezcla se regresa al vaso de precipitado que está sobre una parrilla con agitación magnética para evitar la precipitación del catalizador y obtener una mejor actividad de éste en la reacción. En base al proceso de recirculación continua cabe suponer que en todo punto del circuito la concentración del contaminante es la misma para cada instante de tiempo. De esta forma se cierra el circuito.

Tabla 3.2 Características de los componentes del sistema de circulación del fluido y del medidor de radiación solar.

<p>Circulación del fluido</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Placa con agitación magnética: • Tubería de plástico: • Bomba peristáltica Masterflex: 	<ul style="list-style-type: none"> → modelo No 53166 → de 1 cm de diámetro (especial para agua) → motor de 6-600 rpm, modelo No 7553-70 cabezal: modelo No 7024-20 controlador de velocidad
<p>Radiación solar</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Pirheliómetro: • Multímetro: 	<ul style="list-style-type: none"> → marca Eppley, $K= 17.08 \mu V/W/m^2$ → marca FLUKE modelo No 77

3.4 Características del DBSNa

Se ha seleccionado como contaminante a un surfactante aniónico del tipo dodecibenceno sulfonato de sodio (DBSNa), de acuerdo a los siguientes criterios. Las generalidades de los surfactantes se pueden encontrar en el apéndice A.

1. Debido a sus propiedades de limpieza (agente sintético con superficie activa que muestra la propiedad de atraer moléculas no polares -grasas- hacia el centro no polar de la micela) actualmente se usa como base para la elaboración de una gran variedad de productos. Por ejemplo, jabones de baño, cremas dentales, champúes, etc.
2. La ventaja que presenta este agente sintético con respecto al jabón (biodegradable) es que funciona con aguas duras (concentraciones

significativas de iones calcio y magnesio).

3. De acuerdo a los puntos 1 y 2 su empleo es elevado y, por consiguiente, la cantidad de estos surfactantes en efluentes industriales y en aguas cloacales es elevada.
4. La lenta biodegradación de este compuesto en pruebas de laboratorio para la degradación de estos surfactantes muestran que se requieren de un mínimo de quince días para una conversión significativa, debido a su elevado peso molecular y en otros casos por la cadena ramificada alquílica (poco biodegradable) que posee. Esto hace que la concentración de este compuesto aumente progresivamente en aguas residuales, así como también aparezca el efecto de espuma.
5. Aunque este compuesto no es tóxico a bajas concentraciones (toxicidad semejante a la del NaCO_3 y NaCl), debido a los puntos 3 y 4 se considera como un contaminante tóxico. En empresas privadas y gubernamentales se han iniciado estudios sobre posibles efectos como un nuevo factor en el medio ambiente y los riesgos que se tienen al ser ingeridos por humanos y animales.

La degradación del DBSNa se puede llevar a cabo naturalmente, siempre y cuando se encuentre expuesto a la luz solar. La diferencia entre el proceso natural y el propuesto radica en los tiempos en que el contaminante desaparece. En la forma natural el contaminante requiere de meses para su degradación. En el proceso propuesto, este tiempo se reduce a minutos.

En el método propuesto se utiliza el dióxido de titanio (TiO_2) como catalizador y el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) como un agente oxidante ambos con el objeto de acelerar la reacción fotocatalítica. En lo particular, el H_2O_2 es un portador importante de iones hidróxilos, los cuales atacan fuertemente a la molécula del contaminante.

3.5 Tiempos de exposición de la solución

En la figura 3.1 se debe observar que el tiempo de exposición del agua contaminada a la radiación solar no coincide con el tiempo real de experimentación; ya que el tiempo de exposición corresponde al tiempo de residencia del agua en el reactor. El reactor es el único lugar del circuito en el dispositivo donde se lleva a cabo el rompimiento de las moléculas tóxicas. En la tubería de plástico la radiación es absorbida o reflejada por el material y en el vaso de precipitado se cuida que la solución se encuentre en ausencia de luz solar directa.

Durante todas las prácticas experimentales se utilizó 1.5 litros de solución, con un flujo de 0.0377 l/seg a través del circuito (se calibró previamente la bomba, para diferentes potencias dirigidas desde el controlador de velocidad). A esta velocidad la mezcla (solución contaminada + catalizador + oxidante) se mantiene homogénea; y se logra recircular totalmente en 40 segundos (el volumen total de las tuberías mas el reactor es de 1.1 litros), mientras que el tiempo real de exposición en el reactor por vuelta es apenas de 21.5 segundos. Para lograr 10 minutos de exposición de la solución contaminada es necesario que el total del fluido circule 27 veces a través del circuito. Es decir, exponer la solución por 10 minutos a la radiación ultravioleta concentrada se convierte a un tiempo real de experimentación de 18.5 minutos ($0.663 \times 27 = 18$).

3.6 Metodología del proceso de degradación

Con el propósito de obtener una buena caracterización de la reacción fotocatalítica, se realizó un estudio paramétrico del proceso de degradación. Durante este proceso se analizó el efecto sobre la reacción que presenta la temperatura, la densidad fónica que incide sobre el reactor, la concentración del catalizador y la concentración del agente oxidante. De acuerdo a ello, los experimentos se clasificaron en los siguientes tipos:

- Tipo I.- Variación de la concentración del catalizador (TiO_2),
- Tipo II.- Variación de la concentración del oxidante (H_2O_2),
- Tipo III.- Determinación de los productos de la reacción,
- Tipo IV.- Efecto de la temperatura sobre la reacción (T),
- Tipo V.- Variación de la concentración de flujos radiativos (C_g).

En todas las corridas experimentales se utilizó agua con una concentración de 37 mg/l de DBSNa. Durante la exposición del agua contaminada a la radiación ultravioleta concentrada, se toman muestras de 5 mililitros a 10, 20, 30, 40, 45, 50 y 60 minutos de tiempo de exposición a la radiación UV, con la finalidad de conocer las concentraciones presentes del contaminante. Una vez realizado el proceso de degradación la determinación de la concentración de DBSNa, se realiza aplicando la técnica de análisis de azul de metileno. Esta técnica depende de la formación de una sal colorida cuando reacciona el azul de metileno con los surfactantes, la sal es soluble en cloroformo y la intensidad del color es proporcional a su concentración. La intensidad se mide en un espectrofotómetro. Esta técnica se puede consultar en el apéndice B.

Los experimentos del Tipo I y II tienen como meta obtener las concentraciones óptimas del catalizador (TiO_2) y del agente oxidante (H_2O_2), respectivamente. Es decir encontrar las concentraciones óptimas de ambos que provoquen el rompimiento total del DBSNa.

En los experimentos del Tipo I, se fija la concentración del oxidante a 3000 ppm¹ y se varía la concentración del dióxido de titanio desde 0.0 hasta 2.0 % en peso, a intervalos variables de 0.05 y 1% dependiendo de la cercanía al punto óptimo. Con estos experimentos se encuentra la concentración de TiO_2 que provoca un decaimiento más acelerado en el tiempo de la concentración del DBSNa. Con el valor óptimo de concentración de titania se procede a realizar los experimentos del Tipo II. En éstos se varían las concentraciones de H_2O_2

¹ La concentración de 3,000 ppm de H_2O_2 se toma como base por el antecedente que se tiene de Román en [7,8] al realizar las primeras pruebas operación del DICEF. Aunque la operación fue por lotes, se considera como una buena referencia para localizar la concentración óptima en el proceso "continuo".

en el rango de 0.0 hasta 20,000 ppm, a intervalos variables 1,000 ppm y se fija la concentración del catalizador.

Se realizaron los experimentos del Tipo III, con el objeto de presentar un modelo teórico del mecanismo de degradación se demostró y cuantificó la formación del CO_2 y del HNaSO_4 como productos de la reacción de degradación del DBSNa.

El CO_2 fue determinado por el método de Pettenkofer modificado por Hesse [23]. En este método un cierto volumen de aire se absorbe en una cantidad conocida de solución valorada de hidróxido de bario, en exceso, con respecto al dióxido de carbono presente; el exceso de hidróxido se determina por titulación con ácido clorhídrico valorado, empleando como indicador fenolftaleína. En el apéndice B se puede consultar este método de determinación.

La cuantificación del HNaSO_4 se realizó mediante mediciones de pH. Se realizó una curva de calibración de pH contra concentración de bisulfato de sodio, para concentraciones esperadas durante el proceso de degradación. Con esta curva y con los resultados experimentales de pH de la solución a diferentes tiempos de exposición a la radiación solar, fue posible conocer la formación de HNaSO_4 en el tiempo.

El Tipo IV, es el conjunto de experimentos que definen el efecto de la temperatura sobre la reacción. Aquí también se añaden las concentraciones óptimas de H_2O_2 y TiO_2 al agua contaminada. En esta fase, el experimento transcurre casi en la misma forma que ya se explicó, la única variación es que en este Tipo la solución se calienta y se mantiene la temperatura constante a un valor previamente fijado con la ayuda de la placa de agitación que cuenta con un control de temperatura. El rango de temperatura a la cual se llevaron a cabo las prácticas fue de 30 hasta 75 C, con intervalos de 7 C.

En los experimentos del Tipo V se modifica el área de concentración y con ésta la concentración geométrica del concentrador. La concentración geométrica (C_g) corresponde al número de veces que un concentrador puede aumentar la intensidad solar sobre un área determinada. Todos los

experimentos se lograron con el concentrador del DICEF. El rango de variación fue de 1 sol hasta 41 soles. La forma en que se varió la C_g fue al disminuir el área de apertura del concentrador cubriendo con una cartulina negra la superficie del concentrador como se muestra en la figura 3.6. Un ejemplo: para $C_g = 1$ sol, se cubrió totalmente el concentrador, de tal manera que nada más la radiación directa del sol lograra incidir sobre el reactor. En la tabla 3.3 se presentan las relaciones entre el área y la concentración geométrica del DICEF. En esta clase de experimentos se adoptan las concentraciones óptimas encontradas en las experiencias de los Tipos I y II.

Tabla 3.3 Relaciones entre la concentración geométrica en el DICEF y el área de concentración.

Concentración geométrica (soles)	Área de concentración (m^2)
1	0.000
5	0.308
10	0.618
15	0.776
20	1.044
25	1.289
30	1.581
35	1.690
40	1.810

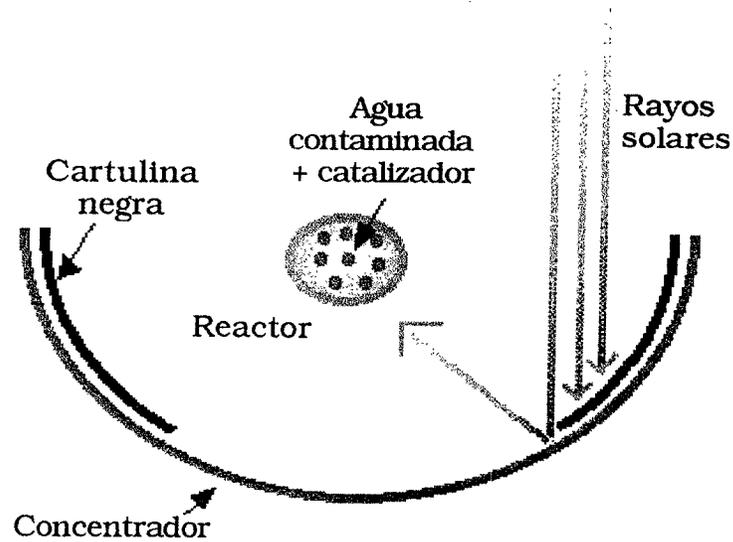


Figura 3.6 Esquema que ejemplifica la disminución de la concentración geométrica del DICEF, al disminuir el área de captación de la radiación.

4. Resultados

En este capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos durante la degradación fotocatalítica del DBSNa, así como también su discusión.

4.1 Condiciones de operación del proceso de degradación

En la figura 4.1 se presentan varias curvas con el propósito de optimizar las condiciones de degradación del DBSNa en función del tiempo de exposición a la radiación solar. Para todos los experimentos la concentración inicial de DBSNa en el agua fue de 37 mg/l.

La curva (a) de la figura 4.1, esquematiza el proceso de degradación al operar el DICEF en obscuridad, para una solución acuosa de DBSNa con concentraciones de catalizador (TiO_2) y agente oxidante (H_2O_2) de 0.2 % en peso y 3000 ppm, respectivamente. En esta curva se puede apreciar que la degradación del contaminante fue casi nula (< 5%) después de 60 minutos de exposición. En consecuencia se demuestra que para que se efectúe el proceso de degradación, es necesario que la mezcla contaminada esté en presencia de luz, y de esta manera se lleve a cabo el proceso fotocatalítico (ver capítulo 2).

La curva (b) en la figura 4.1, presenta la degradación del surfactante a una concentración de H_2O_2 de 3000 ppm, en ausencia de catalizador. Se observa que la razón de cambio de la concentración del surfactante es pequeña y después de 60 minutos de exposición a la radiación, el contenido del DBSNa en el agua disminuye sólo en un 12%. Si este proceso continuara en el tiempo, se calcula que después de 8 horas de exposición se podría obtener una degradación total del DBSNa, aunque también podría ocurrir una saturación y la conversión se detendría. Por lo tanto se concluye que el agente oxidante y la radiación UV no son suficientes para llevar a cabo la degradación en forma eficaz.

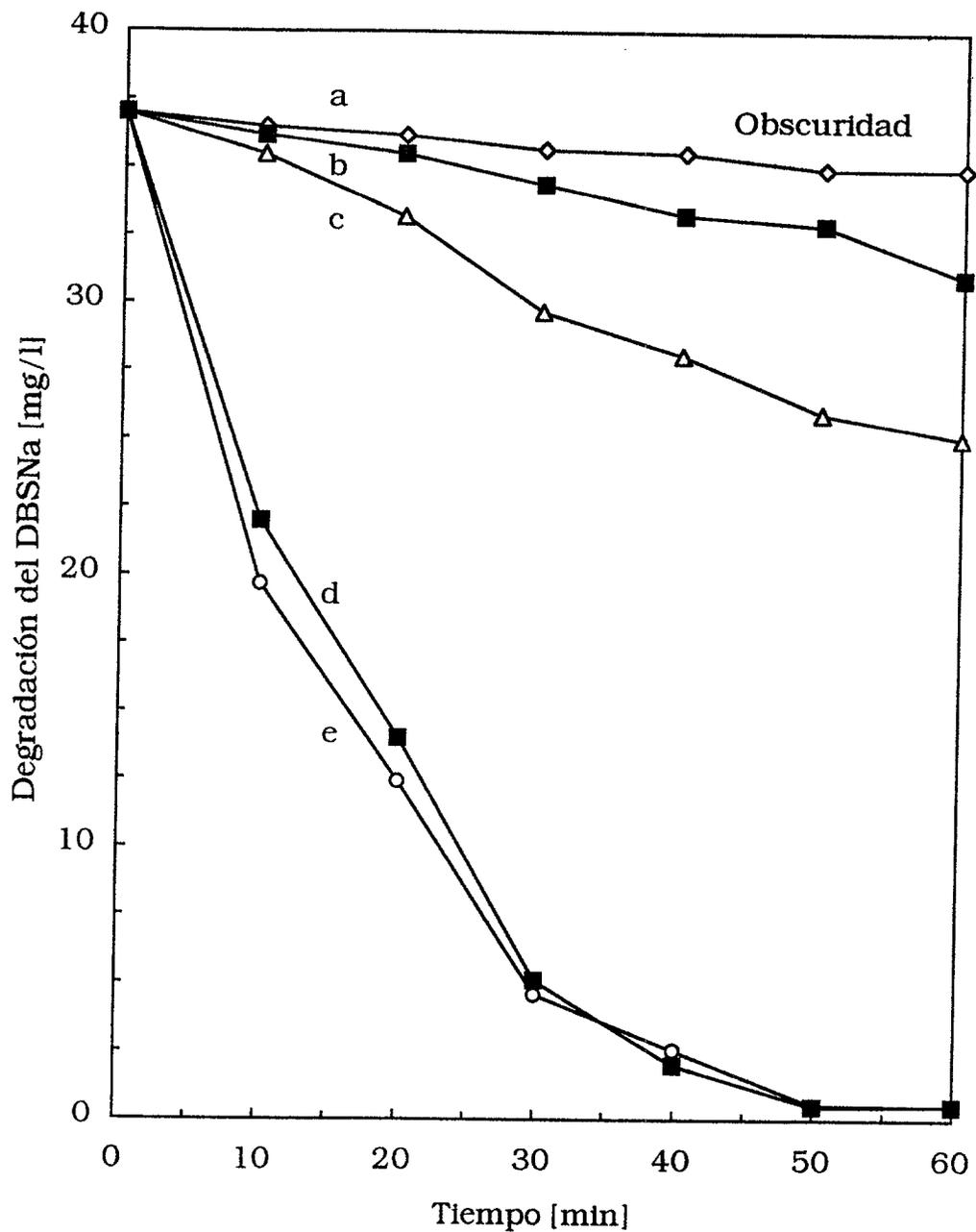


Figura 4.1 Degradación del DBSNa para a) ausencia de luz, 3000 ppm H_2O_2 y 0.2% en peso de TiO_2 , b) luz y 3000 ppm H_2O_2 , c) luz y 0.2% en peso TiO_2 , d) y e) luz, 3000 ppm H_2O_2 y 0.2% en peso de TiO_2 .

En la figura 4.1, la curva (c) representa el proceso de degradación del DBSNa a una concentración de TiO_2 de 0.2% en peso y ausencia de H_2O_2 (agente oxidante). Se observa que el decaimiento en la concentración del surfactante en el tiempo es lenta y después de 60 minutos de exposición, ésta se reduce sólo en un 30%. Al comparar las curvas (b) y (c), se encuentra que después de 60 minutos de exposición el efecto del catalizador en la reacción química fue incrementar la razón de degradación del DBSNa en 2.5 veces más que en presencia del agente oxidante. Es decir, la producción de $\text{OH}\cdot$ es más eficaz mediante la reacción de la ecuación 2.15, oxidación heterogénea.

Finalmente las curvas (d) y (e) de la figura 4.1 presentan la reproducibilidad del proceso de degradación del DBSNa bajo las mismas condiciones de operación. La concentración inicial de DBSNa en el agua fue de 37 mg/L, se utilizaron 3000 ppm de H_2O_2 y 0.2 % en peso de TiO_2 . La radiación directa promedio en el período de experimentación fue de 912 y 959 W/m^2 para las curvas (d) y (e) respectivamente. Es fácil percibir la concordancia entre ambas curvas; en 30 minutos de exposición a la radiación se degradó en promedio 86% y a los 60 minutos el contaminante desapareció casi al 100%.

4.2 Modo de operación continua y por lotes del DICEF

En la figura 4.2 se presentan dos curvas de degradación del surfactante aniónico, DBSNa. En ambos experimentos se trabaja con una solución acuosa de 33 mg/l de DBSNa, a una concentración de oxidante (H_2O_2) de 1000 ppm y una concentración de catalizador (TiO_2) de 0.2 % en peso.

La curva (a) mostrada en la figura 4.2 se obtuvo al emplear el dispositivo experimental presentado en la sección 3.1 (modo de operación continua). El decaimiento cercanamente exponencial en el tiempo que se logró, corresponde al comportamiento típico en la degradación de esta clase de surfactantes [11] y sugiere una reacción química de primer orden. En esta curva se puede observar que la concentración del contaminante disminuyó en un 92% en un período de 30 minutos de exposición a la radiación UV y desaparece totalmente en un lapso de 70 minutos de exposición.

Con el propósito de comparar los resultados antes presentados, fue reproducida la curva de degradación fotocatalítica (figura 4.2 b) obtenida por Román [9]. El arreglo experimental de Román solo contó con el DICEF, esto es, no utilizó un sistema de circulación de la solución. La operación de esas pruebas fueron por lotes (batch), es decir para cada período de exposición a la luz UV en el que se deseaba determinar la concentración del contaminante en el agua, la mezcla contaminada (agua con DBSNa + catalizador + oxidante) permanecía confinada dentro del reactor. En esta curva se puede observar que en los primeros 30 minutos de exposición a la radiación UV, la concentración del DBSNa se redujo de 33 a 5 mg/l, equivalente a decir que desapareció un 84%. En un período de 120 minutos, todavía se observa que la degradación del DBSNa no es completa (97%). Análogamente al caso anterior se observa en esta curva un decaimiento de la concentración del DBSNa tipo exponencial. En resumen, en el modo de operación continua se incrementa la razón de degradación y se disminuye el tiempo de operación.

De la figura 4.2 se debe observar que se consigue una degradación más acelerada para el caso en que la mezcla se mantiene en circulación. Las diferencias obtenidas se deben en buena medida a que en la operación por lotes, el catalizador tiende a aglomerarse y precipitarse, disminuyendo la superficie activa. Por otro lado, en el vaso de precipitado la mezcla se mantiene bien oxigenada, de tal forma que se producen una mayor cantidad de los agentes oxidantes que provocan el rompimiento de la molécula orgánica.

Otra de las ventajas que presenta el actual dispositivo con sistema de circulación es la facilidad del muestreo. Para obtener la curva de degradación en operación por lotes (figura 4.2 b) se realizan tantos experimentos como puntos tiene la curva, mientras que para encontrar todos los valores en el modo de operación continua sólo se realizó un experimento, obteniendo de esta manera un ahorro total de 3 horas en tiempo de operación.

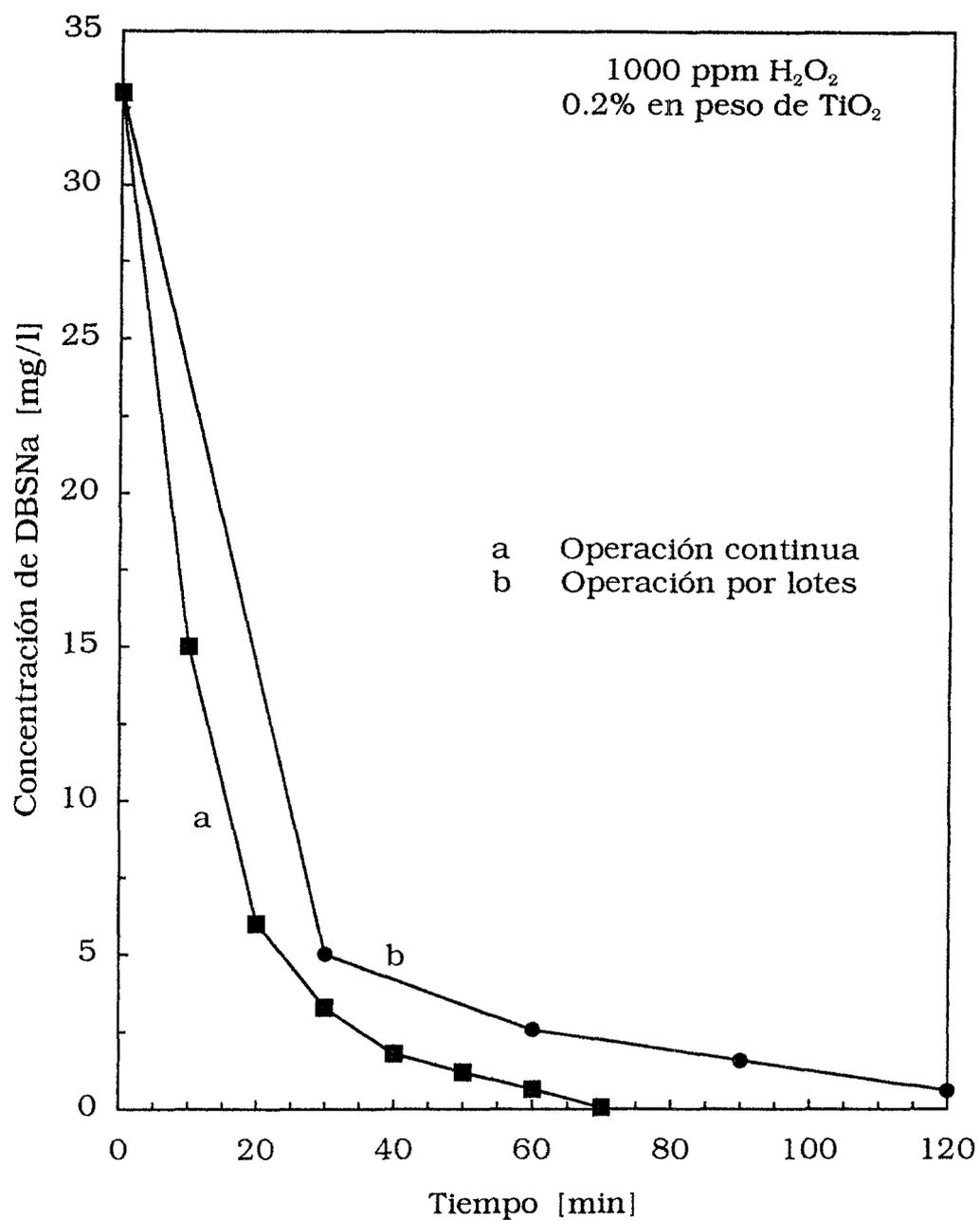


Figura 4.2 Comparación de curvas de degradación al utilizar el DICEF y el que utilizó Román [8,9].

4.3 Dependencia de la reacción con la concentración del catalizador y del agente oxidante

Las concentraciones óptimas del catalizador y del agente oxidante buscadas se refieren a las concentraciones que propician una mayor velocidad de la reacción, es decir, una mayor disminución en la concentración del DBSNa en el menor intervalo de tiempo posible.

Una cantidad de catalizador relativamente pequeña puede causar la conversión de una gran cantidad de reactante. Por ejemplo, Glasstone [24] señala que los iones cúpricos a una concentración de 10^{-9} mol/l, aumentan en forma apreciable la velocidad de oxidación del sulfuro de sodio con oxígeno. Sin embargo, la idea de que una pequeña cantidad de catalizador puede causar un alto grado de reacción, no significa que la concentración del catalizador no sea importante. En la reacción de descomposición del hidrógeno con el platino como catalizador se ha encontrado que la velocidad es directamente proporcional a la superficie del platino [25].

Para encontrar la concentración de catalizador que minimiza el tiempo de degradación del contaminante, en la figura 4.3 se reproduce el resultado de 12 experimentos, en los cuales se trabajó con una solución acuosa de 37 mg/l de DBSNa y se varió la concentración de la titanía desde 0 hasta 1.3 % en peso. De acuerdo a los resultados de la figura 4.1 se necesita un agente oxidante que favorezca la reacción catalítica, por lo tanto se añadió una concentración de 3,000 ppm de peróxido, H_2O_2 , a la solución. El por ciento degradado de DBSNa se calculó por medio de la siguiente expresión:

$$\text{Degradación } [\%] = \left(\frac{[\text{DBSNa}]_0 - [\text{DBSNa}]_t}{[\text{DBSNa}]_0} \right) \times 100, \quad (4.1)$$

donde $[\text{DBSNa}]_0$ es la concentración inicial y $[\text{DBSNa}]_t$ es la concentración al tiempo de exposición t . La concentración de $[\text{DBSNa}]_t$ se determinó para 10, 20, 30, 40, 50 y 60 minutos de exposición.

En la figura 4.3 (a), se debe observar que en 10 minutos de exposición se presenta un incremento acelerado en la degradación del DBSNa con el aumento

en la concentración del TiO_2 desde 0 % en peso hasta 0.2 % en peso, con una degradación máxima observada del 46%. Arriba de 0.2 % en peso, ocurre un decremento pronunciado y paulatino en la degradación del DBSNa y en 1.3 % en peso la degradación disminuye hasta un 0%. Un comportamiento similar a la curva (a), se presentó en las curvas 4.3 (b-f), correspondientes a tiempos de exposición más altos. En la concentración de 0.2% en peso de titanio (óptimo), las degradaciones máximas en 20, 30, 40, 50 y 60 minutos de exposición (curvas 4.3 (b-f)) fueron 67, 87, 93,96 y 99.5 %, respectivamente. Desde 0.2 hasta 1.3 % en peso de titania, la degradación decae desde su máximo hasta un valor de nula degradación (0%) para todas las curvas. La degradación del DBSNa fue casi total (99.5%) después de 60 minutos de exposición a 0.2% en peso de titania.

Es probable que de 0 a 0.2% en peso de TiO_2 , todas las superficies activas de catalizador sean capaces de producir los radicales $\text{OH}\cdot$ suficientes para que se efectúe el proceso redox, y para concentraciones mayores se presente un exceso de estos radicales de tal manera que exista competencia entre ellos y se aniquilen entre sí.

Como es lógico, a medida que aumenta el tiempo de exposición la degradación aumenta. A simple vista se observa en la figura 4.3, que la degradación neta del contaminante orgánico es diferente para todos los intervalos de 10 minutos de exposición. En los primeros 10 minutos de exposición (curva 4.3 (a)), el DBSNa se degrada más que en cualquiera de los otros intervalos, en los segundos 10 minutos de exposición (curva 4.3 (b)), la degradación del contaminante es mayor que en los siguientes intervalos y así sucesivamente. Por ejemplo, para el experimento en el que se utilizó una concentración de 0.2% en peso de titania se encontró que para 10, 20, 30, 40, 50 y 60 minutos de exposición, la degradación neta del contaminante fue de 46, 21,18, 8, 6 y 2 %, respectivamente. Esto se debe a que en la mayoría de las reacciones químicas disminuye la rapidez de la reacción si se disminuye uno o más de los reactivos.

Una vez encontrado la concentración óptima del catalizador (0.2 % en peso de titania) se procedió a realizar los experimentos del Tipo II (ver sección 3.6),

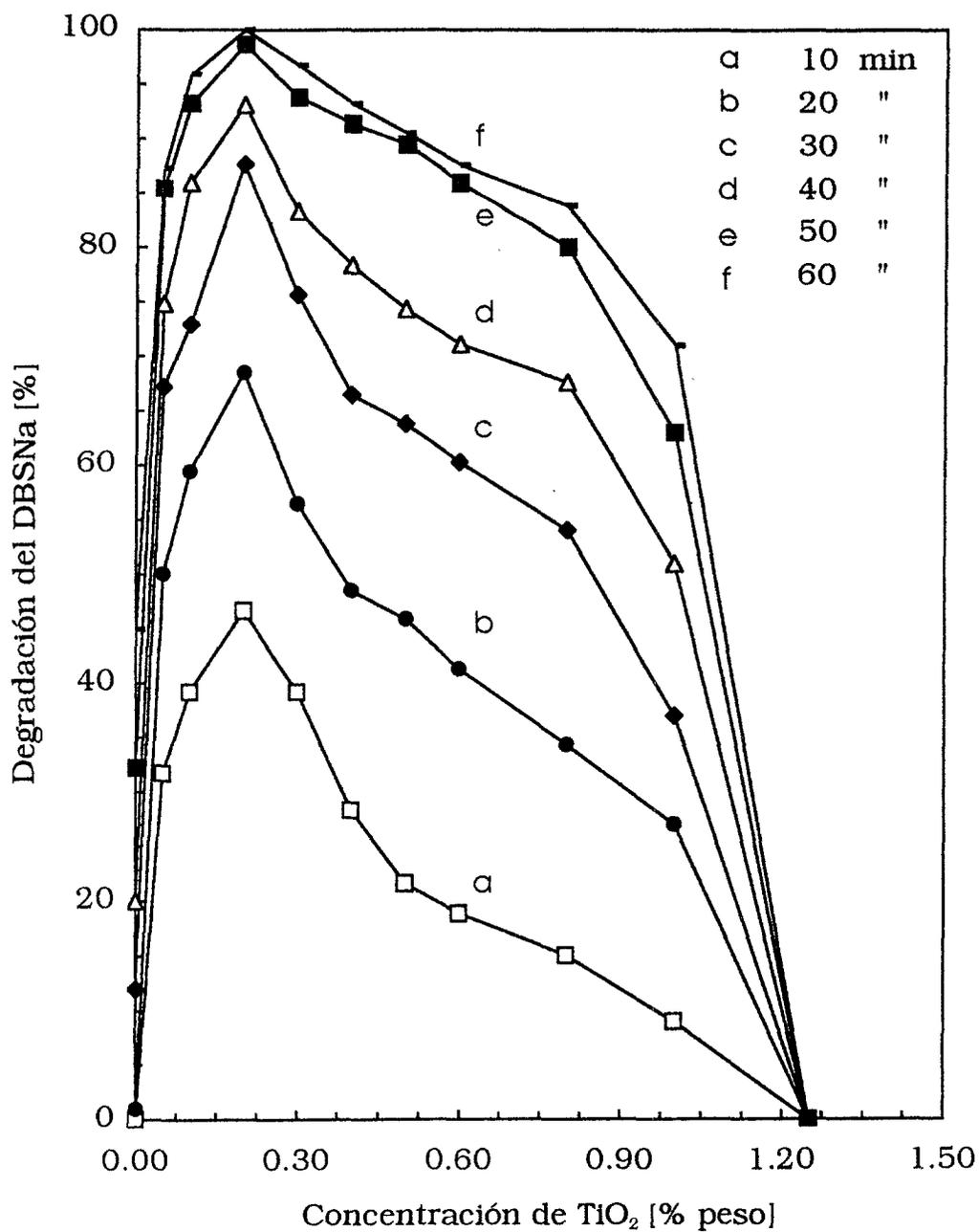


Figura 4.3 Degradación del DBSNa en función de la concentración de la titanía, utilizando 3,000 ppm de peróxido de hidrógeno.

para determinar la concentración óptima del oxidante que provoca la descomposición del contaminante en el agua de un modo más acelerado.

En la figura 4.4, se presenta el resultado de 15 experimentos de degradación, en los cuales se trabajó con una solución acuosa de 37 mg/l de DBSNa, 0.2 % en peso de titania (concentración óptima) y se varió la concentración del peróxido de hidrógeno desde 0 hasta 20,000 ppm.

Las curvas (a-f) de la figura 4.4, corresponden a la degradación del DBSNa en función de la concentración del H_2O_2 , para 10, 20, 30, 40, 50 y 60 minutos de exposición, respectivamente. Al aumentar el tiempo de exposición la degradación aumenta. La degradación neta del contaminante orgánico es diferente para todos los intervalos de 10 minutos de exposición a la luz concentrada. Para una concentración de 0.2 % en peso de TiO_2 se encontró que para 10, 20, 30, 40, 50 y 60 minutos de exposición, la degradación neta del contaminante fue de 47, 21, 19, 6, 5 y 2 % respectivamente, y las cuales suman el 100 %.

En la figura 4.4 (a), se observa que durante los primeros 10 minutos de exposición, se presenta un crecimiento acelerado en la degradación del DBSNa con el aumento en la concentración del H_2O_2 desde 0 hasta alrededor de 3,000 ppm, con una degradación máxima observada del 46%. Arriba de 3,000 ppm, ocurre un decremento paulatino en la degradación del DBSNa y en 17,000 ppm disminuye hasta un 0%. Un comportamiento similar a la curva 4.4 (a), se presentó en las curvas 4.4 (b-f) correspondientes a tiempos de exposición más altos. A la concentración de 3,000 ppm de peróxido, las degradaciones máximas después de 20, 30, 40, 50 y 60 minutos de exposición (curvas 4.4 (b-f)) fueron 67, 86, 93, 97 y 99.5 %, respectivamente. Desde 3,000 hasta 20,000 ppm de oxidante, la degradación decae desde su máximo hasta un valor de nula degradación (0%) para todos los tiempos de exposición.

La concentración óptima del agente oxidante es fácil de observar en la figura 4.4, ya que en todas las curvas (a-f) se presenta un máximo de degradación a la misma concentración, 3,000 ppm de H_2O_2 .

El rápido incremento en la degradación en las curvas 4.4 (a-f) se puede

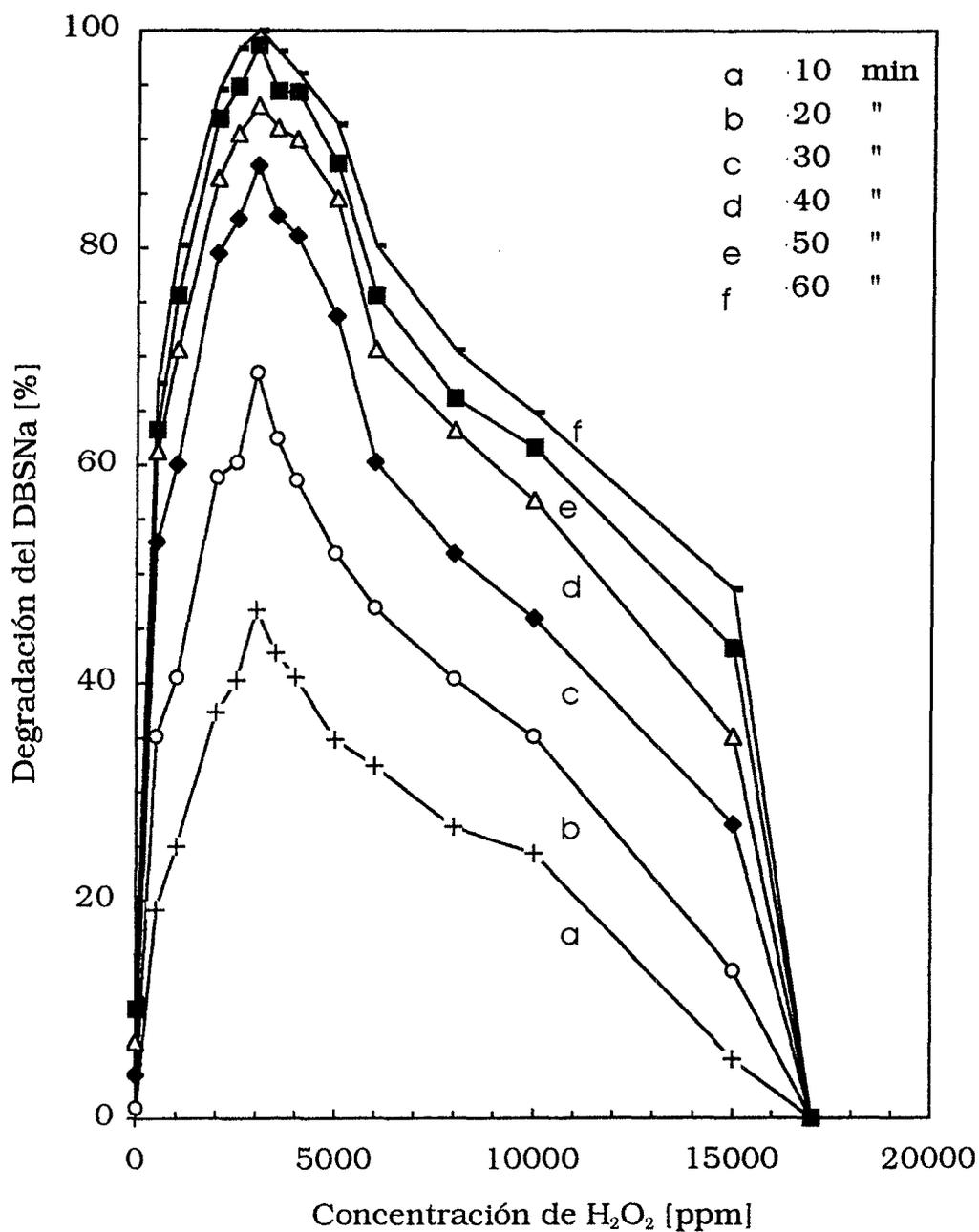


Figura 4.4 Degradación del DBSNa en función de la concentración del peróxido de hidrógeno, utilizando 0.2% de titanía.

deber a que los OH^\cdot generados en la solución acuosa [24] no son suficientes y es necesario agregarlos de otra forma. De esta manera con un incremento de 0 a 3,000 ppm, todas las moléculas de H_2O_2 , pueden ser aceptadas para verificar la oxidación y reducción en la superficie del catalizador y así producir los radicales OH^\cdot (agentes oxidantes poderosos) necesarios para romper la molécula orgánica. Y en el rango de concentraciones de 3,000 a 20,000 ppm no hay mas sitios de adsorción para iones oxídricos (HO^\cdot) sobre la superficie del catalizador y las moléculas de peróxido compiten para llevar a cabo esas reacciones redox y por el exceso de ellas se pueden producir compuestos estables que desvían la reacción.

4.4 Actividad catalítica

Como se explicó en el capítulo 2, la actividad corresponde a la degradación máxima que se puede alcanzar en un tiempo de reacción lo suficientemente grande y se puede escribir como:

$$\text{Actividad } [\%] = \left(\frac{[\text{DBSNa}]_0 - [\text{DBSNa}]_\infty}{[\text{DBSNa}]_0} \right) \times 100, \quad (4.2)$$

donde $[\text{DBSNa}]_\infty$ indica que la concentración corresponde a un tiempo muy grande de exposición.

Para los fines de la caracterización de la reacción, fue suficiente exponer la solución contaminada a la radiación sólo por 60 minutos. En la figura 4.5 se presenta la actividad catalítica de la reacción a 60 minutos de exposición en función de la concentración de peróxido de hidrógeno (H_2O_2), curva (a), y del dióxido de titanio (TiO_2), curva (b), simultáneamente.

La figura 4.5 (a), corresponde a la actividad del DBSNa al variar la concentración de TiO_2 desde 0 hasta 2% en peso (escala superior) y la figura 4.5 (b), representa la actividad al cambiar la concentración del H_2O_2 desde 0

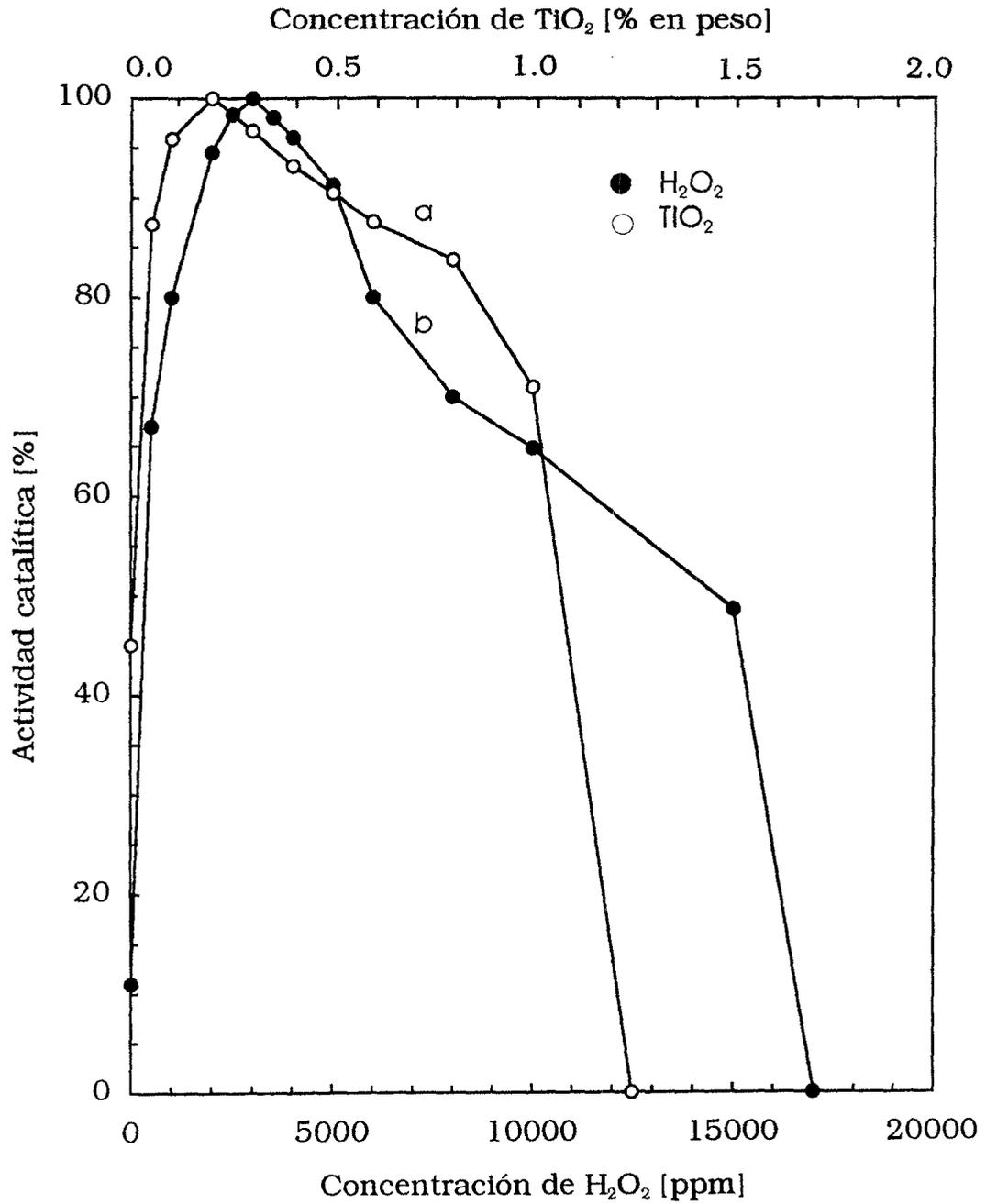


Figura 4.5 Actividad catalítica de la reacción a los 60 minutos de exposición a la radiación UV en función de: (a) concentración del H_2O_2 y (b) concentración del TiO_2 .

hasta 20,000 ppm (escala inferior).

Es importante notar que ambas curvas siguen patrones de comportamiento parecidos. Las dos incrementan muy rápido su intensidad hasta los máximos localizadas en 3,000 ppm de H_2O_2 y 0.2 % en peso de TiO_2 , y después caen paulatinamente hasta un valor cero (en 1.3 % en peso para el TiO_2 y 17,000 ppm de H_2O_2). Los máximos en la actividad catalítica ocurren a las concentraciones en las cuales la degradación del contaminante es total (100%).

4.5 Velocidad de reacción

Como se observó en las secciones 4.1 y 4.2, el decaimiento en la concentración del DBSNa es cercanamente exponencial, para un proceso cercanamente isotérmico. Para comprobar esta aseveración se llevo a cabo un ajuste de curvas del tipo exponencial a la curva de degradación de la figura 4.6. Para el cálculo se utilizaron los datos del experimento a 0.2% de TiO_2 y 3,000 ppm de H_2O_2 a una temperatura de 25 C. En la figura 4.6 se muestra como varía la concentración del DBSNa con el tiempo. En ella observamos como la línea continua, cuya ecuación es $[\text{DBSNa}]_t = 93.479 \exp(-0.761 t)$, ajusta muy bien a los datos del experimento. En base a este resultado podemos decir que aunque contamos con una reacción heterogénea (catalizador en fase sólida y reactantes en fase líquida), dicha reacción resulta ser de primer orden, en analogía con las reacciones homogéneas de primer orden. Esto puede explicarse como sigue [25, 26, 27]: durante el experimento se trabaja a temperatura ambiente (25 C), es decir el proceso es cercanamente isotérmico. Bajo estas condiciones la velocidad de la reacción es proporcional al grado de recubrimiento θ del reactante sobre la superficie de TiO_2 . Si θ esta determinado por la isoterma de adsorción de Langmuir (ver apéndice D) encontramos que la velocidad de reacción es:

$$-\frac{dP}{dt} = k\theta = \frac{kbP}{1+bP}, \quad (4.3)$$

donde:

$$b = \frac{\alpha}{k\sqrt{2\pi mkT}} \exp\left\{-\frac{\Delta H_a}{kT}\right\}$$

ya que tenemos una reacción catalizada, el grado de adsorción de reactantes es ligero (no fuerte) lo cual indica que el término $bP \ll 1$. Por lo tanto:

$$-\frac{dP}{dt} = kbP \quad (4.4)$$

que nos representa una reacción heterogénea de primer orden. Si además se considera que la presión es constante y cercanamente a la atmosférica, entonces la velocidad de reacción depende solamente de la concentración del reactante [DBSNa], por lo tanto la expresión de la velocidad de la reacción puede escribirse como:

$$-\frac{d[\text{DBSNa}]}{dt} = k_1[\text{DBSNa}], \quad (4.5)$$

la forma integrada de la ecuación (4.5), esta dada por:

$$kt = -\ln \frac{[\text{DBSNa}]_t}{[\text{DBSNa}]_0} \quad (4.6)$$

La ecuación. (4.6) se puede rearrreglar para obtener la ecuación de una línea recta:

$$\ln[\text{DBSNa}]_t = -k t + \ln[\text{DBSNa}]_0 \quad (4.7)$$

En la figura 4.7 se muestra la gráfica del logaritmo natural de la concentración en función del tiempo, la cual es una línea recta, siendo la constante de velocidad para esta reacción es de 0.7613 min^{-1} .

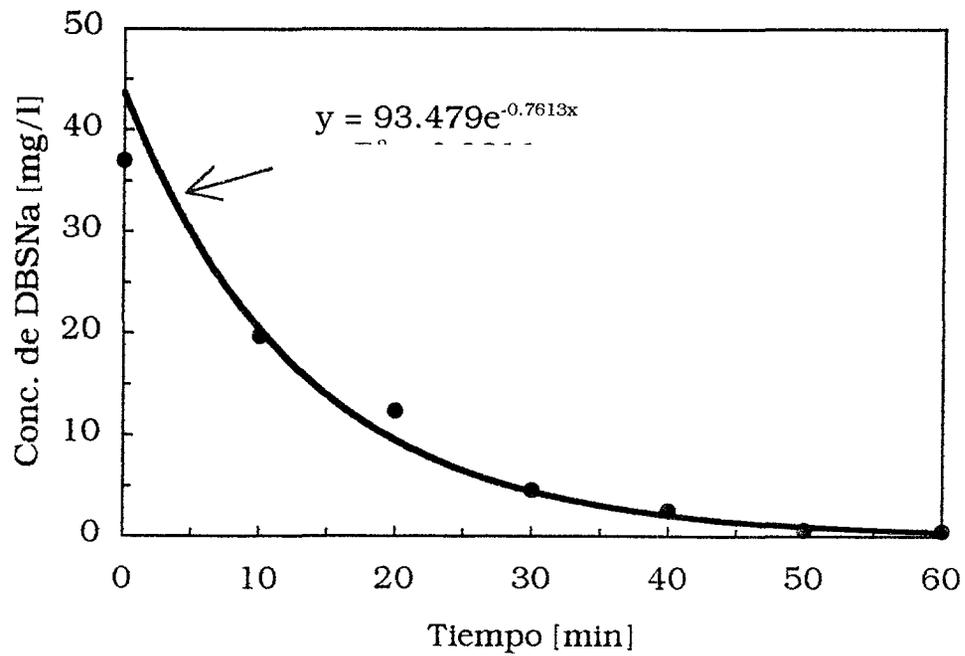


Figura 4.6 Variación de la concentración del DBSNa con el tiempo.

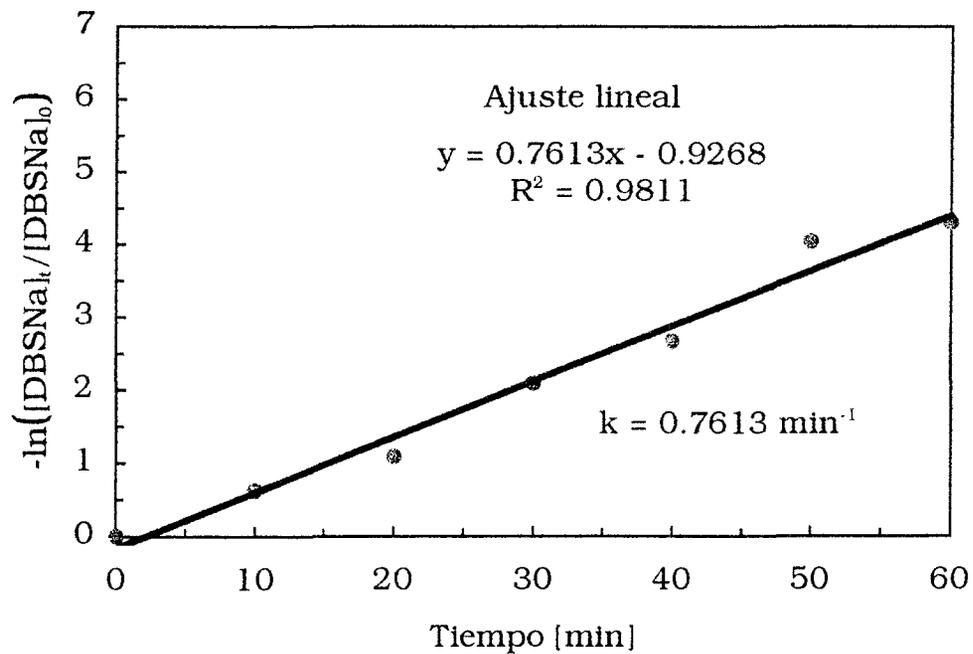


Figura 4.7 Gráfica del logaritmo natural de la concentración del DBSNa como función del tiempo.

4.6 Determinación de los productos de la reacción

Cuando se observa detenidamente la estructura molecular del surfactante DBSNa ($C_{18}H_{29}SO_3Na$) se da uno cuenta que existe una larga cadena molecular de 9 enlaces H-C-H, que están ligados entre sí por enlaces C-C, un enlace C-C que liga al anillo del benceno y esta a su vez liga al sulfonato de sodio $[SO_3Na]^+$, es decir todos los iones están envueltos por una carga positiva, H^+ y $[SO_3Na]^+$.

Al degradarse la molécula del DBSNa, las cargas negativas del carbono y las positivas de H^+ y $[SO_3Na]^+$ deben distribuirse y formar enlaces con otros radicales.

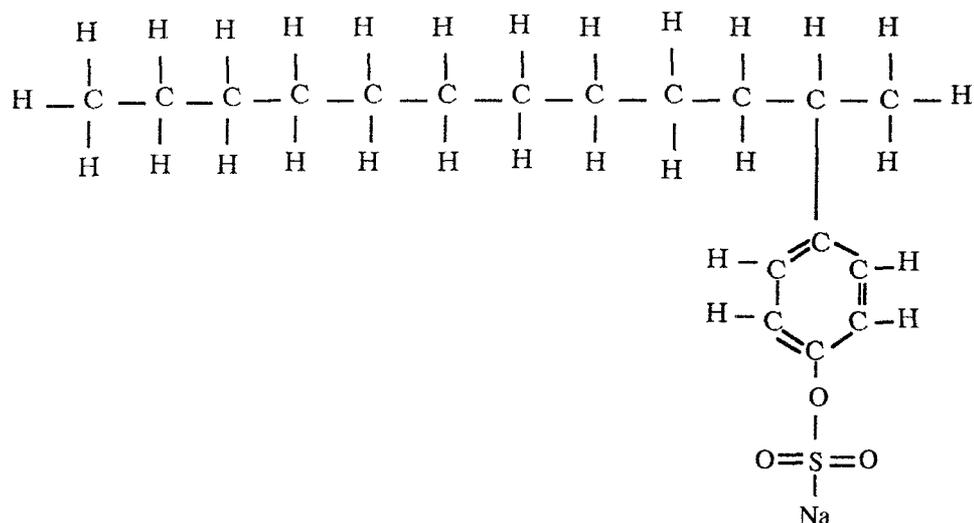


Figura 4.4 Molécula del DBSNa.

En particular el ion $[SO_3Na]^+$, puede reaccionar con un ion oxídrico (OH^-) para formar el ácido $HNaSO_4$. Esto tornaría parcialmente la solución acuosa del DBSNa en función del tiempo en una solución más ácida y el pH correspondiente tendría que disminuir. Se observa que para cada molécula de DBSNa se debe producir una molécula de $HNaSO_4$. Con este indicio sería

posible calcular la concentración del ácido de bisulfato de sodio.

Siguiendo esta idea, en la figura 4.8 se muestra el pH de la solución durante el proceso de degradación en función del tiempo de exposición para dos experimentos a las mismas condiciones de concentración de DBSNa, TiO_2 y H_2O_2 que son, 37 mg/l, 0.2% en peso y 3,000 ppm, respectivamente. El comportamiento es el mismo para las dos curvas y con ello se demuestra la reproducibilidad del experimento. Se observa una caída exponencial. La disminución del pH (valor promedio) en la solución va desde 5.7 hasta 3.6 después de 60 minutos de exposición. Las curvas representan la trayectoria de formación del bisulfato de sodio, (ácido HNaSO_4), en la reacción.

Dado que una mol de DBSNa que reacciona produce una mol de HNaSO_4 , para todos los experimentos en los que se determina la concentración degradada de DBSNa en mg/l, se puede determinar la concentración de HNaSO_4 mediante el cálculo siguiente:

1 mol de DBSNa \rightarrow 1 mol de HNaSO_4

en 37 mg/l de DBSNa se tienen 1.0618×10^{-4} moles de DBSNa, por lo tanto:

1.0618×10^{-4} moles de DBSNa \rightarrow 1.0618×10^{-4} moles de HNaSO_4

y esta cantidad de moles de bisulfato de sodio es equivalente a una masa de:

masa de HNaSO_4 = (número de moles x peso molecular) de HNaSO_4

masa de HNaSO_4 = 1.0618×10^{-4} moles de HNaSO_4 x 120.05 gr/mol

masa de HNaSO_4 = 12.7 mg/l

Esto significa que para el tiempo t de exposición en el proceso de degradación es posible determinar la concentración del surfactante, $[\text{DBSNa}]_t$, la concentración del ácido bisulfato de sodio $[\text{HSO}_4\text{Na}]$ producido y el pH de la solución, pH^{sol} . Siguiendo esta idea, si se prepara una serie de soluciones

sintéticas de HNaSO_4 a las mismas concentraciones que las del ácido bisulfato de sodio producido durante el proceso al tiempo t y se midiera su pH, $\text{pH}^{\text{ sint}}$, entonces si dicha hipótesis fuera cierta, los valores de $\text{pH}^{\text{ sol}}$ y $\text{pH}^{\text{ sint}}$ deberían ser muy parecidos a cualquier tiempo t .

La curva (a) de la figura 4.9 representa la variación del $\text{pH}^{\text{ sol}}$ en función de la concentración calculada del HNaSO_4 en el tiempo. Con la concentración del surfactante se determinó la concentración del bisulfato de sodio en la mezcla para los tiempos correspondientes de medición. La formación del bisulfato de sodio fue de 54, 77, 90, 98, 99 y 100% de la cantidad esperada, para 10, 20, 30, 40 50 y 60 minutos de exposición. Se observa que el pH de la solución decrece de manera cercanamente exponencial desde su valor inicial de 5.9 hasta 3.6 después de 60 minutos de exposición.

La curva (b) de la figura 4.9 corresponde al comportamiento del $\text{pH}^{\text{ sint}}$ de las soluciones preparadas sintéticamente en función de la concentración de la concentración del bisulfato de sodio, $[\text{HSO}_4\text{Na}]$. El pH de 5.9 ubicado en la concentración cero de HSO_4Na , corresponde a una solución con una concentración de 37 mg/l de DBSNa.

Nuevamente como en la curva (a) se observa una disminución tipo exponencial del $\text{pH}^{\text{ sint}}$ de 5.9 a 3.6 con incremento en la concentración de HNaSO_4 . De la figura 4.9 se observa que ambas curvas concuerdan de manera excelente y con ello se demuestra de manera cuantitativa la producción de bisulfato de sodio durante el proceso de degradación. Es decir la degradación de una solución acuosa de 37 mg/l de DBSNa nos produce 12.7 mg/l de HNaSO_4 y baja el pH de la solución de 5.9 a 3.6.

En la figura 4.10 (a) se presenta la degradación del DBSNa y en la figura 4.10 (b) la formación de HNaSO_4 , en función del tiempo de exposición, para un experimento donde la concentración inicial del contaminante fue de 37 mg/L y, se utilizaron las condiciones óptimas del catalizador y del oxidante, 0.2% en peso de TiO_2 y 3,000 ppm de H_2O_2 , respectivamente.

De la curva 4.10 (a) correspondiente a la degradación del surfactante se observa que a 30 minutos de exposición a la radiación se obtiene un

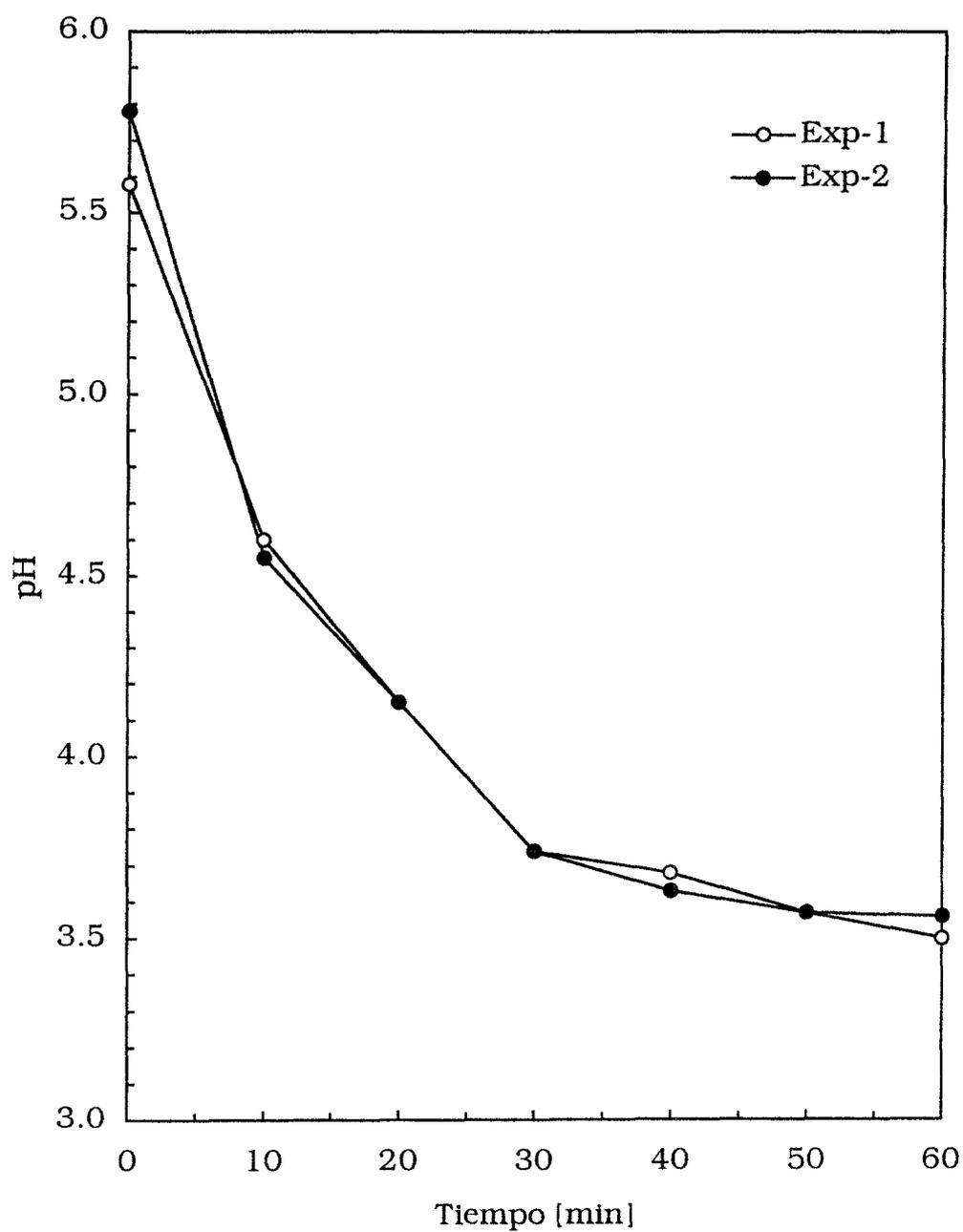


Figura 4.9 pH de la solución contaminada en función del tiempo de exposición a la radiación concentrada para dos experimentos con condiciones iguales.

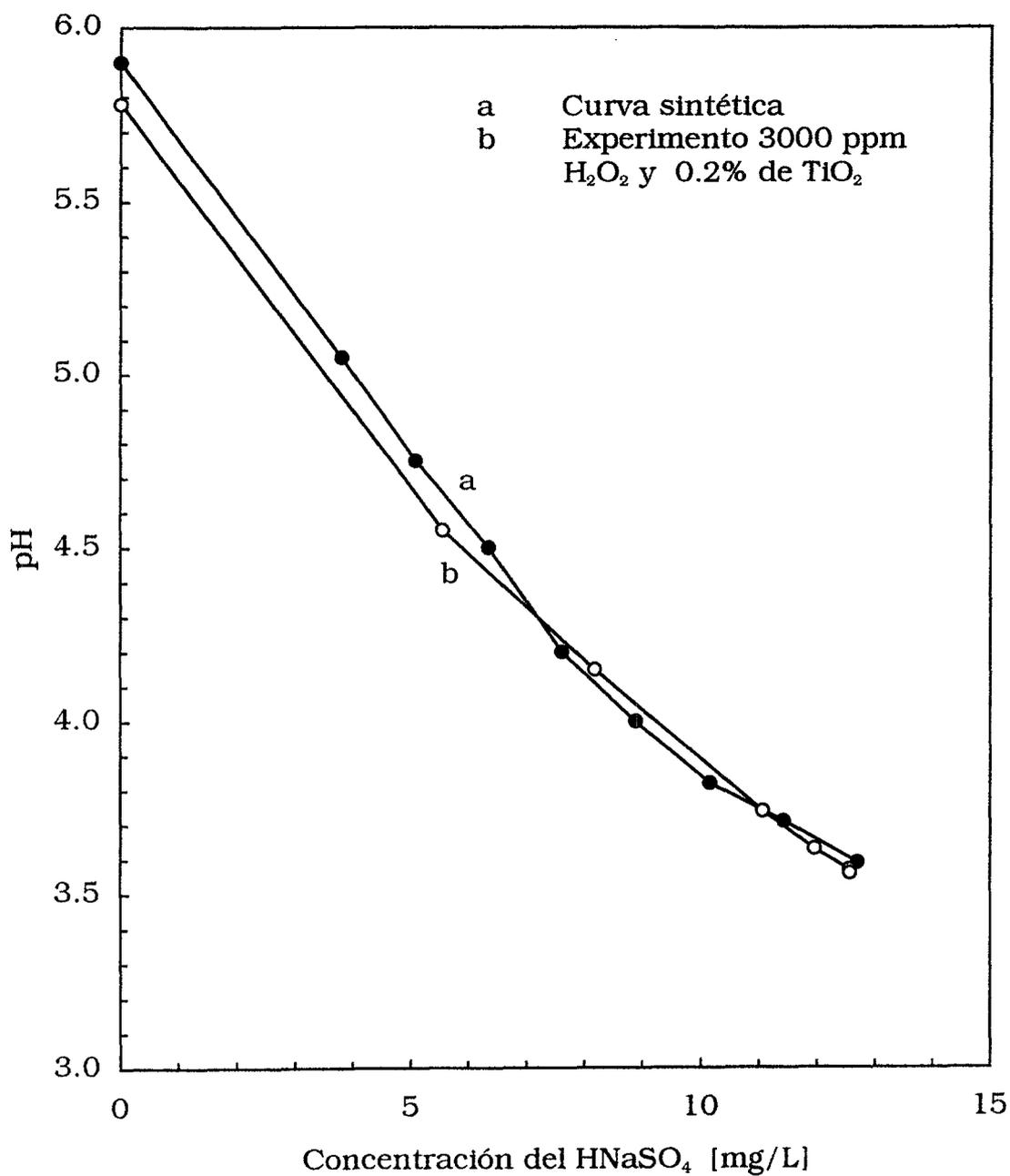


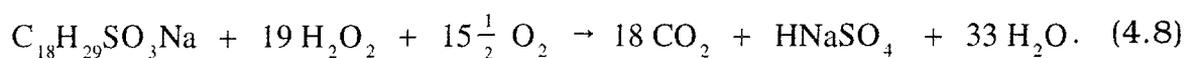
Figura 4.10 pH de la solución contaminada en función de la concentración del bisulfato de sodio. a) Experimental, b) sintético.

porcentaje degradado de 86% y a los 60 minutos el contaminante desapareció casi por completo (99.5%). Durante este experimento se midió el pH^{sol} para diferentes tiempos de exposición y se determinó la cantidad de bisulfato de sodio producido. Los resultados concuerdan con los presentados en la figura 4.9, lo cual demuestra que los podemos tomar como una “curva de calibración” para la determinación de la concentración del HNaSO_4 generada en el proceso de degradación del DBSNa bajo las mismas condiciones.

La curva 4.10 (b) representa la producción de HNaSO_4 durante la degradación fotocatalítica del DBSNa. El comportamiento observado corresponde a una función del tiempo, $f(\text{HNaSO}_4) = At^{0.6}$. Después de 30 minutos la degradación del DBSNa alcanza una conversión del 87% y después de 60 minutos se alcanza la degradación total (100%), produciendo 12.4 mg/l de HNaSO_4 .

El comportamiento de la curva (b) de la figura 4.10, es contrario al de la curva (a) de esta misma figura, ya que a medida que disminuye la cantidad de DBSNa por la reacción, aumenta la cantidad de bisulfato de sodio presente en la solución.

Una reacción fotocatalítica de descomposición del DBSNa en presencia del TiO_2 catalizador ha sido ya propuesta en la literatura y se expresa a través de la ecuación:



De esta ecuación se observa aparte de HNaSO_4 , también se produce el CO_2 durante el proceso de degradación. Con el objeto de determinar y cuantificar la producción del CO_2 , durante el proceso se utilizó el método pettenkofer modificado por Hesse (ver apéndice B). La figura 4.11 (a) reproduce la formación del CO_2 en el transcurso del proceso catalítico. la mayor producción del gas ocurre durante los primeros 30 minutos (65 mg/l) constituyendo así, el 80 % convertido es transformado en los siguientes 30 minutos alcanzando una concentración final de 68 mg/l de CO_2 .

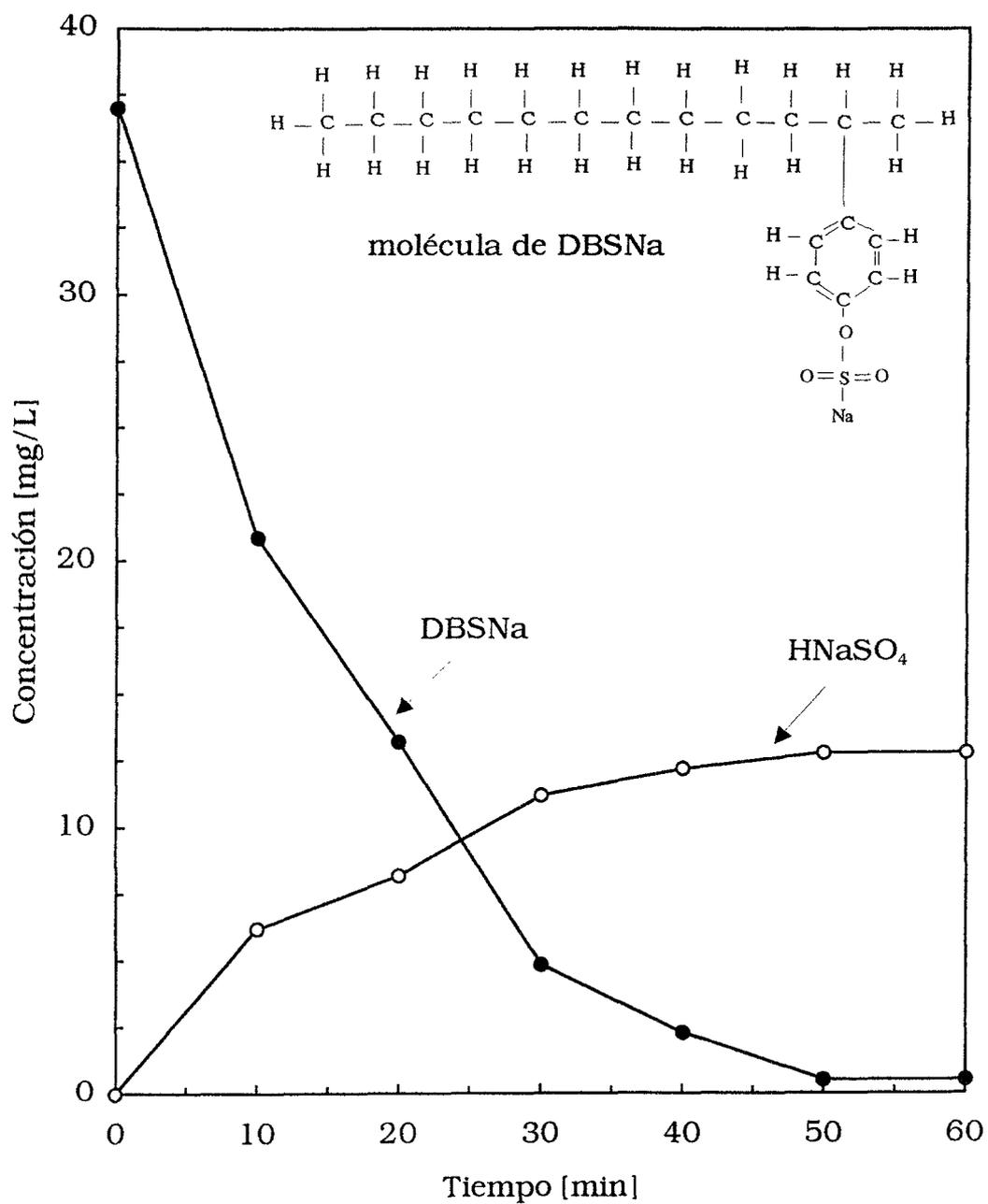


Figura 4.11 Desaparición del DBSNa y formación del bisulfato de sodio.

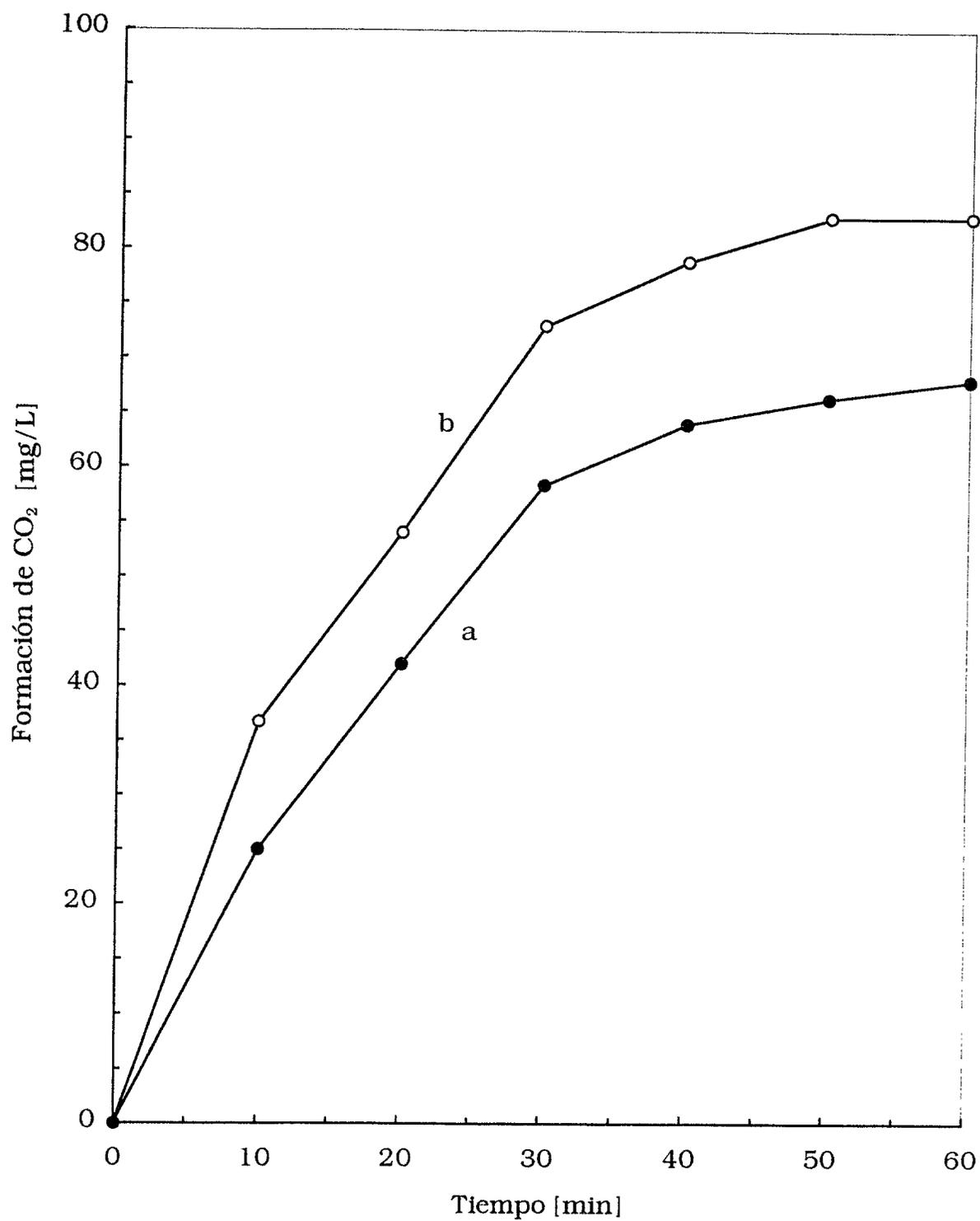


Figura 4.12 Formación de CO₂, a) Experimental y b) calculada.

La figura 4.11 (b) reproduce la generación calculada del CO_2 mediante la ecuación estequiométrica (4.8) durante el proceso de degradación. La concentración inicial de CO_2 es muy rápida durante los primeros 30 minutos y alcanza una degradación del 80% y el resto se convierte durante los otros 30 minutos alcanzando una concentración final de 84.1 mg/l.

Al comparar las curvas (a) y (b) de la figura 4.11 vemos que la producción experimental está por debajo de la calculada. Estas diferencias puede deberse a las siguientes razones:

1. Una parte de CO_2 logro escapar del recipiente colector y no fue cuantificada.
2. Parte del CO_2 se diluyó en la solución.
3. La generación de experimental del CO_2 es menor que la calculada.

No obstante la diferencia de concentraciones de CO_2 observada en la experimental respecto a la calculada durante la degradación fotocatalítica del DBSNa se considera que la determinación y cuantificación de CO_2 es por el método experimental elegido es aceptable.

4.7 Temperatura de operación del proceso fotocatalítico

La temperatura de operación de las reacciones catalíticas es una variable muy importante que se debe establecer para una operación efectiva del catalizador. Como se bosquejó en el capítulo 2, la influencia de la temperatura sobre la cinética de la reacciones es a través de la ecuación de Arrhenius para la constante de velocidad,

$$k = A \exp \left\{ -\frac{E_a}{RT} \right\}. \quad (4.9)$$

A temperaturas elevadas tales que $RT \gg E_a$ la constante de velocidad tiende a la constante A. A bajas temperaturas $E_a \gg RT$ y k tiende a cero. Ambos valores extremos modifican la cinética de cualquier reacción química

de manera diferente. Especialmente para reacciones de adsorción de reactantes sobre la superficie del catalizador el papel de la temperatura es esencial. La adsorción física se ve favorecida a bajas temperaturas, mientras que la adsorción química aumenta al incrementarse la temperatura, obteniendo así un proceso activado. La adsorción química puede producir una saturación de la superficie ($\theta \rightarrow 1$) con moléculas reactantes [28]. Por otro lado la temperatura incrementa la energía cinética y de vibración de las moléculas la cual puede contribuir a que ellas alcancen de manera estadística la energía de activación para diferentes procesos. Análogamente, una variación de la temperatura modifica de manera proporcional la presión del fluido, por lo cual se debe escoger el proceso isobárico o isotérmico, que más favorezca la reacción catalítica [29]. Finalmente los procesos de difusión de reactantes y productos de la solución catalítica también se ven afectados por la variación de la temperatura [30].

Con estas consideraciones se vuelve necesario optimizar la temperatura de operación de los procesos catalíticos que más le favorezcan. De esta manera encontramos que la temperatura de operación de la oxidación autocatalítica del CO se verifica de manera óptima a 500 C y un incremento en la temperatura a 760 C degrada el catalizador [30]. Similarmente, se encuentra de manera general que en procesos catalíticos de deshidrogenación, isomerización e hidrocrackeo de compuestos aromáticos, la temperatura de operación va de 450 C a 500 C [31].

En la tabla 4.1 están registradas las temperaturas para un experimento de flujo continuo a temperatura ambiente. En el transcurso del experimento las temperaturas registradas no aumentan más 10 C por encima de la temperatura ambiente, como consecuencia de las pérdidas de calor hacia los alrededores. El experimento inició con una temperatura de 26 C y el máximo que se encontró durante toda la práctica fue de 30 C; por lo tanto se puede considerar que es un proceso cercanamente isotérmico. En esta tabla también se presentan las temperaturas obtenidas por Román en [9] en el experimento por lotes. Las mediciones de temperaturas de Román muestran un incremento con el transcurso del tiempo de exposición de la solución acuosa. Cuando inicia el experimento la temperatura registrada fue de 39 C, a partir de este

momento la temperatura empieza a incrementarse debido a la ganancia de energía por la concentración de la radiación térmica y el aumento de la energía interna de la solución debida al la reacción. La temperatura máxima del sistema fue de 71 C, en un tiempo de 25 minutos aproximadamente. Para tiempos de exposición mayores la temperatura se mantuvo en el máximo ya mencionado. Con estos resultado se puede afirmar que mientras el experimento realizado en el modo de operación continua es un proceso isotérmico, en la operación por lotes se pierde el control sobre magnitudes de la velocidad de reacción, presión, adsorción, desorción, etc.

Tabla 4.1 Temperaturas registradas en el proceso de degradación, en la operación por lotes y en "continuo".

Operación	Tiempo [min]	Radiación [W/m ²]	Temp. del agua [C]
Continuo	0	directa 945	26
	10	938	29
	20	935	28
	30	935	29
	40	930	30
	50	932	29
	60	930	30
Lotes	0	global 945	39.4
	5	935	49.5
	10	924	62.0
	15	945	68.8
	20	924	70
	25	914	71.4

La figura 4.11 demuestra que la degradación fotocatalítica del DBSNa se ve afectada al modificar la temperatura. Estos experimentos corresponden a

los del Tipo IV. En este tipo de experimentos se trató agua con 37 mg/l de DBSNa. La concentración de TiO_2 fue de 0.2 % en peso y la del H_2O_2 fue de 3,000 ppm. Se realizaron 8 experimentos en los cuales la temperatura se incrementó desde 30 hasta 75 C, con intervalos de 7 C.

Aunque el efecto térmico es menor que el efecto fotocatalítico, en la figura 4.9 se nota que el aumento de la temperatura puede disminuir considerablemente el tiempo de operación. El incremento de la temperatura de la solución de 30 C a 75 C, se traduce a disminuir el tiempo de reacción desde 60 minutos hasta 30 minutos, para obtener una degradación completa del contaminante.

El efecto de la temperatura en las reacciones fotoquímicas, es distinto de aquel que tiene lugar en las reacciones térmicas. En éstas un incremento de 10 C de temperatura conduce generalmente a una duplicación o triplicación de la velocidad; en cambio en las reacciones fotoquímicas, el mismo incremento de la temperatura produce sólo un incremento pequeño en la velocidad. La absorción luminosa es independiente de la temperatura, pero las reacciones secundarias son de carácter térmico y, por lo tanto son sensibles a la variación de temperatura, como sucede en los casos comunes.

Para determinar otro aspecto importante de la temperatura que puede ocurrir en la solución para diferentes condiciones de operación, se elaboró un programa de cómputo que predice como primera aproximación el comportamiento térmico dentro del reactor, al considerar solamente la ganancia de calor por la radiación solar (ver apéndice C). En este programa se puede calcular la temperatura, conociendo las variables de radiación, velocidad de viento y el flujo del fluido. Se realizó un estudio paramétrico para determinar como afectan los parámetros de velocidad del fluido y área de colección en el incremento de la temperatura. Para la condición de velocidad del experimento (0.0377 l/s), una radiación promedio de 1000 W/m², una temperatura promedio a la entrada del reactor de 28 C, una velocidad de viento de 2 m/s, el incremento en la temperatura promedio a la salida del reactor fue de 7 C.

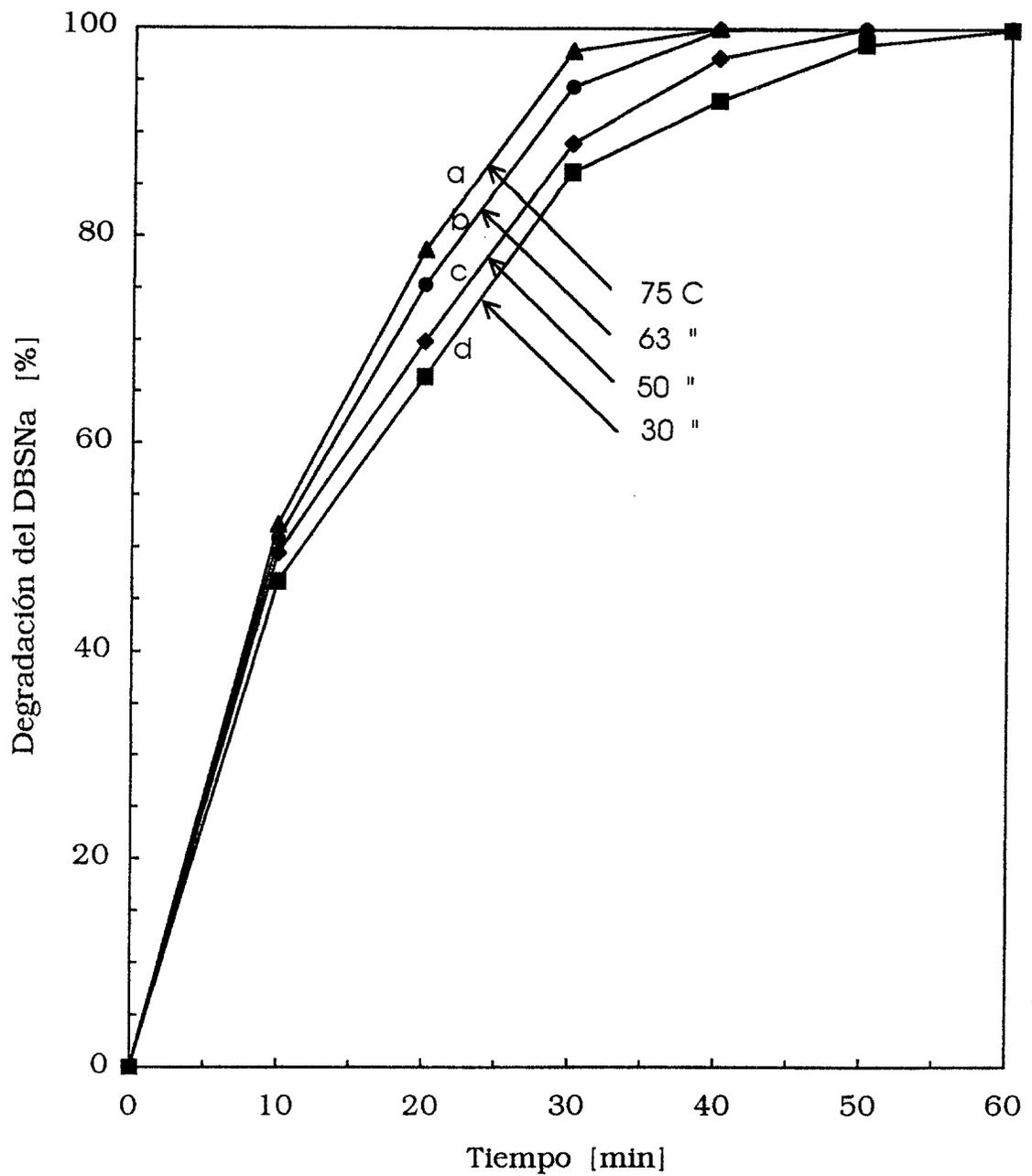


Figura 4.13 Degradación del DBSNa en función de la temperatura.

4.7 Efecto de la radiación de los flujos radiativos

Para determinar el efecto de la concentración de la radiación incidente en el reactor durante el proceso de degradación, se realizaron los experimentos el Tipo V. En esta serie de experimentos se varió la concentración geométrica del DICEF disminuyendo el área de apertura del concentrador como se explicó en la sección 3.6.

En la figura 4.12 se muestra la degradación del DBSNa en función de la potencia de la radiación solar entregada por el concentrador en Wm^{-2} . Para este gráfico se presentan los resultados de ocho experimentos, en los cuales la concentración inicial del DBSNa en el agua fue de 37 mg/l y se utilizaron las concentraciones óptimas encontradas de TiO_2 y H_2O_2 , 0.2% en peso y 3,000 ppm respectivamente. En esta figura se observa que existe una dependencia lineal de todas las curvas de degradación en el rango de 0 hasta alrededor de 23,000 W/m^2 de potencia directa. Y a potencias concentradas arriba de este valor en el reactor, la degradación permanece constante.

Durante los primeros minutos de exposición, se observa un rápido incremento en la degradación del DBSNa para todas las curvas. A los 10 minutos de exposición se observa que a partir de los 23,000 W/m^2 la degradación alcanzada permanece constante en un valor del 48%, y análogamente a los 20, 30, 40, 50 y 60 minutos se alcanzan degradaciones del 67, 88, 92.5, 98 y 99.5 %, respectivamente.

Una probable explicación al comportamiento lineal y de saturación de las curvas de degradación del DBSNa es la siguiente: La cantidad de electrones (de valencia y de superficie) que son excitados de la banda de valencia del TiO_2 a la banda de conducción y que logran difundirse hacia la superficie del catalizador no son saturados por la potencia concentrada abajo de los 23,000 W/m^2 . Es importante recordar que son las cargas eléctricas en la superficie (sitios activos) los que ionizan los reactantes (reacciones redox) y hacen posible que se efectúe la reacción catalítica. Para comprender esta idea es necesario recordar que para producir 1 W de potencia en el UV con el DICEF es necesario concentrar una intensidad de fotones por segundo de 1.76×10^{18} . En un kW de potencia son entregados 1.76×10^{21} fotones por segundo. La

tabla 4.2 reproduce la potencia global de la radiación directa (integrada en todo el espectro solar), la potencia en el rango de operación del DICEF (UV), los fotones entregados por el concentrador y los fotones transmitidos al interior del reactor (90%) a las distintos valores de concentración geométrica del concentrador.

Tabla 4.2 Energía disponible para el proceso de degradación.

Potencia _{Global} W/m ²	Potencia _{UV} W/m ²	Energía UV kJ/s	Fotones _{global} por segundo	Fotones _{UV} por segundo
913	108	0.0054	9.562E+18	8.806E+18
4,500	531	0.1635	2.886E+20	2.597E+20
12,576	1,484	0.9171	1.618E+21	1.456E+21
17,100	2,017	1.5658	2.763E+21	2.486E+21
22,500	2,655	2.771	4.891E+21	4.402E+21
32,234	3,804	6.3901	1.127E+22	1.014E+22
36,946	4,360	7.8909	1.392E+22	1.253E+22

La figura 4.13 muestra en número de fotones/segundo de longitud de onda promedio de 350 nm entregada por el DICEF en función de la energía colectada por el concentrador solar expresado en W/m² (curva a). Como se esperaba, existe una relación lineal entre ambas magnitudes, pero lo importante en este caso es observar que el concentrador refleja hacia el reactor una intensidad promedio en el rango de 9.56×10^{18} a 1.39×10^{22} en función del área de concentración. En condiciones normales de operación el concentrador entrega la máxima intensidad fotónica 1.39×10^{22} .

Tomando en cuenta que la densidad electrónica en la banda de valencia del catalizador es del orden de $10^{23}/\text{cm}^2$ [28] entonces para poder medir electrones excitados a la banda de conducción es necesario una intensidad

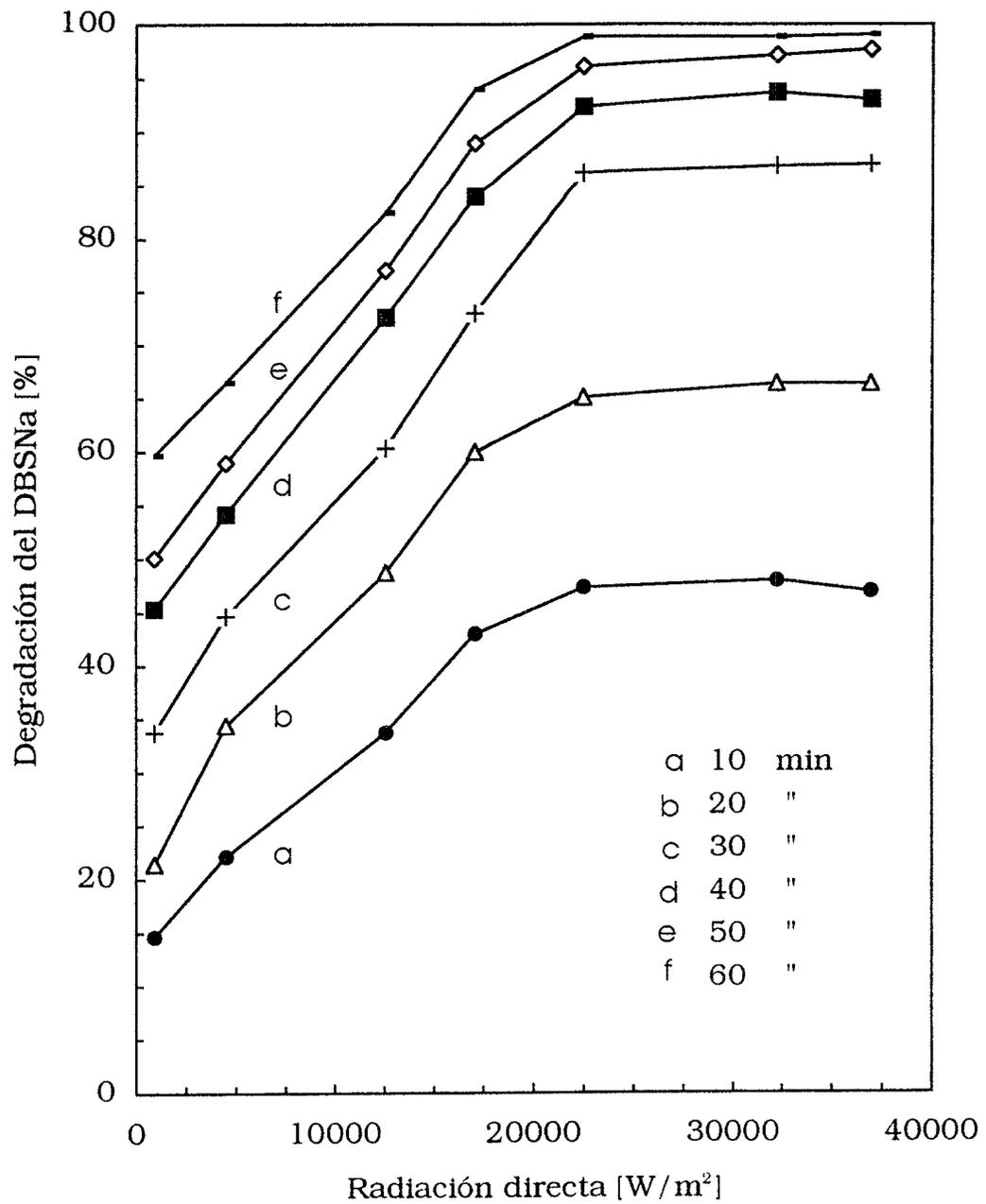


Figura 4.14 Degradación del DBSNa en función de la radiación solar directa concentrada en el reactor.

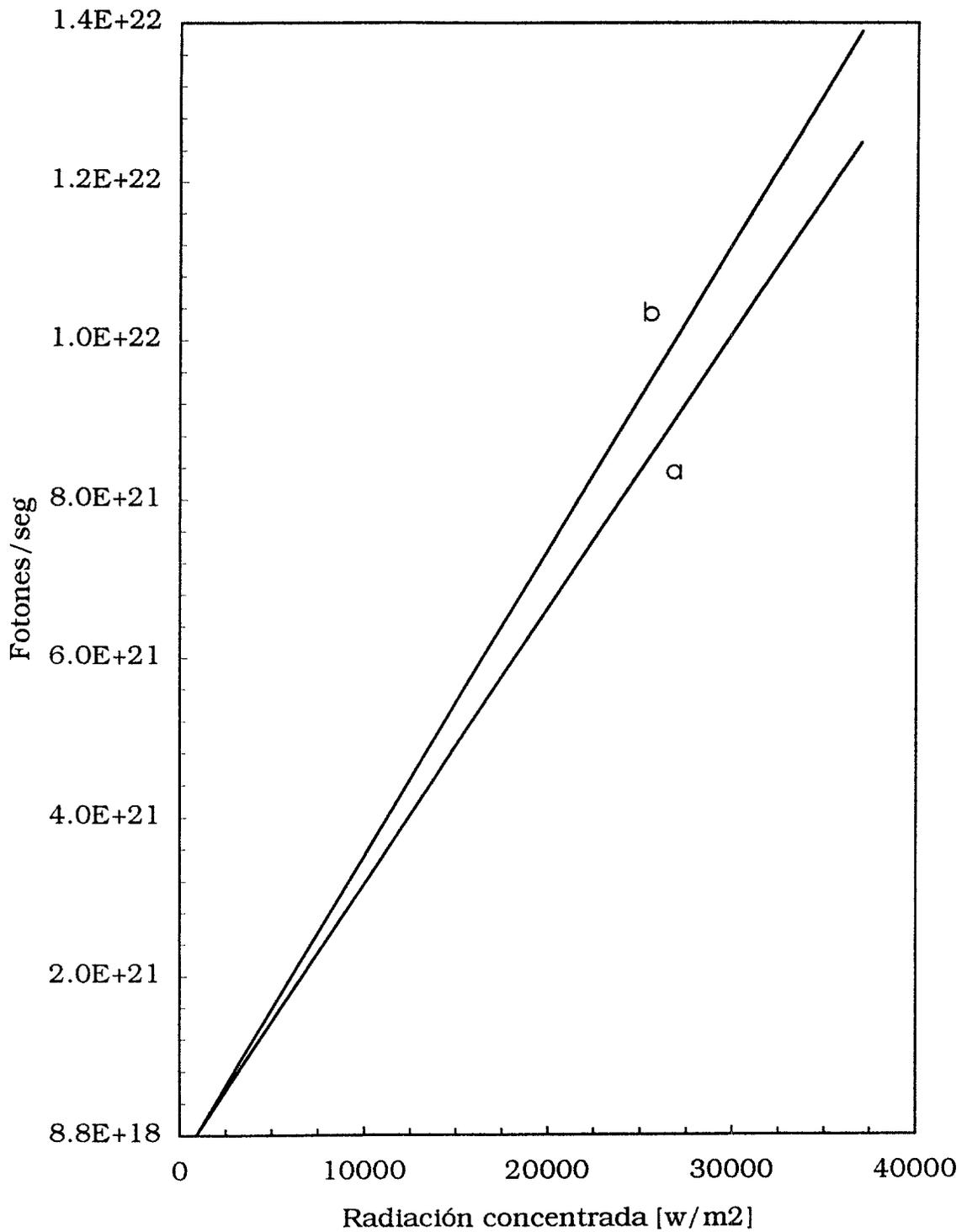


Figura 4.15 Fotones producidas por segundo en función de la potencia solar concentrada.

fotónica mas o menos de ese orden de magnitud. En el proceso se debe considerar que debido a la recombinación (por el corto tiempo de vida del par electrón-hueco) en el catalizador, se debe aumentar la intensidad fotónica con el fin de producir la cantidad necesaria de cargas superficiales. Esta es la explicación al incremento lineal de la degradación fotocatalítica del DBSNa con el aumento en la potencia UV concentrada en el reactor. Arriba de los 23,000 W/m² se alcanza una saturación en la excitación de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción y en consecuencia una saturación (degradación constante) durante el proceso.

5. Conclusiones

En este capítulo se reportan las conclusiones más importantes obtenidas durante la evaluación de la cinética de degradación del dodecibenceno sulfonato de sodio (DBSNa). Y además se proponen ideas para mejorar y continuar los estudios dirigidos a la línea de fotocatalisis.

Es importante señalar que durante el proceso de caracterización de la reacción fotocatalítica utilizando el DICEF, se ha establecido una metodología de análisis que permitirá caracterizar otras reacciones de degradación de contaminantes orgánicos relevantes en México.

5.1 Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos con los experimentos realizados se pudo demostrar la efectividad del DICEF para el tratamiento de aguas contaminadas con compuestos orgánicos tóxicos, utilizando el DBSNa como la sustancia pionera. Los siguientes puntos enfatizan los resultados más importantes de este trabajo.

- Se demostró que tanto el catalizador como el oxidante son necesarios para acelerar la reacción catalítica. Con cualquiera de ellos por sí solos la reacción se lleva a cabo en un tiempo calculado aproximado de 8 horas, si es que no hay desviación de la misma. En obscuridad no se verifica la descomposición. La reproducibilidad y efectividad del del proceso fotocatalítico, fue demostrado en más de 50 experimentos.
- Sin duda alguna la variación en las concentraciones del oxidante (H_2O_2) y del catalizador (TiO_2) juegan un papel importante en la rapidez de la desaparición del contaminante. De los experimentos del Tipo I y II, se encontró que las concentraciones óptimas de catalizador y oxidante fueron de 0.2% en peso de TiO_2 y 3,000 ppm de H_2O_2 , respectivamente.
- Se demuestra que el orden de la reacción catalítica heterogénea es de

primer orden y se determina un valor de 0.7 para la constante de velocidad, k .

- Con una hora de exposición a la radiación solar concentrada, fue posible degradar al 100% una solución con 37 mg/l de DBSNa, empleando 0.2% en peso de titanía y 3,000 ppm de peróxido de hidrógeno.
- Se determinan de manera exitosa las curvas de actividad catalítica en función de las concentraciones del TiO_2 y del H_2O_2 , las cuales a la fecha no han sido reportadas en la literatura.
- La disminución del pH de la solución en función del tiempo de degradación y en función de la formación del HNaSO_4 y del CO_2 muestra de manera unívoca la descomposición de la molécula del DBSNa; con lo cual se propone un modelo de rompimiento de la molécula, que contribuye de manera exitosa a la explicación del proceso fotocatalítico.
- La temperatura modifica la velocidad de la reacción. Al aumentar la temperatura de la solución, se incrementa la rapidez de desaparición del contaminante. El incremento de la temperatura de 30 C a 75 C, disminuyó a la mitad el tiempo de exposición para obtener la degradación completa del DBSNa. Es importante mejorar el diseño del DICEF, para aprovechar la radiación térmica que proporciona el sol, y así evitar un sistema de calentamiento para la solución.
- Se propone por primera vez para el proceso de degradación fotocatalítica la temperatura óptima de operación; entre los 60 y 80 C, en proceso isotérmico controlado.
- Se determina el papel que juega la magnitud en la potencia UV concentrada en el fotorreactor durante el proceso de degradación. Se encontró una dependencia lineal de la descomposición del DBSNa con la potencia y con el número de fotones en el rango del UV. Se propone un modelo cuántico para la excitación de los centros activos del catalizador para el comportamiento lineal y de saturación.
- La determinación de la concentración geométrica del concentrador es de

vital importancia para que se lleve a cabo el proceso de degradación de manera eficiente. El DICEF opera satisfactoriamente debido a que la concentración geométrica se encuentra con aproximadamente 20 soles por encima de los requeridos para que se efectúe de manera adecuada la degradación.

- Para el diseño es importante que la concentración geométrica sea sobrada, para asegurar el buen funcionamiento del dispositivo en días nublados y en horas del día en que la radiación se encuentre en niveles bajos. Aunque se debe tomar en cuenta el área de captación, ya que se traduce a costos de terreno y de materiales de construcción.

5.2 Sugerencias para estudios futuros

- Mejorar el sistema mecánico del DICEF
- Investigar la posibilidad de fijar la titanía en una matriz de soporte para evitar la necesidad de filtrado después de la degradación.
- Rediseñar el receptor de tal suerte que se pueda calentar el fluido a temperaturas que optimicen el proceso de degradación.
- Iniciar estudios con aguas contaminadas reales, aguas jabonosas del sector residencial.
- Mejorar el método de determinaciones de las concentraciones.

Referencias

1. Pelizetti, E., Minero, C., Vincenti, M., Technologies for Environmental Cleanup: Toxic and hazardous Waste Management; Pp.101-138; (1994) ECSC, EEC, EAEC, Brussels y Luxembourg.
2. Water Quality Criteria Documents, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., (1979).
3. Stachka, J.H. y Pontiuos, F.W., J. Am. Water Works Assoc., 76,73 (1984).
4. Drinking Water and Health, National Academy of Sciences, Washington, D.C., (1977).
5. Callahan, M. A., Slimak, M., Gbel, N., Water Related Environmental Fate of 129 Priority Pollutants, Report EPA-44014-79-029a, b, NTIS.
6. Mackay, D.M. Roberts, P.V. y Cherry, J.A., Environ. Sci. Technol., 19,384 (1985).
7. Jiménez, A., Roman, A., Estrada, C.A., 1994. Estudios de reflejancias y transmitancias de materiales útiles en sistemas de concentración solar para tratamiento de aguas contaminadas. Memorias de ANES XVIII. Vol. único, pp. 235-238. Ed. Hermosillo, Sonora, México.
8. Roman, A., Estrada, C.A., Jiménez, A., 1995. Dispositivo Concentrador para el Estudio de la Fotocatálisis: DICEF. Memorias de ANES. Vol. único, pp. 31-34. Ed. UABCS-ANES, México.
9. Román, A., Diseño y Construcción de un Dispositivo Solar para la eliminación de compuestos tóxicos orgánicos en agua; Tesis Profesional (1995).
10. Cohen, Y., Environ. Sci. Technol., 20, 538 (1986).
11. Bahnemann, D. Bockelmann, D. y Goslich, R. Solar Energy Materials., 24 564-583 (1991).
12. Smith, J.M., Ingeniería de la Cinética Química. Primera edición, 1986. Ed. Continental, México. Pp 360-368.

13. Brown, T. L., Bursten, B. E., *Química, La ciencia central*. Segunda edición, 1993. Ed. Prentice-Hall Hispanoamericana. Pp. 551-554.
14. Levenspiel, O., *Chemical Reaction Engineering*. Segunda edición, 1972. Ed. Wiley International. Pp. 541-542.
15. Smith, J.M., *Ingeniería de la Cinética Química*. Primera edición, 1986. Ed. Continental, México. Pp 587-589.
16. Glasstone, *Tratado de Química Física*. Séptima edición, 1979. Ed. Aguilar ediciones. Pp. 842 - 843.
17. Kish, H. , *Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis*, Reidel, Dordrecht, Netherlands, (1986)., capítulo1 (1989).
18. Bahnemann, D. W., *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, Kluwer, Dordrecht, Pp. 251 (1991).
19. Bahnemann, D. W., Bockelmann D., Goslich, R.; *Mechanistic studies of water detoxification in illuminated TiO₂ suspensions; Solar Energy Materials* 24(1191) 564-583, North Holland.
20. Bahnemann, D. W., *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, Kluwer, Dordrecht, Pp. 251 (1991).
21. Bahnemann, D. W., Henglein, A. and Spanhel, L., *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 78,151 (1984).
22. Howe, R. F. y Gratzel, M., *J. Phys. Chem.*, 91, 3906 (1987).
23. Vogel, A. I., *Química Analítica Cuantitativa, Volumen I*. Ed. Kapelusz, 1980, Buenos Aires, Argentina. Pp. 338-339.
24. Maron, S. H., Prutton, C. F., *Fundamentos de fisicoquímica*. Primera edición, (1990), Ed. Limusa. Pp. 457-459.
25. Clark, A., *The theory of Adsorption and catalyst*, Academic Press (1970).
26. Wise, H., Oudar, J., *Material Concepts in surface Reactivity and Catalysis*. Academic Press (1990). Pp. 57-59.
27. Maron, S. H., Prutton, C. F., *Fundamentos de fisicoquímica*. Primera edición, (1990), Ed. Limusa. Pp. 824-829.
28. Miquel, J. Hernández, M., herce, J. L., *Bases para la preparación y*

empleo de catalizadores sólidos. Fac. de Química-UNAM.Pp. 23-37.

29. Wise, H., Oudar, J., Material Concepts in surface Reactivity and Catalysis. Academic Press (1990). Pp. 57-59.
30. Lowe, A., Hoffmann U., Reactionstechnische Aspekte der katalytischen Abgasreinigung bei Kraftfahrzeugen. Chem.- Ing.- Tech. 57(1985). Nr. 10,s.835-843.
31. Gates, Katzer Sehit.....
32. Kittel Ch., Introduction to solid state Physics, sexta edición, Ed. Jhon Wiley. Pp. 24.
33. Glatzmaier, G.C., Milnne, T. A., Tyner, C.; Solar Energy Materials 24(1991) 672-773) North Holland.
34. Hidaka, H., Yamada, S., Suenaga, S., Zhao, J.; Journal of molecular Catalysis, 59 (1990) 279-290

Apéndice A

Generalidades de surfactantes

Los detergentes son sustancias que tienen la propiedad de reducir la tensión superficial del líquido en el cual se encuentran disueltos, de modo que éste adquiere mayor poder de penetración a través de los poros de ciertos materiales, a la vez que se extiende más fácilmente en la superficie de los cuerpos en los que se aplica.

A partir de 1945 los detergentes sintéticos han tenido gran aceptación debido a que no son afectados por las sales minerales contenidas en las aguas duras, además tienen alto poder humectante y precio moderado.

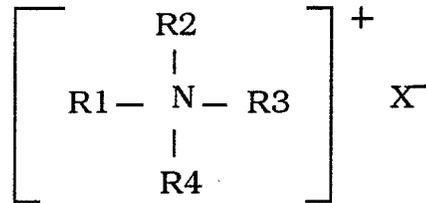
Los detergentes contienen del 20 al 30 % de una sustancia activa, llamada surfactante o agente tensoactivo y de 70 a 80 % de aditivos que sirven para aumentar las propiedades de los detergentes; entre los aditivos más comunes están los siguientes:

Tripolifosfato de sodio	25 - 50 %
Sulfato de Sodio	5 - 10 %
Silicato de sodio	2 - 10 %
Blanqueadores ópticos	Trazas

En general, la molécula del surfactante presenta una cadena polar alifática, que es hidrofílica (soluble en agua) y una aromática que se caracteriza por ser hidrofóbica (insoluble en agua). A esta dualidad de la naturaleza de la molécula se deben las propiedades humectantes, dispersantes y emulsificantes de los detergentes. Los surfactantes se clasifican de acuerdo a su disociación electrolítica, la cual depende de la naturaleza del grupo polar y pueden ser de tres tipos: aniónicos, catiónicos y no-iónicos.

Surfactantes aniónicos.- son sales de sodio que al ionizarse producen Na^+ y un anión, que es el surfactante activo. Los más comunes son el sulfonato de alquil benceno (ABS) y el sulfonato de alquilo lineal (LAS). La principal

Surfactante catiónico

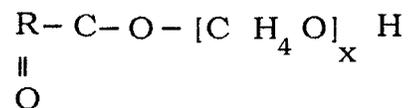


R1 ,R2, R3 = Grupo alquilo

R4 = Anillo aromático

X = Halógeno

Surfactante no-iónico



R = Grupo alquilo

Importancia sanitaria: Si bien, todos los detergentes se degradan por un ataque biológico, el grado de descomposición se relaciona con su estructura química. Así tenemos que las ramificaciones en la cadena alquílica del surfactante ABS, causan un retardo definitivo en su degradación, esta resistencia persiste aún después del tratamiento biológico normal. En los efluentes de las plantas de tratamientos de lodos activados, se observa una degradación del 50 % en el ABS y de un 90 % en el LAS, en relación al influente.

Entre las dificultades causadas por un alto contenido de detergentes en agua y aguas de desecho tenemos:

Espuma.- Desde el punto de vista estético es indeseable la formación de espuma en los cuerpos de agua. En plantas de tratamiento provoca problemas de operación, oculta los equipos de control y recubre las superficies de trabajo con sedimentos que contienen altas concentraciones de surfactantes, grasas, proteínas y lodos, también dificulta la dilución y difusión de oxígeno atmosférico en el agua.

Toxicidad.- No es posible dar un valor como límite de toxicidad debido a que los seres vivos presentan sensibilidades variables a los efectos de los detergentes, aún dentro de lamisma especie. Por otra parte, la sensibilidad o resistencia varía de acuerdo al ciclo de vida, el tamaño de los organismos y los factores físicos del medio ambiente.

Sin embargo, la toxicidad de los surfactantes representa un serio peligro a la flora y fauna acuáticas además, al utilizar aguas que contengan detergentes para irrigación, pueden contaminar los suelos y por consiguientes los cultivos.

Eutroficación.- Los detergentes presentan un alto contenido de fosfatos, los cuales son nutrientes, por lo que su presencia provoca una sobrepoblación en la flora acuática, la cual al morir, sufre una acción degradativa microbiana, ocasionando una mayor demanda de oxígeno, que perjudica a la fauna y al propio cuerpo del agua.

Entre otros efectos secundarios producidos en los procesos de tratamientos de aguas residuales, se pueden mencionar: cambios en la DBO y en los sólidos suspendidos, efectos corrosivos en algunas partes mecánicas de las plantas, interferencias en el proceso de cloración y en la determinación de oxígeno disuelto.

Apéndice B

Técnica de sustancias activas al azul de metileno

Este método depende de la formación de una sal colorida azul cuando reacciona el azul de metileno con los surfactantes. La sal que se forma es soluble en cloroformo, y la intensidad de color es proporcional a la concentración. La intensidad se mide mediante lecturas espectrofotométricas en este disolvente, a una longitud de onda de 652 nm.

Interferencias: En la determinación interfieren todos los compuestos solubles en cloroformo, capaces de formar una unión con el átomo de nitrógeno de azul de metileno tales como sulfonatos, sulfatos orgánicos, carboxilatos, fosfatos y fenoles orgánicos. Estas interferencias producen generalmente resultados altos.

Equipo:

- Espectrofotómetro a 652 nm, provisto de un paso de luz de 1 cm equipado con un filtro de color que presente su transmitancia máxima a 652 nm.
- Embudos de separación de 500 ml de preferencia con llave y tapón de teflón
- Matraces aforados a 100 y 1000 ml
- Embudos de filtración de tallo corto

Reactivos:

Solución madre de dodecibenceno sulfonato de sodio (DBSNa). Pesar 1.000 g de DBSNa con una actividad de 100 %. Se disuelve en agua destilada y se diluye a un litro, 1 ml equivale a 1 mg de DBSNa. Se conserva en refrigeración para evitar biodegradación. De preferencia preparar la solución cada semana,

Solución patrón de DBSNa.- Se diluye a un litro con agua destilada 10 ml de solución madre de DBSNa; 1.0 ml = 0.01 mg de DBSNa.

Indicador de fenolftaleína.- Se disuelven 500 ml de alcohol etílico al 95%, 5 g de fenolftaleína y se agregan 500 ml de agua destilada. Se agrega hidróxido de sodio 0.02 N, gota a gota, hasta que aparezca una débil coloración rosa.

Hidróxido de sodio 1 N.- Se disuelven 40 g de NaOH en agua destilada y se diluyen a un litro.

Ácido sulfúrico 1 N.- Se diluye cuidadosamente en un litro de agua destilada, 28 ml de ácido sulfúrico concentrado de peso específico de 1.84 g/ml.

Reactivo de azul de metileno.- Se disuelven 100 mg de azul de metileno 10 ml de agua destilada. De esta solución se pasan 30 ml a un matraz volumétrico de un litro y se agregan 500 ml de agua destilada, 6.8 ml de ácido sulfúrico concentrado y 50 g de fosfato monosódico monohidratado, se agita hasta su completa dilución; y se diluye hasta el aforo.

Solución de lavado.- En un matraz volumétrico de un litro se agregan 6.8 ml de ácido sulfúrico concentrado a 500 ml de agua destilada. Se adicionan 50 g de fosfato monosódico monohidratado y se agita hasta la completa disolución, se diluye hasta el aforo.

Procedimiento: Si la muestra es turbia o colorida (incluso negra), filtrarla a través del papel filtro y utilizando la menor cantidad posible de solución de hidróxido de aluminio a fin de evitar error por dilución, sobre todo en el caso de tomarse una alícuota muy pequeña para ser analizada.

El volumen de la muestra de agua para ser analizada, se toma de acuerdo con la concentración probable de ABS, según se indica en la siguiente Tabla. Si el volumen es menor a 100 ml, se debe diluir con agua destilada y llevar a 100 ml.

Concentración esperada [mg/l]	Muestra a tomar de ABS [ml]
0.025 - 0.080	400
0.080 - 0.4	250
0.400 - 2.0	100
2.00 - 10.0	20
10.0 - 100	2

Adicione la muestra a un embudo de separación, alcalinice la solución con NaOH 1 N, usando solución indicadora de fenolftaleína. Neutralizar la muestra con solución de ácido sulfúrico 1 N hasta la desaparición de color rosa. Se agregan 25 ml de azul de metileno y 10 ml de cloroformo, se agita vigorosamente durante 30 segundos y dejar en reposo hasta la separación de las fases. Se pasa la fase orgánica en un segundo embudo y se lava el tubo de descarga del primero con un poco de cloroformo. Se repite la extracción tres veces, usando cada vez 10 mL de cloroformo. Se combinan todos los extractos en el segundo embudo de separación, se agregan 50 ml de solución de lavado y se agita vigorosamente durante 30 segundos. Se deja reposar y se filtra la capa de cloroformo a través de una capa de fibra de vidrio colocada en un embudo de filtración de tallo corto que da a un matraz aforado de 100 ml. Se extrae la solución de lavado por dos veces empleando 10 ml de cloroformo en cada ocasión. Se combinan todos los extractos en el matraz aforado. Se lava la fibra de vidrio y el embudo con cloroformo, se recogen los lavados en el matraz aforado y se mezclan perfectamente, y se lleva a 100 ml de cloroformo.

Cuantificación: Se determina la absorbancia de la solución a 652 nm, contra el testigo de agua destilada que tuvo el mismo tratamiento de la muestra. La absorbancia debe medirse después de 15 minutos y antes de 30 minutos de haberse desarrollado el color. Una vez transcurrido este tiempo la solución ya no es estable.

Preparación de la curva de calibración: Se preparan una serie de embudos de separación con 0.0 (testigo), 1.0, 3.0, 5.0, 7.0, 9.0, 11.0, 13.0, 15.0 y 20.0 mL de la solución patrón de DBSNa. Se agrega agua hasta un volumen de 100 mL en cada embudo de separación. Se siguen los pasos que se describen anteriormente para la muestra a partir de la neutralización hasta la lectura de la absorbancia y se traza una curva de calibración de mg de DBSNa contra absorbancia. Es necesario que se determine una nueva curva de calibración cada vez que se cambien los reactivos. El contenido de dodecilsulfonato de sodio (DBSNa) expresado en mg/l, se calcula con la fórmula siguiente:

$$\text{mg/l de DBSNa} = \frac{\text{mg de DBSNa} \times 1000}{\text{ml de muestra}}$$

Determinación del dióxido de carbono

El método que se describe es el de Pettenkofer, modificado por Hesse. El método que se describe es el de un cierto volumen de aire, que se absorbe en una cantidad conocida de solución valorada de hidróxido de bario, en exceso, con respecto al dióxido de carbono presente; el exceso de hidróxido se determina por titulación con ácido oxálico valorado o, más convenientemente, con ácido clorhídrico valorado, empleando como indicador fenolftaleína.

Técnica: La muestra de aire se recoge en un frasco cónico de paredes gruesas de 500 ó 1000 ml de capacidad. El frasco lleva un tapón de goma bihoradado, cuyos agujeros se tapan con dos varillas de vidrio; se marca el frasco, hasta donde se introduce el tapón de goma. Se determina, por pesada, su capacidad hasta la marca, llenándolo con agua de temperatura conocida.

Se llena el frasco con el aire a analizar (toma de muestra), desalojando el aire que contiene, haciendo pasar un volumen grande del aire a analizar, o bien llenando el frasco previamente con agua destilada y, luego, dejando escurrir lentamente el agua, o por cualquier otro método; se anota la temperatura y presión del aire. Se agrega (cinco veces en exceso) solución valorada de hidróxido de bario 0.1 N sacando las dos varillas de vidrio del tapón e introduciendo la punta de la bureta (que contiene la solución de hidróxido de bario) por uno de los orificios; se retira la bureta y se vuelven a colocar las varillas de vidrio. Se sacude suavemente el recipiente por unos 20 minutos y se deja estar durante una hora. Se quitan las dos varillas de vidrio, se agregan varias gotas de fenolftaleína, se introduce el pico de una bureta que contiene ácido clorhídrico valorado (0.02-0.1 N), por uno de los orificio, y se titula el exceso de hidróxido de bario. Se repite la determinación con una nueva muestra de aire.

Se calcula el volumen de álcali valorado que ha reaccionado con el dióxido de carbono. Con este volumen y con el del aire, menos el volumen de la solución de hidróxido de bario agregado se calcula el tanto por ciento de CO_2 que ha reaccionado en el aire.

Apéndice C

Simulación Termica del fotorreactor

Modelo matemático: El esquema del reactor con sus condiciones de frontera para el que se busca el modelo matemático es:

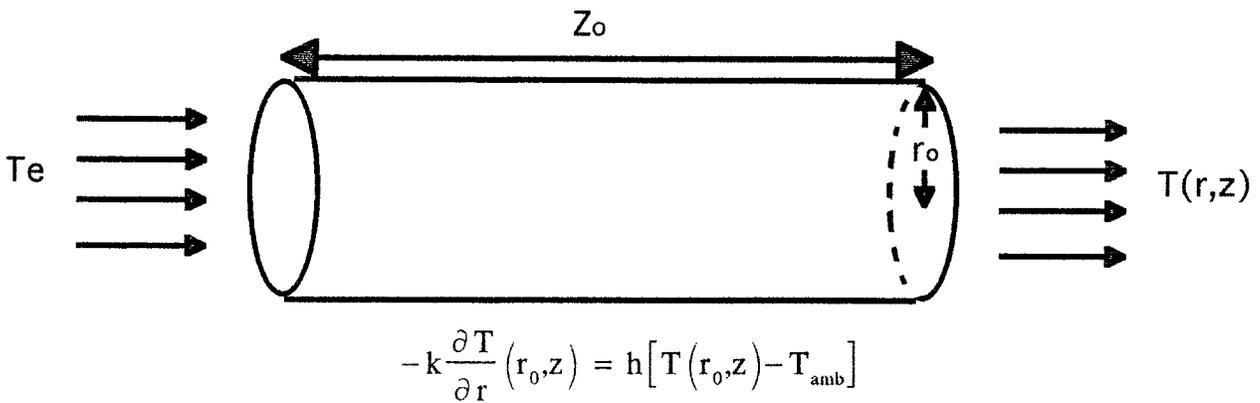


Figura C.1 Condiciones de frontera en el reactor fotocatalítico.

La ecuación de energía en términos de flujos de energía y de momento es:

$$\rho C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v_r \frac{\partial T}{\partial r} + v_\theta \frac{\partial T}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) = \quad (C.1)$$

donde:

$$-\left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(-r k \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(-k \frac{\partial T}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(-r k \frac{\partial T}{\partial z} \right) \right] + \text{gen}$$

T: temperatura del fluido

t : tiempo

r,θ,z: dirección radial, angular y axial, respectivamente

v: velocidad del fluido

- r : densidad del fluido
- C_p : calor específico a presión constante
- k : conductividad térmica
- gen: energía generada por el fluido

La ecuación (C.1) se simplifica debido a que $v_r = v_\theta = 0$ y además al considerar que el flujo de calor en la dirección angular es cero, es decir $\frac{\partial T}{\partial \theta} = 0$

$$\rho C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) = - \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(-r k \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(-r k \frac{\partial T}{\partial z} \right) \right] + \text{gen}, \quad (C.2)$$

$$\frac{1}{\alpha} \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) = - \left[\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right] + \frac{\text{gen}}{k}, \quad (C.3)$$

donde α es la difusividad térmica. Para facilitar la solución de la ecuación (C.3), se resuelve como una sucesión de estados estacionarios, de tal manera que al unirlos se puede obtener una buena aproximación de la dinámica temporal del proceso. Al eliminar la razón de cambio de la temperatura con el tiempo, se obtiene el modelo matemático que se desea resolver:

$$\frac{v_z}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial z} = - \left[\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right] + \frac{\text{gen}}{k} \quad (C.4)$$

La generación de energía dentro del reactor es igual a la energía directa solar que logra captar el colector,

$$q'' A_c = \text{gen}_v V \quad (C.5)$$

donde A_c es el área de captación y V es el volumen del reactor. Al integrar la generación volumétrica en el volumen del reactor, se obtiene la generación total,

$$\text{gen} = \int_0^z \int_0^{2\pi r_0} \int_0^r \text{gen}_v(r, \theta, z) dr d\theta dz \quad (C.6)$$

las correcciones correspondientes a las propiedades ópticas de los materiales que componen el DICEF(ver capítulo 3) se incluyen en la ecuación (C.7). La reflectancia del aluminio disminuye la cantidad de energía concentrada de la ecuación (C.6), la transmitancia del vidrio pyrex atenúa la radiación que logra pasar al interior del fotorreactor, y la absortancia del agua es la capacidad que tiene el agua para tomar la energía proporcionada por el concentrador.

$$gen = \rho_{alum} \tau_{vidrio} \alpha_{agua} \int_0^z \int_0^{2\pi} \int_0^{r_0} gen_v(r,\theta,z) dr d\theta dz \quad (C.7)$$

El modelo matemático está compuesto por la ecuación (C.4) y las siguientes condiciones de frontera:

$$1 \quad T(r,0) = T_e$$

$$2 \quad \frac{\partial T}{\partial r}(0,z) = 0$$

$$3 \quad k \frac{\partial T}{\partial r}(r,z) = h [T_0(r,z) - T_{amb}]$$

Suposiciones:

- 1 La energía absorbida por el agua en el reactor se comporta igual que una distribución normal regida por la ecuación:

$$P(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma^2}\right) \quad (C.8)$$

donde r son las diferentes localidades del radio, σ es la desviación estándar.

- 2 Se supone un flujo laminar dentro del reactor y un fluido incompresible. La distribución de velocidad es,

$$v_z = v_{z,\max} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \quad (C.9)$$

- 3 Las propiedades físicas permanecen constantes durante el proceso,
 4 La capacitancia del vidrio pyrex es nula.

Solución numérica del modelo matemático

La determinación de la temperatura dentro del reactor se obtendrá al aplicar la técnica de diferencias finitas con formulación implícita. la red nodal se presenta en la figura C.2. Las localidades de r y z están designadas por los límites n y m, respectivamente.

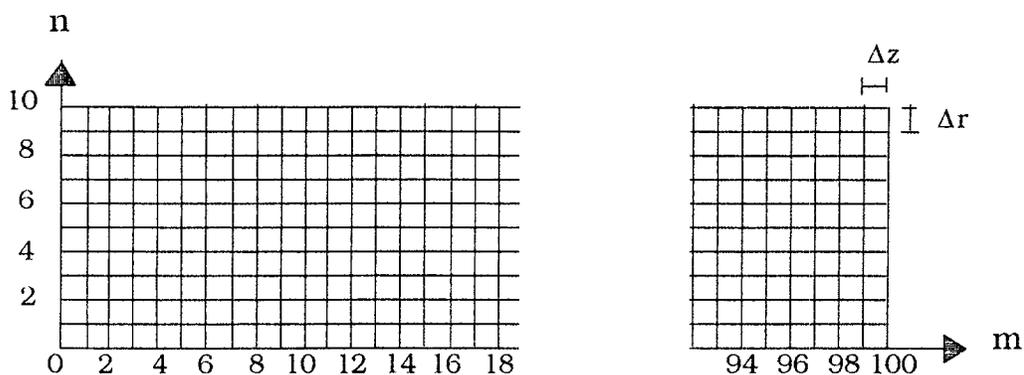


Figura C.2 Red nodal para el fotorreactor.

$$\begin{aligned} z &= m \Delta z & m &= 0,1,2,\dots,M & M &= 100 \\ r &= n \Delta r & n &= 0,1,2,\dots,N & N &= 10 \end{aligned}$$

Los valores de las derivadas se pueden aproximar como

$$\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = \frac{T_{n,m+1} + T_{n,m-1} - 2T_{n,m}}{\Delta z^2}$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} = \frac{T_{n+1,m+1} + T_{n-1,m-1} - 2T_{n,m+1}}{\Delta r^2}$$

$$\frac{\partial T}{\partial z} = \frac{T_{n,m+1} - T_{n,m}}{\Delta z}$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = \frac{T_{n+1,m+1} - T_{n-1,m+1}}{2\Delta r}$$

Al discretizar la ecuación diferencial parcial (C.4) con la sustitución de las aproximaciones anteriores, se obtiene la ecuación térmica nodal

$$\frac{v_z}{\alpha} \left(\frac{T_{n,m+1} - T_{n,m}}{\Delta z} \right) = \frac{T_{n+1,m+1} + T_{n-1,m+1} - 2T_{n,m}}{\Delta r^2} + \frac{1}{n\Delta r} \left(\frac{T_{n+1,m+1} - T_{n-1,m+1}}{2\Delta r} \right) \quad (C.10)$$

$$+ \frac{T_{n,m+1} + T_{n,m-1} - 2T_{n-1,m+1}}{2\Delta z^2} + \frac{\text{gen}(n\Delta r)}{k}$$

La energía generada también se discretiza y corresponde a:

$$\text{gen}(n\Delta r) = (\rho_{\text{alum}} \tau_{\text{vidrio}} \alpha_{\text{agua}}) \times q'' \times \text{fe}(n\Delta r) \times \frac{A_c/M}{V(n\Delta r)} \quad (C.11)$$

El volumen del reactor que se incluye en la ecuación (C.11), también se discretiza y se convierte en una función del radio,

$$V(n\Delta r) = \pi \left[(n\Delta r)^2 - ((n-1)\Delta r)^2 \right] \times \Delta z \quad (C.12)$$

el término $fe(n\Delta r)$ corresponde a la fracción de energía atrapada por el volumen $V(n\Delta r)$

$$fe(n\Delta r) = \int_{(n-1)\Delta r}^{n\Delta r} P(r) dr \quad (C.13)$$

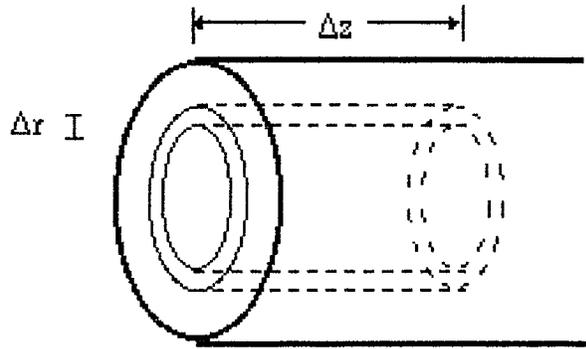


Figura C.3 Unidad de volumen del fotorreactor.

Reescribiendo la ecuación (C.10):

$$\left(\frac{1}{\Delta r^2} + \frac{1}{2n\Delta r^2} \right) T_{n+1,m+1} + \left(\frac{1}{\Delta z^2} - \frac{2}{\Delta r^2} - \frac{v_z}{\alpha \Delta z} \right) T_{n,m+1} + \left(\frac{1}{\Delta r^2} - \frac{1}{2n\Delta r^2} \right) T_{n-1,m+1} = \left(\frac{2}{\Delta z^2} - \frac{v_z}{\alpha \Delta z} \right) T_{n,m} + \frac{T_{n,m-1}}{\Delta z^2} + \frac{gen(n\Delta r)}{k} \quad (C.14)$$

Para simplificar, se definen las siguientes variables:

$$\gamma_n = \frac{1}{\Delta r^2} + \frac{1}{2n\Delta r^2} \quad \beta_n = \frac{1}{\Delta z^2} - \frac{2}{\Delta r^2} - \frac{v_z}{\alpha\Delta z}$$

$$\sigma_n = \frac{2}{\Delta z^2} - \frac{v_z}{\alpha\Delta z} \quad \lambda_n = \frac{1}{\Delta r^2} - \frac{1}{2n\Delta r^2}$$

La ecuación simplificada de la ecuación nodal es:

$$\gamma_n T_{n+1,m+1} + \beta_n T_{n,m+1} + \lambda_n T_{n-1,m+1} = \sigma_n T_{n,m} - \frac{T_{n,m-1}}{\Delta z^2} - \frac{\text{gen}(n\Delta r)}{k} \quad (\text{C.15})$$

Evaluación de las condiciones de frontera (CF)

CF1

$$T(r,0) = T_e$$

$$T_{n,0} = T_e$$

CF2

$$\frac{\partial T}{\partial r}(0,z) = 0$$

$$\frac{T_{1,m+1} - T_{-1,m+1}}{2\Delta r} = 0$$

$$T_{1,m+1} = T_{-1,m+1}$$

CF3

$$k \frac{\partial T}{\partial r}(r,z) = h [T_0(r,z) - T_{amb}]$$

$$-k \frac{T_{N+1,m+1} - T_{N-1,m+1}}{2\Delta r} = h [T_{Nm} - T_{amb}]$$

$$T_{N+1,m+1} = -\frac{2h\Delta r}{k} [T_{Nm} - T_{amb}] + T_{N-1,m+1}$$

Evaluando la ecuación (C.14) en $n=0$

$$\gamma_0 T_{1,m+1} + \beta_0 T_{0,m+1} + \lambda_0 T_{-1,m+1} = \sigma_0 T_{0,m} - \frac{T_{0,m-1}}{\Delta z^2} - \frac{gen(0 \Delta r)}{k} \quad (C.16)$$

Por la condición de frontera 2 se sabe que $T_{-1,m+1}$ es igual a $T_{1,m+1}$, entonces (C.16) se convierte en:

$$(\gamma_0 + \lambda_0) T_{1,m+1} + \beta_0 T_{0,m+1} = \left(\sigma_0 + \frac{1}{\Delta z^2} \right) T_{0,m} - \frac{gen(0 \Delta r)}{k} \quad (C.17)$$

en donde,

$$(\gamma_0 + \lambda_0) = \frac{2}{\Delta r^2} = \theta_0 \quad \beta_0 = \frac{1}{\Delta z^2} - \frac{2}{\Delta r^2} - \frac{v_{z,max}}{\alpha \Delta z} \quad \sigma_0 = \frac{2}{\Delta z^2} - \frac{v_{z,max}}{\alpha \Delta z}$$

Al evaluar en $n = N$ y sustituyendo la condición de frontera 3 se obtiene:

$$(\gamma_N + \lambda_N) T_{N+1,m+1} + \beta_N T_{Nm+1} = \left(\sigma_N + \gamma_N \frac{2h\Delta r}{k} \right) T_{Nm} - \frac{T_{Nm-1}}{\Delta z^2} - \gamma_N \frac{2h\Delta r}{k} T_{amb} \quad (C.18)$$

donde

$$\gamma_N + \lambda_N = \frac{2}{\Delta r^2} = \theta_N \quad \beta_N = \frac{1}{\Delta z^2} - \frac{2}{\Delta r^2} \quad \gamma_N = \frac{2}{\Delta r^2} + \frac{1}{2N\Delta r^2}$$

Para determinar la distribución de las temperaturas en el reactor en la posición $m+1$, se debe resolver el siguiente conjunto de ecuaciones.

$$0 \quad \beta_0 T_{0,m+1} + \theta_0 T_{1,m+1} = (\sigma_0 - 1/\Delta z^2) T_{0,m} - \text{gen}(0)/k$$

$$1 \quad \lambda_1 T_{0,m+1} + \beta_1 T_{1,m+1} + \gamma_1 T_{2,m+1} = \sigma_1 T_{1,m} - T_{1,m-1}/\Delta z^2 - \text{gen}(\Delta r)/k$$

$$2 \quad \lambda_2 T_{1,m+1} + \beta_2 T_{2,m+1} + \gamma_2 T_{3,m+1} = \sigma_2 T_{2,m} - T_{2,m-1}/\Delta z^2 - \text{gen}(2\Delta r)/k$$

....

$$9 \quad \lambda_9 T_{8,m+1} + \beta_9 T_{9,m+1} + \gamma_9 T_{10,m+1} = \sigma_9 T_{9,m} - T_{9,m-1}/\Delta z^2 - \text{gen}(9\Delta r)/k$$

$$10 \quad \theta_{10} T_{9,m+1} + \beta_{10} T_{10,m+1} = (\sigma_0 + -\gamma_{10} 2h\Delta r/k) T_{10,m} - T_{10,m-1}/\Delta z^2 + \gamma_{10} 2h\Delta r/k$$

El conjunto de ecuaciones lineales anteriores se puede expresar en la forma matricial,

$$A_{11 \times 11} T_{1 \times 11} = C_{1 \times 11}$$

donde $A_{11 \times 11}$ es la matriz de coeficientes, $T_{1 \times 11}$ son las temperaturas que se desean determinar y $C_{1 \times 11}$ son los coeficientes que dependen de la temperatura anterior.

$$\begin{bmatrix}
 \beta_0 & \theta_0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 \lambda_1 & \beta_1 & \gamma_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & \lambda_2 & \beta_2 & \gamma_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & \lambda_3 & \beta_3 & \gamma_3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & \lambda_4 & \beta_4 & \gamma_4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & \lambda_5 & \beta_5 & \gamma_5 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \lambda_6 & \beta_6 & \gamma_6 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \lambda_7 & \beta_7 & \gamma_7 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \lambda_8 & \beta_8 & \gamma_8 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \lambda_9 & \beta_9 & \gamma_9 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \theta_{10} & \beta_{10}
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 T_{0,m+1} \\
 T_{1,m+1} \\
 T_{2,m+1} \\
 T_{3,m+1} \\
 T_{4,m+1} \\
 T_{5,m+1} \\
 T_{6,m+1} \\
 T_{7,m+1} \\
 T_{8,m+1} \\
 T_{9,m+1} \\
 T_{10,m+1}
 \end{bmatrix}
 =
 \begin{bmatrix}
 C_{0,m} \\
 C_{1,m} \\
 C_{2,m} \\
 C_{3,m} \\
 C_{4,m} \\
 C_{5,m} \\
 C_{6,m} \\
 C_{7,m} \\
 C_{8,m} \\
 C_{9,m} \\
 C_{10,m}
 \end{bmatrix}$$

donde:

$$C_{0,m} = (\sigma_0 - 1/\Delta z^2) T_{0,m} - \text{gen}(0)/k$$

$$C_{1,m} = \sigma_1 T_{1,m} - T_{1,m-1}/\Delta z^2 - \text{gen}(\Delta r)/k$$

$$C_{2,m} = \sigma_2 T_{2,m} - T_{2,m-1}/\Delta z^2 - \text{gen}(2\Delta r)/k$$

....

....

$$C_{9,m} = \sigma_9 T_{9,m} - T_{9,m-1}/\Delta z^2 - \text{gen}(9\Delta r)/k$$

$$C_{10,m} = (\sigma_0 + \gamma_{10} 2h\Delta r/k) T_{10,m} - T_{10,m-1}/\Delta z^2 + \gamma_{10} 2h\Delta r/k$$