



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

0178

5

POSGRADO EN INGENIERÍA  
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA

*Transporte de Radiación Solar UV en  
un Reactor Fotocatalítico de Canal  
Parabólico*

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA  
(ENERGÍA)

PRESENTA:  
ING. QUÍM. SERGIO ARTURO CUEVAS VELASCO

DIRECTOR DE TESIS: DR. CAMILO ALBERTO ARANCIBIA BULNES

Se a la Dirección General de Bibliotecas  
JNAM a difundir en formato electrónico el  
contenido de este trabajo de investigación.

JUNIO 2003

NOMBRE: Sergio Arturo

Cuevas Velasco

FECHA: 03/VI/2003

FIRMA:

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

A



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

**TESIS  
CON  
FALLA DE  
ORIGEN**

*A MIS PADRES*

*MIGUEL Y DOLORES*

*Y HERMANOS*

*RUBEN, MIGUEL, GABRIELA, LIDIANA E IVANHOE*

---

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

B

---

## AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Camilo Alberto Arancibia Bulnes, por haber adquirido la responsabilidad de dirigir esta tesis, y por su invaluable ayuda al mejorar mis conocimientos sobre este tema.

A los miembros del jurado, Dr. Agustín Muhlia Velásquez, Dr. Jesús Antonio del Río Portilla, Dr. Raúl Rechtman Schrenzel y Dr. Jesús Carlos Ruiz Suárez, por sus comentarios y sugerencias sobre la tesis.

Un agradecimiento especial al Dr. Raúl Rechtman Schrenzel, por haber formado parte de mi comité desde los inicios del proyecto de tesis.

Al Dr. Claudio Estrada Gasca, por sus críticas y sugerencias sobre la tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada durante mis estudios de maestría.

Al proyecto CONACyT J36640-E, por la beca otorgada durante el desarrollo de la tesis.

Al Centro de Investigación en Energía (CIE) por las instalaciones prestadas durante la maestría y el desarrollo de la tesis.

A mis amigos: Cony, Bety, Yoloxochitl, Daniel, Omar, Germán, Carlos, por su apoyo incondicional. En especial a mi gran amiga Cony por estar siempre a mi lado.

*GRACIAS*

---

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

C

# ÍNDICE

<b>RESUMEN</b>		iii
<b>NOMENCLATURA</b>		iv
<b>INTRODUCCIÓN</b>		
<b>Fotocatálisis Solar: Un Medio para la Detoxificación de Aguas Contaminadas</b>		1
<b>CAPÍTULO 1</b>		
<b>Antecedentes, Fundamentación y Planteamiento del Problema</b>		3
1.1	Antecedentes	4
1.1.1	Reactores Fotocatalíticos Empleados en la Detoxificación del Agua	4
1.1.2	Estudios de Transporte de Radiación en Reactores Fotocatalíticos	9
1.2	Fundamentación	12
1.2.1	Mecanismos de la Fotocatálisis	12
1.2.2	Cinética de las Reacciones Fotocatalíticas	14
1.2.2.1	Dependencia en la Concentración de Reactante	15
1.2.2.2	Dependencia con la TLAVE	16
1.2.3	Transporte de Radiación	17
1.2.3.1	Intensidad de la Radiación en el Vacío	17
1.2.3.2	Atenuación por Absorción y Esparcimiento	18
1.2.3.3	Incremento de la Radiación por Emisión y Dispersión	20
1.2.3.4	La Ecuación de Transferencia de Radiación	22
1.2.4	Coefficientes de Absorción y Dispersión	23
1.3	Planteamiento del Problema	26
1.3.1	Objetivos de la Tesis	26
<b>CAPÍTULO 2</b>		
<b>Aproximación P1</b>		27
2.1	La aproximación P1	28
2.2	Las Ecuaciones de la Aproximación P1	30
2.3	Condiciones de Frontera para la Aproximación P1	31
2.4	Solución General de la Aproximación P1 en Coordenadas Cilíndricas	32
2.5	Solución de la Ecuación de la Radiación Local para Reactores Solares	35

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

<b>CAPÍTULO 3</b>		
<b>Distribución de la Radiación en Dos Reactores Solares</b>	<b>39</b>	
3.1	Distribución de Radiación Incidente en el Reactor Sin Concentrador Solar	40
3.2	Resultados de la Distribución de Radiación Sin Concentrador Solar	42
3.3	Distribución de Radiación Incidente en el Reactor Con Concentrador Solar de Canal Parabólico	48
3.4	Resultados de la Distribución de Radiación Con Concentrador Solar	49
3.5	Conclusiones	53
<b>CAPÍTULO 4</b>		
<b>Efecto de la Absorción de Radiación en la Velocidad de una Reacción Foto catalítica</b>	<b>55</b>	
4.1	Distribución de la Radiación y la Velocidad de Reacción	56
4.2	Resultados Para el Caso Sin Concentrador Solar	58
4.3	Resultados Para el Caso Con Concentrador Solar	60
4.4	Conclusiones	62
<b>CONCLUSIONES GENERALES</b>	<b>63</b>	
<b>APÉNDICE A</b>		
<b>Radiación Anisotrópica</b>	<b>65</b>	
<b>APÉNDICE B</b>		
<b>Derivación de las Ecuaciones de la Aproximación P1</b>	<b>66</b>	
<b>APÉNDICE C</b>		
<b>Radiación Transmitida en la Frontera</b>	<b>70</b>	
<b>APÉNDICE D</b>		
<b>Aproximaciones Polinomiales</b>	<b>74</b>	
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>75</b>	

# PAGINACIÓN DISCONTINUA

## **RESUMEN**

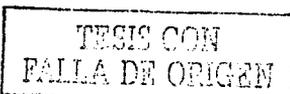
El tratamiento de las aguas contaminadas por medio de la radiación solar ha despertado gran interés en la comunidad científica. En particular, la fotocatalisis solar es un proceso que permite degradar una gran variedad de compuestos, mediante la absorción de radiación solar en un semiconductor que está en contacto con el agua. En esta tesis se estudia el problema de la absorción de radiación en reactores solares fotocatalíticos.

Parte de la investigación que se ha llevado a cabo sobre la detoxificación solar de las aguas empleando fotorreactores se describe en el capítulo 1, donde se presentan algunos diseños que han sido propuestos para degradar los compuestos químicos contaminantes del agua. También se exponen algunos de los conceptos básicos sobre fotocatalisis y se hace una breve introducción a la ecuación de transferencia de radiación (ETR), que es la base para el diseño de este tipo de reactores. Esta ecuación involucra los fenómenos ópticos (absorción, emisión y dispersión) que sufre un rayo de luz cuando incide sobre una partícula de fotocatalizador.

En el capítulo 2, se explica cómo nos auxiliamos de la aproximación P1 para simplificar la solución de la ETR. De esta forma se desarrolla un modelo analítico que nos permite evaluar la cantidad de radiación que se absorbe en cada punto del reactor. El modelo se particulariza a una geometría tubular, que es muy común en los reactores usados en fotocatalisis solar.

En el capítulo 3, se consideran dos casos para los cálculos de la radiación absorbida: uno de ellos es cuando el fotorreactor es iluminado directamente sin concentrador y el segundo cuando es iluminado por un concentrador solar de canal parabólico.

Finalmente, en el capítulo 4, se evalúa el efecto de la radiación absorbida sobre la velocidad de degradación de un contaminante. Para esto se usa un modelo cinético simple y se estudia la variación de la velocidad de reacción con la concentración de catalizador, determinando las condiciones óptimas para el sistema.



## Nomenclatura

$A$	área ( $\text{cm}^2$ )
$C$	concentración del reactante (g/l)
$C_L$	concentración local del reactante (g/l)
$c_{mz}$	velocidad de la luz en vacío ( $2.998 \times 10^{10}$ cm/s)
$C_P$	concentración de catalizador (g/l)
$c_L$	tasa local de absorción volumétrica de fotones (einstein)
$g$	parámetro de asimetría (adimensional)
$G$	radiación local espectral ( $\text{W cm}^{-2} \text{ nm}^{-1}$ )
$h$	constante de Planck ( $6.63 \times 10^{-34}$ J s)
$I_A$	intensidad de radiación ( $\text{W cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1} \text{ sr}^{-1}$ )
$N_A$	número de Avogadro ( $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )
$\hat{n}_b$	vector unitario normal a la frontera del tubo (adimensional)
$k_d$	constante de difusión ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\mathbf{q}$	vector de flujo radiativo ( $\text{W cm}^{-2} \text{ nm}^{-1}$ )
$q_e$	flujo radiativo entrando al reactor ( $\text{W cm}^{-2} \text{ nm}^{-1}$ )
$r$	coordenada radial dentro del reactor (cm)
$\mathbf{r}$	coordenada vectorial dentro del reactor (cm)
$\mathbf{r}_b$	posición del vector para punto en la frontera del tubo (cm)
$R_m$	variación de la concentración debido a la transferencia de masa (g/l·s)
$s$	distancia a lo largo de la dirección de propagación (cm)
$\hat{s}$	vector unitario en la dirección de propagación (adimensional)
$t$	tiempo (s)
$V_R$	volumen del reactor (l)
$V_1$	volumen del sistema (l)
$H_{\dot{z}}$	ganancia neta de energía radiativa ( $\text{W m}^{-2}$ )
$H_{\dot{z},ab}$	cantidad absoluta absorbida ( $\text{W m}^{-2}$ )
$H_{\dot{z},em}$	cantidad de energía emitida ( $\text{W m}^{-2}$ )
$H_{\dot{z},dis}$	cantidad absoluta dispersada ( $\text{W m}^{-2}$ )
$H_{\dot{z},exodis}$	cantidad de energía exodispersada ( $\text{W m}^{-2}$ )
$H_{\dot{z},endodis}$	cantidad de energía endodispersada ( $\text{W m}^{-2}$ )
$x, y, z$	coordenadas lineales a lo largo del tubo (cm)

**Letras Griegas**

$\alpha$	exponente cinético (adimensional)
$\beta_v$	parámetro óptico de velocidad de reacción (einstein <sup>1/2</sup> m <sup>3</sup> )
$\beta_\lambda$	coeficiente de extinción (m <sup>-1</sup> )
$\beta_\lambda^*$	coeficiente específico de extinción (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
$\theta$	coordenada angular alrededor del tubo (rad)
$\kappa_\lambda$	coeficiente de absorción (m <sup>-1</sup> )
$\kappa_\lambda^*$	coeficiente específico de absorción (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
$\lambda$	longitud de onda (nm)
$\rho$	reflectancia del tubo de vidrio (adimensional)
$\sigma_\lambda$	coeficiente de dispersión (m <sup>-1</sup> )
$\sigma_\lambda^*$	coeficiente específico de dispersión (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
$\tau_\lambda$	transmitancia del tubo de vidrio (adimensional)
$\omega$	albedo de dispersión (adimensional)
$\Delta x, \Delta y$	largo y ancho en cada punto de la malla (cm)
$\Omega$	ángulo sólido (sr)
$\infty$	Infinito

## INTRODUCCIÓN

### **Fotocatálisis Solar: Un Medio para la Detoxificación de Aguas Contaminadas**

El 70% de la superficie del planeta está cubierta por agua, de la cual sólo el 2.5% es dulce, y dos tercios de ésta última está congelada en los polos. De la cantidad restante, 20% se localiza en áreas demasiado remotas para su acceso por el hombre. Tres cuartas partes del 80% restante ocurren en forma de tormentas severas que dan lugar a inundaciones y, por tanto, no son fácilmente aprovechables. En consecuencia, el volumen utilizable del agua dulce es del orden de una sexta parte del 1% del volumen total del líquido en el planeta. Debido a la creciente población mundial y la industrialización, se ha puesto una gran presión en este limitado recurso. De la variedad de problemas ambientales que enfrentará la humanidad en los próximos años, el de la contaminación del agua es uno de los más importantes. Este problema y la creciente demanda de la sociedad para solucionarlo están dando lugar a regulaciones cada vez más estrictas. Esto impulsa el desarrollo de nuevas tecnologías de purificación [Doménech *et al.* 2001].

Los métodos usuales para el tratamiento de aguas incluyen tratamiento biológico, adsorción por carbón activado granulado u otros adsorbentes, o tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, permanganato de potasio, etc.). Sin embargo, estos procedimientos no siempre son suficientes para alcanzar niveles aceptables de purificación. Además, de que todos ellos tienen limitaciones fuertes. Por ejemplo, los tratamientos biológicos no se pueden usar con efluentes altamente tóxicos. Otra de las tecnologías más comunes, el carbón activado, se basa en la adsorción de las sustancias contaminantes en un sólido granulado. Queda luego pendiente el problema de la disposición o regeneración del carbón usado, para el cual no hay ninguna solución satisfactoria [Blake *et al.* 1992]. Debido a lo anterior se está dedicando un esfuerzo importante de investigación y desarrollo a los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs).

Lo que tienen en común los PAOs es la generación mediante procesos fisicoquímicos de especies químicas altamente reactivas, que interactúan con las sustancias a degradar [Glaze 1987]. En la mayor parte de los casos se trata del radical hidroxilo ( $\text{OH}^\bullet$ ), el cual posee una alta efectividad para la oxidación de materia orgánica.

Dentro de las PAOs, una subfamilia la constituyen las técnicas fotoquímicas. Estas utilizan radiación ultravioleta (UV) para

generar los radicales hidroxilo. Entre estos procesos se puede mencionar la Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/O<sub>3</sub>, Foto-Fenton, Ferrioxalato y otros complejos de Fe(III), UV/Peryodato, y la Fotocatálisis Heterogénea [Doménech *et al.* 2001]. De todas estas metodologías, la última es la que ha despertado más interés entre la comunidad científica [Blanco *et al.* 2001a y 2001b, Romero *et al.* 1999, Cabrera *et al.* 1996]. En la fotocatalisis heterogénea se usa un semiconductor de banda ancha (usualmente TiO<sub>2</sub> en fase anatasa) para absorber radiación UV y generar los radicales OH<sup>•</sup>. El semiconductor puede estar disuelto en forma de partículas micrométricas o fijo en un sustrato en contacto con el agua.

Esta tecnología tiene varias ventajas que la han hecho tan interesante [Blanco *et al.* 2001a, Blake *et al.* 1991]. Puede funcionar con una forma de energía limpia, como es la solar, lo que la convierte en una tecnología sostenible; en la mayoría de los casos destruye totalmente el contaminante (formando CO<sub>2</sub>, agua y ácidos minerales simples en concentraciones muy bajas) y no hay residuos que eliminar; no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes; y emplea como insumo básico una sustancia barata y no tóxica, el dióxido de titanio. Esta sustancia es filtrada al final del proceso (en el caso de partículas en suspensión) y puede ser reutilizada.

Todas las ventajas anteriores llevaron a considerar a la fotocatalisis como un posible método universal para el tratamiento de contaminantes orgánicos. Sin embargo también existen limitaciones: es un procedimiento relativamente lento, por lo que no se presta para el tratamiento de volúmenes muy grandes de agua; además, prácticamente todas las instalaciones comerciales usan lámparas UV en lugar de energía solar, lo cual vuelve apreciablemente más caro el proceso.

La segunda limitación, se debe superar parcialmente en el futuro cercano [Blanco *et al.* 2001a], en la medida que se está desarrollando fuertemente la tecnología de plantas solares. La primera es más compleja y su solución apunta hacia el mejoramiento de los catalizadores. Debido a esta limitación en la velocidad del proceso, actualmente se considera que esta tecnología es apropiada para el tratamiento de efluentes industriales de volúmenes no muy grandes, ya sea para permitir su descarga a los cursos naturales de agua, o para permitir su reutilización en el proceso industrial, minimizando los volúmenes totales de agua consumidos. Otro nicho de aplicación que se está explorando activamente es la posibilidad de brindar un procedimiento barato y para la potabilización de aguas de consumo por pequeñas comunidades aisladas.

## CAPÍTULO 1

### Antecedentes, Fundamentación y Planteamiento del Problema

Los fotorreactores solares emplean la radiación solar para llevar a cabo reacciones fotocatalíticas. Estas reacciones permiten degradar una gran variedad de compuestos químicos [Goslich *et al.* 1997, Romero *et al.* 1997]. La detoxificación solar de las aguas empleando varios diseños de fotorreactores para una mejor captación solar, ha despertado gran interés en los últimos años debido a su efectividad en la degradación de sustancias altamente tóxicas y compuestos inorgánicos. Los fenómenos ópticos más importantes que sufre la radiación solar en un reactor fotocatalítico son la absorción, la transmisión y la dispersión. La Ecuación de Transferencia de Radiación (ETR) describe todos estos fenómenos, como un balance de la energía de radiación dentro de un medio [Chandrasekhar 1960, Ishimaru 1997, Modest 1993].

## 1.1 Antecedentes

### 1.1.1 Reactores Fotocatalíticos Empleados en la Detoxificación del Agua

En muchas aplicaciones de la fotocatalisis se emplean lámparas como fuente de luz [Blanco *et al.* 2001a]. Las más empleadas son de mercurio, de xenón y simuladores solares, con longitudes de onda por debajo de los 400 nm, que son las útiles para excitar el  $\text{TiO}_2$ . Algunas lámparas proporcionan luz monocromática y otras un intervalo de longitudes de onda. Las irradiancias empleadas por estas lámparas van desde los 20 a los  $1350 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ . Existen varios sistemas comerciales basados en los distintos tipos de lámparas indicados anteriormente. Uno de estos sistemas se muestra en la fig.

1.1. La geometría estándar para estos reactores, tanto en versiones de laboratorio como en equipos comerciales, consiste en dos tubos concéntricos de vidrio. En el interior del tubo más pequeño se encuentra la lámpara y el agua a tratar circula a través del espacio existente entre los dos tubos.

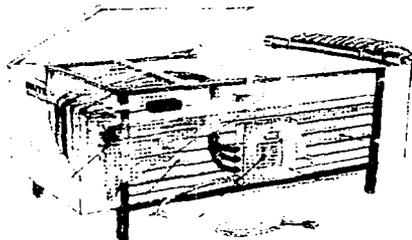


Figura 1.1 Sistema fotocatalítico comercial con 72 lámparas fluorescentes UV para tratamiento de aguas

Los fotorreactores solares se pueden dividir a grandes rasgos entre los que trabajan con radiación concentrada y los que trabajan con radiación no concentrada. Han habido una serie de estudios destinados a comparar el desempeño de los diferentes tipos de reactores [Giménez *et al.* 1999, Blanco *et al.* 2001b, Arancibia-Bulnes *et al.* 2002b]. Cada tipo de reactor tiene sus virtudes y defectos.

El primer tipo consiste básicamente en los sistemas de canal parabólico fig. 1.2. Este tipo fue de los primeros reactores solares usados en los años 80. Estos sistemas ya existían para aplicaciones solares térmicas y simplemente fueron adaptados para fotocatalisis. Para esto básicamente es necesario cambiar el receptor por un tubo de vidrio lo más transparente al UV. Se puede mejorar todavía el desempeño del sistema si se procura buscar una superficie reflejante que refleje la radiación UV lo mejor posible.

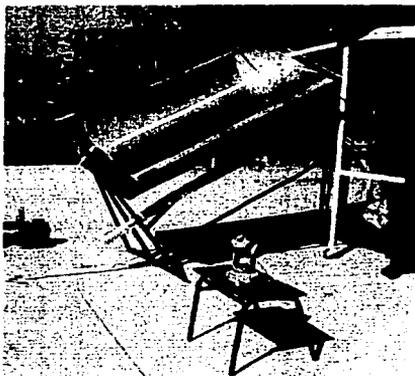


Figura 1.2 DICEF (Dispositivo Concentrador Para el Estudio de la Fotocatalisis)  
CIE (Centro de Investigación en Energía)

En general, estos reactores tienen mayor resistencia mecánica que los que no usan geometría tubular y son capaces de soportar altas presiones y que pueden ser operados con un flujo de más alta velocidad. La degradación de los contaminantes ocurre más rápido si se cuenta con altos niveles de irradiancia UV, aunque usando mayor área por unidad de volumen de fluido. Las desventajas importantes frente a otros sistemas son dos: no pueden concentrar (y, por tanto, aprovechar) la radiación solar difusa (fig. 1.3). Como se ha reseñado, la detoxificación catalítica con  $\text{TiO}_2$  como catalizador utiliza sólo la fracción UV del espectro solar. Ya que esta radiación no es absorbida por el vapor de agua atmosférico, se produce una dispersión de dicha radiación a lo largo de la atmósfera y ésta puede superar el 50% del total de radiación UV. La otra desventaja es la necesidad del seguimiento del sol, que complica y encarece la estructura y operación del sistema.

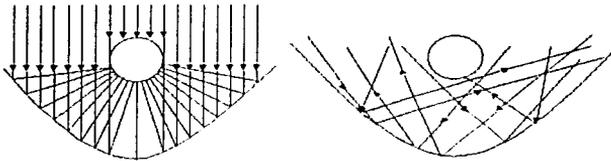


Figura 1.3. Reflexión de la radiación directa (izquierda) y difusa (derecha) por las paredes del reflector de un reactor tipo canal parabólico. Como se aprecia, el segundo tipo de radiación no impacta en el reactor tras ser reflejada

Por otro lado, los sistemas sin concentración solar tienen otras ventajas: (1) La falta de una superficie reflectiva (en algunos casos) reduce las pérdidas ópticas. (2) Estos sistemas son capaces de capturar la luz UV difusa así como la directa. (3) Son capaces de utilizar más eficientemente la luz que los sistemas con concentración. (4) No requieren seguimiento del sol. Sin embargo, estos sistemas también tienen desventajas, ya que, son mucho más grandes debido a que el mismo fotorreactor es el colector solar, por lo que hace necesario utilizar materiales baratos para su construcción y tener una área mucho mayor a aquellos que utilizan un concentrador solar [Alfano *et al.* 2000 y Alfano 1998].



Figura 1.4. Instalación experimental de un colector de placa plana

Algunos de los tipos de reactores sin concentración que se han usado se enumeran a continuación: reactores de placa plana, ya sea del tipo cascada (fig. 1.4) o placa hueca, los cuales trabajan con catalizador inmovilizado en la superficie de una placa por donde fluye el agua. Reactores tubulares, que consisten en gran cantidad

de pequeños tubos conectados en paralelo (fig. 1.5) y funcionan con flujos más altos que los de placa plana, aunque el funcionamiento es básicamente el mismo. Reactores de balsa superficial (fig. 1.6), que son atractivos para la industria de tratamiento de aguas de deshecho, ya que son de fácil construcción "in situ"; y finalmente los reactores tipo Concentrador Parabólico Compuesto (CPC).

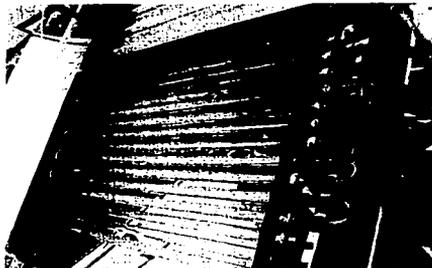


Figura 1.5 Colector tubular experimental (CIE-UNAM)



Figura 1.6 Instalación experimental de un colector tipo balsa superficial

Los reactores solares tipo CPC se pueden considerar como una combinación entre los parabólicos y los sistemas sin concentración [Rabl 1985], y suponen una de las mejores opciones para las aplicaciones fotocatalíticas utilizando la luz solar (Curcó *et al.* 2002). Este tipo de reactores son sistemas estáticos con una superficie reflejante compuesta por dos parábolas rotadas y enfocada hacia un fotorreactor cilíndrico (fig. 1.7). Estos dispositivos proporcionan una de las mejores ópticas para los sistemas de baja concentración

pudiendo además ser diseñados con una razón de concentración igual a uno, con lo que se consiguen las ventajas de los reactores sin concentración. En particular pueden trabajar tanto con radiación directa como difusa (fig. 1.8), distribuyéndola mucho mejor sobre todo el contorno del reactor en comparación a otros sistemas de baja concentración.

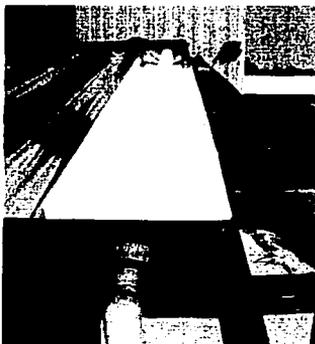


Figura 1.7. Colector tipo CPC (Instituto Mexicano de Tecnología del Agua).

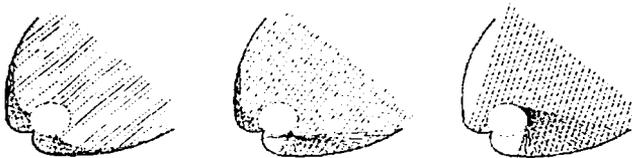


Figura 1.8 Radiación solar reflejada en un colector CPC. El colector acepta radiación desde diferentes direcciones lo que permite aprovechar la radiación difusa

En cualquier tipo de reactor fotocatalítico siempre es posible elegir entre tener el catalizador fijo sobre algún tipo de soporte dentro del reactor o en tenerlo en forma de partículas suspendidas. En el primer caso se simplifica un poco la operación del sistema al eliminarse la necesidad de recuperar el catalizador. Sin embargo, esto es a costa de una importante reducción en el rendimiento del

sistema. Con el catalizador en suspensión se ha encontrado una mejor eficiencia y transferencia de masa de las especies químicas del fluido al catalizador. En este caso el catalizador puede recuperarse por filtrado o mediante la desestabilización de la suspensión y la subsiguiente sedimentación del  $TiO_2$ .

### **1.1.2 Estudios de Transporte de Radiación en Reactores Fotocatalíticos**

Los reactores fotocatalíticos difieren de los reactores convencionales (de naturaleza térmica o térmica-catalítica) por la presencia de un campo de radiación que produce la activación del catalizador [Alfano *et al.* 2000]. Dentro del reactor la radiación UV sufre absorción y dispersión al interactuar con las partículas dispersas del catalizador. El campo de radiación requerido puede ser producido por lámparas artificiales o por radiación solar. La ETR (ecuación de transferencia de radiación), representa todos estos fenómenos ópticos.

La ETR es una ecuación diferencial ordinaria sencilla si la endodispersión es despreciada (ver sección 1.2.3.3). Sin embargo, el coeficiente de dispersión  $\sigma$ , no puede ser medido fácilmente con las mismas técnicas empleadas en la espectrofotometría y consecuentemente la exodispersión es difícil de conocer. Si el coeficiente de dispersión es significativo, la exodispersión convierte la ETR en una ecuación integro-diferencial que no es fácil para encontrar sus soluciones analíticas y difícil de resolver numéricamente en casos prácticos. Por esta razón, sólo pocos grupos han incluido la ETR completa en sus estudios de reacciones y reactores fotocatalíticos. Algunos de los diferentes métodos que han sido usados para analizar los resultados de los reactores fotocatalíticos activados por radiación UV se describen brevemente a continuación. Hay que señalar que la mayoría de estos trabajos se han hecho sobre reactores con lámparas, en los cuales las distribuciones de flujo incidente son más sencillas que para los reactores solares. En particular el grupo de Cassano y sus colaboradores, han llevado a cabo el trabajo más amplio y sistemático sobre reactores de lámpara, el cual se revisa en Alfano *et al.* (2000). Aquí sólo se discute un par de ejemplos de este trabajo.

Yokota *et al.* (1989), usaron un modelo de caminantes al azar (random walk) para la simulación Monte Carlo. El modelo se basa en tres suposiciones. En la primera, el reactor se dividió en secciones cúbicas equivalentes, cada una conteniendo una partícula sólida, así que, la probabilidad de que un rayo de luz choque con

una partícula será uniforme en todo el reactor. En la segunda, se permite que un rayo de luz viaje solamente en seis direcciones en coordenadas Cartesianas (las direcciones positiva y negativa de cada eje). Y por último, se considera la dispersión anisotrópica, considerando una cierta probabilidad de dispersión hacia una dirección e iguales probabilidades para las otras cinco direcciones. Los resultados se ajustan, mediante parámetros libres, a las mediciones de la radiación reflejada por suspensiones con diferentes tipos de partículas (plásticas, de arena y de porcelana).

Brucato y Rizzuti (1997a y 1997b), propusieron dos modelos simplificados para la estimación del campo radiante en reactores heterogéneos. Estos modelos permiten obtener soluciones analíticas. En la primera etapa del modelo se considera cero reflectancia, es decir, que el fotón tiene un 100% de probabilidad que sea absorbido al interactuar con una partícula del catalizador. En la segunda parte de esta investigación la hipótesis del primer modelo ya no es considerada, por lo que en este modelo el fenómeno de dispersión se trata de una manera sencilla usando un modelo de "dos flujos". Este tipo de modelo aplicable a geometrías plano-paralelas simplifica el problema de la dispersión considerando sólo dos direcciones posibles de propagación de la radiación ( $\pm z$ ; hacia adentro y hacia fuera del reactor). Se considera que cuando un fotón golpea una partícula, éste puede ser absorbido o dispersado, pero aquí sólo se supone una dispersión hacia atrás. El primer modelo se ajusta a mediciones experimentales de radiación transmitida. No se hace algún tipo de cálculos de velocidades de reacción.

Martin *et al.* (1996), resolvieron la ETR despreciando endodispersión bajo condiciones experimentales muy restringidas. Ellos estudiaron la descomposición fotocatalítica del cloroformo en solución acuosa empleando luz policromática. Se usó un reactor anular colocado en el eje focal de un reflector cilíndrico de sección transversal elíptica; en el otro eje focal se colocó una lámpara tubular de luz UV. Este sistema permite una irradiación uniforme fuera del reactor.

Romero *et al.* (1997), resolvieron numéricamente la ETR para una geometría cilíndrica. Se estudió en un reactor anular con una lámpara en la línea central, en donde se analizaron los efectos de la absorción y dispersión de la radiación por partículas suspendidas en el espacio anular. Esta investigación reporta la siguiente información: I) intensidades específicas como una función de la posición dentro del reactor y la distribución angular; II) radiación incidente y la tasa volumétrica local de la energía absorbida, ambas en función de la posición espacial dentro del reactor.

En la segunda categoría, la de reactores solares, hay mucho menos trabajo hecho. Los trabajos de la lista que sigue son probablemente todos los que se han publicado. Todos ellos hacen importantes simplificaciones al modelar el campo de radiación.

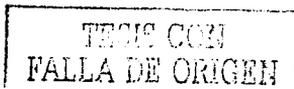
Brandi *et al.* (1999), comparan teóricamente la eficiencia de un reactor con concentrador parabólico y uno de placa plana, considerando un modelo muy simplificado tipo Lambert-Beer para la distribución de radiación absorbida. Se encuentra un uso más eficiente de la energía por el concentrador de placa plana.

Martín *et al.* (1999), analizan teóricamente un reactor solar de placa plana resolviendo numéricamente la ecuación de transferencia de radiación. Los autores estudian el efecto de la posición del sol en el cielo sobre la evolución de la concentración en el reactor.

Rossetti *et al.* (2002), usan un modelo teórico que desarrollaron previamente [Rossetti 1998] para predecir la absorción de la radiación dentro de un fotorreactor de placa plana, en el caso de una reacción de foto-fenton. Esta reacción es una fotocatalisis homogénea, y por tanto sin dispersión. El modelo de radiación se usa junto con un modelo cinético y permite predecir adecuadamente la evolución de las concentraciones de los contaminantes en el reactor.

Curcó *et al.* (2002), estudiaron la dependencia de la velocidad de reacción en función de la concentración del catalizador y la absorción de la luz en procesos fotocatalíticos. Los modelos propuestos relacionan la velocidad de reacción con la radiación absorbida por el catalizador (Titania en suspensión). Para aplicar estos modelos, el sistema se dividió en capas y cada capa en celdas, suponiendo que solamente hay una partícula (aglomerado) de catalizador en cada celda. La velocidad de reacción extensiva puede ser calculada como la suma de la velocidad de reacción de cada celda, siendo ésta proporcional a la luz absorbida por cada partícula. Se propusieron dos modelos diferentes para la propagación de la luz a través del medio (modelo exponencial y probabilístico). La integración de estos modelos, toma en cuenta la expresión de la velocidad de reacción, permitiendo obtener ecuaciones que pueden explicar las tendencias observadas en el tratamiento fotocatalítico de Cr(VI) y fenol, usando TiO<sub>2</sub> (Degussa-P25) en suspensión.

Arancibia-Bulnes *et al.* (2002b), usaron un modelo analítico basado en la aproximación P1 [Modest 1993] para la evaluación de la absorción de radiación en un reactor tubular fotocatalítico. El modelo



de radiación no cuenta con parámetros ajustables y toma en consideración la dispersión en todas direcciones. Se comparan los resultados de este modelo con los resultados obtenidos por simulaciones Monte Carlo y de una aproximación de tipo Lambert-Beer (despreciando dispersión), para un reactor iluminado por un concentrador solar parabólico. Una buena correspondencia se encontró con las simulaciones Monte Carlo, mientras que se muestra que el modelo tipo Lambert-Beer es inadecuado para el problema. Se llevaron a cabo experimentos para la degradación del pesticida carbarilo en un colector solar parabólico. El modelo se usa para calcular la constante de velocidad para esta degradación. Usando un modelo cinético con dos parámetros libres para describir esta velocidad, se logra un ajuste que describe bien el comportamiento de los resultados experimentales. Este modelo considera una condición de frontera muy simplificada, a diferencia del presente trabajo.

## **1.2 Fundamentación**

### **1.2.1 Mecanismos de la Fotocatálisis**

Las reacciones fotocatalíticas son el resultado de la absorción de un fotón en un semiconductor en el que se generan electrones y huecos que participan en reacciones de oxidación-reducción con el medio. Cuando la energía de los fotones incidentes es igual o más grande que el ancho de banda, la absorción ocurre y, electrones y huecos son formados entonces (fig. 1.9). El ancho de banda de un material representa la diferencia en la energía de los electrones en la banda de valencia y la banda de conducción. El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), tiene un ancho de banda de 3.2 eV. Como un electrón es promovido de la banda de valencia a la banda de conducción deja un hueco positivo. El hueco positivo y el electrón negativo pueden recombinarse con la liberación de energía térmica, a menos que ellos interactúen con átomos vecinos de otros materiales para generar reacciones químicas. Tales reacciones son conocidas como fotoreacciones. Si la reacción involucra átomos o moléculas que actúan como catalizadores, la reacción es conocida como fotocatalítica.

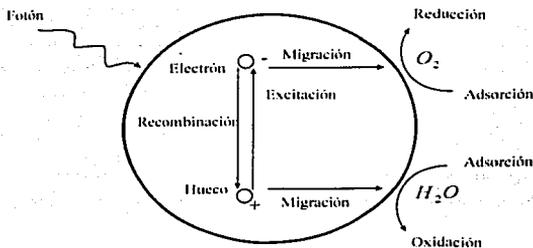
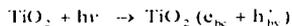


Figura 1.9. Reacción de Oxido-Reducción en TiO<sub>2</sub> con Irradiación

Los pares electrón-hueco pueden recombinarse en el interior de la partícula o pueden emigrar a su superficie por difusión. Los portadores de carga que llegan a la superficie del material pueden participar en reacciones químicas. El porcentaje del total de portadores generados que están disponibles en la superficie para las reacciones se conoce como rendimiento cuántico del proceso. Estos portadores reaccionan con moléculas que se encuentran adsorbidas en la superficie del catalizador. Los huecos en particular, pueden generar radicales OH<sup>•</sup> o participar directamente en reacciones oxidativas [Brandi *et al.* 2000, Romero *et al.* 1999]. Estos radicales son altamente reductores y desencadenan una gran variedad de reacciones conducentes a la destrucción de los contaminantes (mineralización). Las siguientes ecuaciones describen reacciones de oxido-reducción [Goswami *et al.* 2000]. En las dos primeras se describe la generación de pares y su recombinación

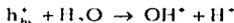


En donde  $e_{bc}$  y  $h_{bv}^+$  representan un electrón en la banda de conducción o un hueco en la de valencia, respectivamente. El

electrón puede ser consumido por un componente/molécula adsorbida en la superficie del catalizador, frecuentemente oxígeno



Los huecos pueden reaccionar con las especies adsorbidas, pero generalmente son capturados por el agua o grupos OH<sup>-</sup> superficiales formando radicales hidroxilo, normalmente retenidos en la superficie del catalizador [Greta *et al.* 2001].



Estos radicales son altamente reactivos frente a la mayoría de las moléculas orgánicas y muchas especies inorgánicas. Pueden oxidar directamente una molécula orgánica  $\text{C}_l\text{H}_m\text{X}_n$  a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  o compuestos intermedios



donde X es cualquier átomo formando parte de la molécula y  $y$ ,  $z$ ,  $l$ ,  $m$ ,  $n$ , son constantes de equilibrio de la reacción particular que esté teniendo lugar. Estas reacciones son influenciadas por una variedad de parámetros que afectan su velocidad de reacción y se verán a continuación.

## 1.2.2 Cinética de las Reacciones Fotocatalíticas

Un entendimiento de las velocidades de reacción y como ésta es influenciada por diferentes parámetros es importante para el diseño y optimización de los procesos fotocatalíticos. La velocidad de degradación fotocatalítica depende de varios factores como la intensidad luminosa, tipo de catalizador, concentración de oxígeno, pH, presencia de iones inorgánicos y concentración del reactante orgánico.

En particular, si se toma en cuenta la intensidad luminosa y la concentración de reactante orgánico, se puede escribir la siguiente expresión para la degradación del contaminante

$$\frac{dC'}{dt} = -F_1(C'_l) F_2(e_l) \quad (1.1)$$

donde  $F_1(C'_l)$  es una función de la concentración local (en cada punto del sistema) del reactante a degradar y  $F_2(e_l)$  una función de la Tasa Local de Absorción Volumétrica de Fotones (TLAVF). Esta última es la cantidad de moles de fotones (Einsteins)<sup>1</sup> absorbidos por segundo y por unidad de volumen en cada punto. La evaluación de la TLAVF se discutirá mas adelante. En el caso de un reactor perfectamente mezclado, la concentración  $C'$  sería la misma en todo punto (igual a la concentración promedio  $C'$ ) y se tendría la siguiente expresión para su evolución

$$\frac{dC'}{dt} = -F_1(C') \frac{1}{V_T} \int_{V_R} F_2(e_l) dV' \quad (1.2)$$

donde  $V_T$  es el volumen total del sistema y  $V_R$  el de la parte iluminada (reactor).

### 1.2.2.1 Dependencia en la Concentración de Reactante

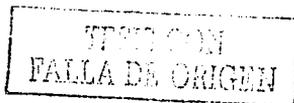
Una de las ecuaciones más sencillas y usadas para describir la cinética del proceso fotocatalítico es la de Langmuir-Hinshelwood (L-H) [Goswami *et al.* 2000, Blanco *et al.* 2001a].

$$F_1(C') = \frac{K_1 K_2 C'}{(1 + K_2 C')} \quad (1.3)$$

donde  $C'$  es la concentración del soluto (sustancia a degradar),  $K_1$  la constante de velocidad de reacción,  $K_2$  la constante de adsorción y  $t$  representa el tiempo. Esta ecuación modela originalmente un mecanismo de reacción en el que participan un equilibrio de adsorción y una reacción superficial lenta, en el caso ideal para que la ecuación sea derivada.

Las constantes de velocidad de reacción son útiles para comparar las velocidades de reacción bajo diferentes condiciones experimentales. Una vez que las constantes de reacción  $K_1$  y  $K_2$

<sup>1</sup> Aunque el Einstein no es una unidad de medida estandarizada en fotocatalisis es importante, ya que la velocidad de reacción depende del número de fotones absorbidos por las partículas y no tanto de la cantidad precisa de energía absorbida



han sido evaluadas, la desaparición del reactante puede ser estimada si todos los otros factores son constantes.

Para bajas concentraciones del soluto,  $C^*$  es muy pequeña, lo que hace al denominador de la expresión de L-H aproximadamente igual a uno. Esto reduce la expresión de L-H a una expresión de primer orden:

$$F_1(C^*) = K_1 K_2 C^* = k C^* \quad (1.4)$$

Esta ecuación es aplicada a muchas reacciones fotocatalíticas.

### 1.2.2.2 Dependencia con la TLAVF

La velocidad de reacción depende de la tasa local volumétrica de absorción de fotones. Esto es, cuántos fotones se absorben en cada punto del reactor por unidad de tiempo y volumen. Desde hace tiempo se sabe que si la intensidad de la iluminación es baja, la velocidad de reacción es proporcional a ella, mientras que cuando es alta, la velocidad es proporcional más bien a su raíz cuadrada [Giménez y Curcó 2001, Blake *et al.* 1991, Bahnmann *et al.* 1991]. Por esta razón una propuesta común es la función

$$F_2(e_t) = K_1 e_t^\alpha \quad (1.5)$$

donde  $\alpha$  toma valores de 0.5 a 1.0.

Por otro lado, suponiendo un estado estacionario en la generación de radicales hidroxilo y equilibrio en adsorción, en muchas reacciones se puede llegar a expresiones del tipo (ver por ejemplo, Blake *et al.* 1992, pag. 181)

$$F_2(e_t) = \frac{A}{1 + A^2 + B e_t} \quad (1.6)$$

donde  $A$  y  $B$  son constantes que dependen de las constantes de reacción de las diferentes etapas de la ruta de degradación. Cuando la TLAVF es baja ( $B e_t \ll A^2$ ) la expresión anterior se puede aproximar como

$$F_2(e_t) \approx \frac{B}{2A} e_t \quad (1.7)$$

es decir, existe una dependencia lineal entre la velocidad de reacción y  $e_t$ . En cambio, cuando la intensidad es alta ( $B e_t \gg A^2$ ) se obtiene una dependencia del tipo raíz cuadrada

$$F_2(e_t) \approx \sqrt{B e_t} \quad (1.8)$$

De modo que la expresión (1.6) cumple los dos casos que se observan experimentalmente.

### 1.2.3 Transporte de Radiación

Debido a la dependencia de las reacciones fotocatalíticas con la presencia de luz, hacer un estudio detallado de ellas requiere de una descripción precisa de la distribución de la luz dentro del reactor. La solución de la ecuación de transporte de radiación (ETR) es una de las mejores formas para acceder a tal información.

Para resolver esa ecuación, un mínimo de dos parámetros (coeficientes de absorción y de dispersión) y una función de fase son necesarias para cada longitud de onda. Estos atributos son directamente asociados a la conducta óptica del sistema [Cabrera et al. 1996]

#### 1.2.3.1 Intensidad de la Radiación en el Vacío

La energía de radiación transferida en la dirección  $\hat{s}$ , en el intervalo de tiempo  $dt$ , dentro del ángulo sólido  $d\Omega$ , longitud de onda  $d\lambda$  y una área  $dA$ , se define como  $I(\mathbf{r}, \hat{s}, t) dA d\lambda d\Omega dt$  donde  $I(\mathbf{r}, \hat{s}, t)$  es la intensidad de la radiación. Esta cantidad es la variable más apropiada para describir la transferencia de la energía de radiación en un medio [Modest 1993]. Considerando la intensidad de radiación penetrando en un ángulo normal a través de un área infinitesimal (ficticia)  $dA_1$  en la posición  $\mathbf{r}_1$  y al tiempo  $t_1$  (fig. 1.10), podemos observar que la cantidad de energía que pasa de  $dA_1$  en un intervalo  $dt$  y una longitud de onda  $d\lambda$  a la superficie infinitesimal  $dA_2$  es  $I_1(\mathbf{r}_1, \hat{s}, t_1) dt d\Omega_1 d\lambda dA_1$ , donde  $d\Omega_1$  es el ángulo sólido en el que  $dA_2$  se ve desde  $dA_1$ . Por otro lado, si la radiación llega de  $\mathbf{r}_2$  a  $\mathbf{r}_1$  al tiempo  $t_2 = t_1 + r_2 - r_1 / c$ , se puede decir que la energía a través de  $dA_2$  y que está llegando de  $dA_1$ , es:  $I_2(\mathbf{r}_2, \hat{s}, t_2) dt d\Omega_2 d\lambda dA_2$ .

Como ambas cantidades de energía son iguales,

$$I_{\lambda}(r_1, \delta, t_1) dt d\Omega_{1-2} d\lambda dA_1 = I_{\lambda}(r_2, \delta, t_2) dt d\Omega_{2-1} d\lambda dA_2 \quad (1.9)$$

es decir

$$I_{\lambda}(r_1, \delta, t_1) dt \frac{dA_2}{(r_2 - r_1)^2} d\lambda dA_1 = I_{\lambda}(r_2, \delta, t_2) dt \frac{dA_1}{(r_1 - r_2)^2} d\lambda dA_2 \quad (1.10)$$

podemos concluir que

$$I_{\lambda}(r_2, \delta, t_1 + |r_2 - r_1|/c) = I_{\lambda}(r_1, \delta, t_1) \quad (1.11)$$

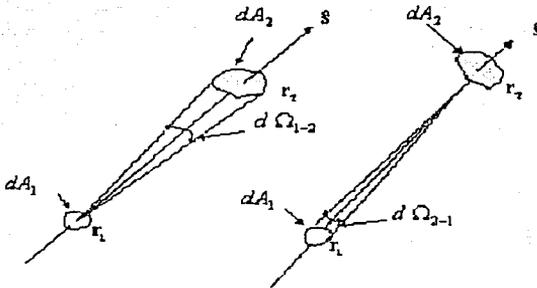


Figura 1.10. Intensidad de Radiación en el Vacío

Esto quiere decir que la intensidad radiativa es constante a lo largo de su trayectoria en ausencia de un medio absorbedor o dispersor.

### 1.2.3.2 Atenuación por Absorción y Esparcimiento

La radiación que viaja a través de un medio heterogéneo puede sufrir absorción o esparcimiento (dispersión) [Modest 1993]. La fig. 1.11 muestra los fenómenos ópticos que sufre la radiación al encontrarse con una partícula. Básicamente, si un fotón tiene más energía que el ancho de banda (ver sección 1.2) de un material (catalizador), éste será absorbido o dispersado. Si su energía es menor sólo puede ser dispersado.

Cuando la radiación viaja a través de un medio en el que hay partículas en suspensión se ha observado que la cantidad absoluta de *absorción* es directamente proporcional a la magnitud de la energía incidente así como de la distancia que la radiación viaja a través de ese medio. De esta manera,

$$(dl_\lambda)_{\text{abs}} = W'_{\text{abs}} ds = -\kappa_\lambda I_\lambda ds \quad (1.12)$$

donde  $(dl_\lambda)_{\text{abs}}$  es la variación de la intensidad por absorción y  $W'_{\text{abs}} ds$  el coeficiente de atenuación de esta proporcionalidad con la distancia. La constante de proporcionalidad  $\kappa_\lambda$  es conocida como el coeficiente de absorción, y el signo negativo se introduce porque la intensidad decrece.

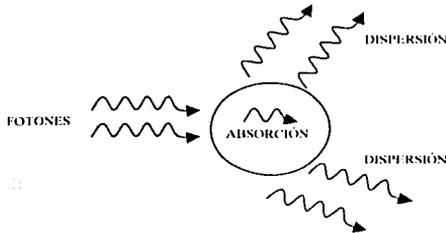
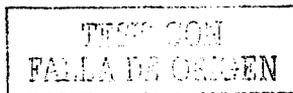


Figura 1.11. Interacción de la radiación con una partícula

La radiación además de atenuarse por absorción también lo hace por *dispersión*<sup>2</sup> ( $W'_{\text{ex,abs}} ds$ ). La diferencia entre los dos fenómenos es que la energía absorbida es convertida en energía interna, mientras que la energía dispersada sólo es removida de la dirección de propagación  $\xi$  (exodispersión) y aparece como un incremento a lo largo de otra dirección. De esta manera, podemos escribir que

$$(dl_\lambda)_{\text{ex,abs}} = W'_{\text{ex,abs}} ds = -\sigma_\lambda I_\lambda ds \quad (1.13)$$

<sup>2</sup> Gustav Mie desarrolló en 1908 la teoría que explica la absorción y dispersión de radiación electromagnética debido a partículas esféricas (Bohren y Huffman 1983). Esta teoría no es fácil de aplicar porque requiere información muy precisa sobre las características de las partículas, y no es aplicable a partículas de formas arbitrarias. En este trabajo se usan coeficientes de absorción y dispersión tomados de la literatura (ver sección 1.2.4).



donde  $(I I_\lambda)_{\text{exodis}}$  es la variación de la intensidad por dispersión y la constante de proporcionalidad  $\sigma_\lambda$  es el coeficiente de dispersión. Sumando los coeficientes de absorción y dispersión se obtiene la atenuación total representada por el coeficiente de extinción. Esto es,

$$\beta_i = \kappa_i + \sigma_i \quad (1.14)$$

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

$$\omega = \frac{\sigma_\lambda}{\beta_\lambda} \quad (1.15)$$

La longitud del camino libre medio de un fotón en el sistema entre colisión y colisión está dada por

$$l_c = \beta_\lambda^{-1} \quad (1.16)$$

Si el sistema (reactor) tiene un tamaño característico  $L$ , este tamaño equivale a un número de caminos libres medios, conocido como profundidad óptica del sistema

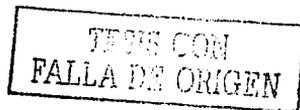
$$\tau_{\text{opt}} = L / l_c = L \beta_\lambda \quad (1.17)$$

Basada en el coeficiente de extinción medido en un punto en la pared ( $\tau_{\text{opt}} = 0$ ) hacia el punto en consideración ( $\tau'_{\text{opt}} = \tau_{\text{opt}}$ ), en la dirección  $\hat{s}$ .

### 1.2.3.3 Incremento de la Radiación por Emisión y Dispersión

Al viajar a través de un medio en la dirección  $\hat{s}$ , la radiación pierde fotones por absorción y exodispersión, pero al mismo tiempo los gana por emisión y dispersión desde otras direcciones hacia la dirección  $\hat{s}$ .

La *intensidad de radiación emitida* (que es la cantidad de energía de radiación emitida por unidad de área) a lo largo de una trayectoria debe ser proporcional a la longitud de la trayectoria y ésta debe ser proporcional a la energía local contenida en el medio en equilibrio termodinámico local a cierta temperatura, por lo tanto, esta



intensidad en cualquier punto del medio debe ser igual a la intensidad de radiación de cuerpo negro a esa temperatura, esto es,

$$(dI_{\lambda})_{em} = W_{em} dS = \kappa_{\lambda} I_{b\lambda} dS \quad (1.18)$$

donde  $(dI_{\lambda})_{em}$  es la variación de la intensidad por emisión,  $W_{em} dS$  es el coeficiente de proporcionalidad de esta variación con la distancia y  $I_{b\lambda}$  es la intensidad de radiación de cuerpo negro. Según la ley de Kirchhoff [Modest 1993], la constante de proporcionalidad para la emisión es la misma que la de la absorción. Se puede definir la emisividad de un medio isotérmico, como la cantidad de energía emitida sobre una cierta trayectoria  $\hat{s}$  que escapa dentro de una dirección dada (sin haber sido absorbida entre el punto de emisión y el punto de salida).

Para entender el *aumento de radiación por dispersión* (llamado también endodispersión), consideremos el flujo de energía de radiación que incide sobre un elemento de volumen  $dV = dA dS$ , en la dirección  $\hat{s}_i$  (fig. 1.12). Retomando la definición de la intensidad de radiación, se puede calcular el flujo de energía incidiendo sobre  $dA$  en un ángulo sólido  $d\Omega$ , como

$$I_i(\hat{s}_i)(dA \hat{s}_i \cdot \hat{s}) d\Omega, d\lambda$$

Este flujo viaja a través de  $dV$  una distancia  $dS / (\hat{s}_i \cdot \hat{s})$ . Entonces, la cantidad total de energía dispersada fuera de la dirección  $\hat{s}_i$  es, de acuerdo a la ecuación (1.13),

$$\sigma_i [I_i(\hat{s}_i)(dA \hat{s}_i \cdot \hat{s}) d\Omega, d\lambda] \left[ \frac{dS}{\hat{s}_i \cdot \hat{s}} \right] = \sigma_i I_i(\hat{s}_i) dA d\Omega, d\lambda dS \quad (1.19)$$

De este total, una fracción  $\Phi_i(\hat{s}_i, \hat{s}) d\Omega / 4\pi$  es dispersada dentro del ángulo sólido  $d\Omega$  alrededor de la dirección  $\hat{s}$ . La función  $\Phi_i(\hat{s}_i, \hat{s})$  es conocida como la función fase de dispersión y describe la probabilidad de que un fotón que viaja en cierta dirección  $\hat{s}_i$  sea dispersado dentro del ángulo sólido  $d\Omega$  a otra dirección  $\hat{s}$ . La constante  $4\pi$  se incluye por conveniencia, con el propósito de normalizar la función fase

$$\frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} \Phi_i(\hat{s}_i, \hat{s}) d\Omega = 1$$

En particular, si cantidades iguales de energía son dispersadas en todas direcciones, entonces  $\Phi_\lambda = 1$ .

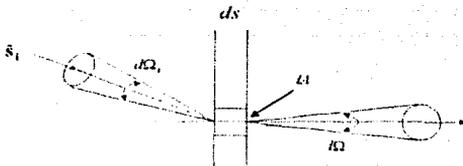


Figura 1.12 Redireccionamiento de la intensidad de radiación por dispersión

La cantidad de energía dispersada fuera del ángulo sólido  $d\Omega_1$ , hacia el ángulo sólido  $d\Omega_2$  es entonces

$$\sigma_\lambda I_\lambda(\xi_1) dA d\Omega_1 d\lambda ds \frac{\Phi_\lambda(\xi_1, \xi_2)}{4\pi} d\Omega_2 \quad (1.20)$$

podemos calcular el flujo de energía dispersado en la dirección  $\xi$  llegando de todas direcciones  $\xi_1$ , por integración sobre el ángulo sólido  $d\Omega_1$ ,

$$(dI_\lambda)_{\text{end-}ds}(\xi) dA d\Omega_2 d\lambda = \int_{4\pi} \sigma_\lambda I_\lambda(\xi_1) dA d\Omega_1 d\lambda ds \Phi_\lambda(\xi_1, \xi) \frac{d\Omega_1}{4\pi} \quad (1.21)$$

o

$$W_{\text{end-}ds} ds = ds \frac{\sigma_\lambda}{4\pi} \int_{4\pi} I_\lambda(\xi_1) \Phi_\lambda(\xi_1, \xi) d\Omega_1 \quad (1.22)$$

Esta ecuación será necesaria para realizar el balance de la energía de radiación que se describe a continuación.

#### 1.2.3.4 La Ecuación de Transferencia de Radiación

Si sumamos las diferentes contribuciones se obtiene la ganancia neta de energía ( $W'_\lambda$ ) a lo largo de la propagación de la radiación ( $ds$ )

$$dW'_\lambda = W'_\lambda ds = (W'_{\text{em}} - W'_{\text{abs}} + W'_{\text{ex-}ds} + W'_{\text{end-}ds}) ds \quad (1.23)$$

usando las ecuaciones (1.12), (1.18), (1.22) y (1.23) se obtiene

$$\frac{dI_\lambda}{ds} = \kappa_\lambda I_{b\lambda} - \kappa_\lambda I_\lambda - \sigma_\lambda I_\lambda + \frac{\sigma_\lambda}{4\pi} \int_{4\pi} I_\lambda(\hat{s}_i) \Phi_\lambda(\hat{s}_i, \hat{s}) d\Omega, \quad (1.24)$$

La derivada a lo largo de la trayectoria se puede calcular también como  $dI_\lambda/ds = \hat{s} \cdot \nabla I_\lambda$ . Introduciendo esto y el coeficiente de extinción en la ecuación, finalmente se tiene que

$$\hat{s} \cdot \nabla I_\lambda = \kappa_\lambda I_{b\lambda} - \beta_\lambda I_\lambda + \frac{\sigma_\lambda}{4\pi} \int_{4\pi} I_\lambda(\hat{s}_i) \Phi_\lambda(\hat{s}_i, \hat{s}) d\Omega, \quad (1.25)$$

Para la fotocatalisis interesan los sistemas a temperaturas bajas, por lo que se puede ignorar el término de emisión y la ecuación queda

$$\frac{dI_\lambda}{ds} = \hat{s} \cdot \nabla I_\lambda = -\beta_\lambda I_\lambda + \frac{\sigma_\lambda}{4\pi} \int_{4\pi} I_\lambda(\hat{s}_i) \Phi_\lambda(\hat{s}_i, \hat{s}) d\Omega, \quad (1.26)$$

donde el gradiente de intensidad se convirtió en una derivada total desde que asumimos que el proceso debe ser cuasi-estático.

## 1.2.4 Coeficientes de Absorción y Dispersión

El dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) es uno de los catalizadores más atractivos debido a su bajo costo, bajo nivel de toxicidad y a que su fotocorrosión puede ser fácilmente evitada [Cabrera *et al.* 1996]. A continuación se presentan algunas características ópticas del TiO<sub>2</sub> en el agua. Los coeficientes específicos de extinción, absorción y dispersión,  $\beta_\lambda$ ,  $\kappa_\lambda$  y  $\sigma_\lambda$ , fueron obtenidos por Brandi, Alfano y Cassano [Brandi *et al.* 1999] en función de la longitud de onda en el rango de 295 a 405 nm, siguiendo un procedimiento desarrollado por Cabrera, Alfano y Cassano [Cabrera *et al.* 1996]. Estos coeficientes se diferencian de los coeficientes que ya se han descrito, por que son independientes de la concentración del catalizador ( $c_f$ ). La relación entre ambos tipos de coeficientes es

$$\begin{aligned}
 \beta_{\lambda} &= c_p \beta_{\lambda}^* \\
 \kappa_{\lambda} &= c_p \kappa_{\lambda}^* \\
 \sigma_{\lambda} &= c_p \sigma_{\lambda}^*
 \end{aligned}
 \tag{1.27}$$

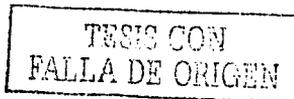
Estos coeficientes son necesarios para aplicarlos en la ETR y para calcular valores precisos de velocidades de reacción. Además, estos datos son indispensables para escalar diseños de los reactores. Se presentan tablas de estos parámetros para el TiO<sub>2</sub> tipo Aldrich y Degussa P25 [Brandi *et al.* 1999], ya que se utilizarán más adelante.

Tabla 1. Propiedades ópticas del TiO<sub>2</sub> tipo Aldrich.

$\lambda$ (nm)	$\kappa^*$ (cm <sup>2</sup> / g)	$\sigma^*$ (cm <sup>2</sup> / g)	$\beta^*$ (cm <sup>2</sup> / g)
295	8356.20	26934.80	35291.00
305	8531.40	27098.60	35630.00
315	8797.20	27079.80	35877.00
325	8921.60	27551.40	36473.00
335	8995.30	28332.70	37328.00
345	8340.20	30018.80	38359.00
355	6435.30	32956.70	39392.00
365	3045.30	37261.70	40307.00
375	950.50	39818.50	40769.00
385	379.30	41053.70	41433.00
395	239.10	42005.90	42245.00
405	192.80	42580.20	42773.00

Tabla 2. Propiedades ópticas del TiO<sub>2</sub> tipo Degussa P25.

$\lambda$ (nm)	$\kappa^*$ (cm <sup>2</sup> / g)	$\sigma^*$ (cm <sup>2</sup> / g)	$\beta^*$ (cm <sup>2</sup> / g)
295	20517.00	46591.00	67108.00
305	19927.00	47861.00	67788.00
315	18722.00	50418.00	69140.00
325	15872.00	54528.00	70400.00
335	11775.00	55877.00	67652.00
345	8081.60	55056.40	63138.00
355	4776.50	54582.50	59359.00
365	2547.80	52547.20	55095.00
375	1292.50	50012.50	51305.00
385	432.54	47566.46	47999.00
395	0.00	45071.00	45071.00
405	0.00	42343.00	42343.00



El comportamiento de los valores para  $\kappa_{\lambda}^*$  y  $\sigma_{\lambda}^*$  de ambos catalizadores se observa mejor en los siguientes gráficos (fig. 1.13 y 1.14). Se muestra que los coeficientes de esparcimiento pueden ser más de dos veces más grandes que los de absorción, lo que indica el predominio de la dispersión en los reactores fotocatalíticos.

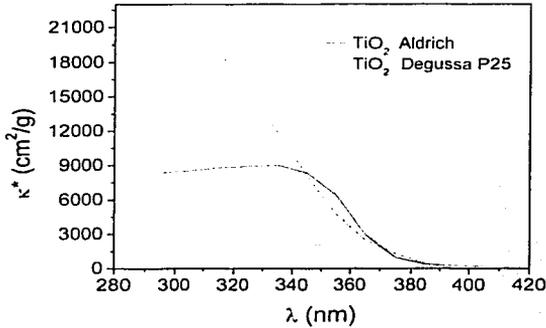


Figura 1.13. Coeficientes de absorción para los dos tipos de  $\text{TiO}_2$ .

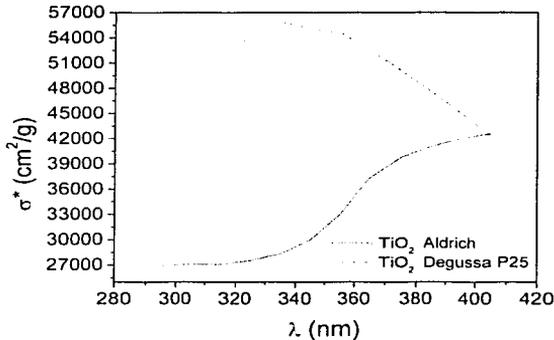


Figura 1.14. Coeficientes de esparcimiento para los dos tipos de  $\text{TiO}_2$ .

Otra característica evidente es la caída de la absorción de las partículas alrededor de  $\lambda = 380 \text{ nm}$ , correspondiendo con la brecha de banda del dióxido de titanio en fase anatasa.

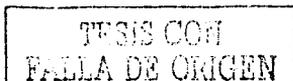
### **1.3 Planteamiento del Problema**

Existe poca investigación sobre el transporte de radiación en reactores fotocatalíticos solares debido a la complejidad de la descripción matemática de estos fenómenos. Los trabajos existentes, con excepción de uno solo [Arancibia-Bulnes *et al.* 2002b], se han enfocado al problema relativamente más sencillo de los reactores de placa plana. Esto a pesar de la gran importancia que tienen los colectores de geometría tubular, lo cual se debe, tanto a la mayor complejidad de esta geometría para cálculos del transporte de radiación, como a la mayor complejidad de las distribuciones del flujo incidente que se tiene. En el trabajo citado, esta dificultad ha sido resuelta con la muy fuerte aproximación de que el flujo incidente es el mismo en todo el perímetro del tubo. Esto es físicamente poco realista, por lo que queda la interrogante de qué tan justificada puede ser esta aproximación. En el presente trabajo se pretende dar respuesta a esta pregunta y llenar el vacío existente en el conocimiento de estos fenómenos.

#### **1.3.1 Objetivos de la Tesis**

El objetivo de la tesis es extender los cálculos del transporte de radiación de Arancibia-Bulnes *et al.* (2002b), para incluir de manera realista en las condiciones de frontera el flujo incidente en reactores solares tubulares. Los objetivos particulares son los siguientes:

- Se usará la aproximación P1 para la evaluación de la absorción de la radiación en reactores solares fotocatalíticos tubulares. En particular, se harán los cálculos para un reactor iluminado por un concentrador de canal parabólico y uno sin concentrador, en donde se usarán diferentes concentraciones de catalizador  $\text{TiO}_2$ , tomando en consideración la absorción y la dispersión de la radiación en todas direcciones.
- La distribución de la radiación absorbida será usada en un modelo cinético sencillo para calcular los efectos sobre la velocidad de reacción, a medida que la concentración de catalizador varía en el fotoreactor.



## CAPÍTULO 2

### Aproximación P1

Los procesos de absorción, emisión y dispersión de la radiación en un medio fueron discutidos en el capítulo anterior. Estos conceptos fueron empleados para establecer la ecuación de transferencia de radiación. Esta ecuación permite, en principio, calcular la distribución de la intensidad de radiación en un reactor fotocatalítico; sin embargo, esta ecuación es muy difícil de resolver. En este capítulo se presenta la aproximación P1, la cual simplifica mucho la solución de este problema. En particular, se resolverá la ecuación de la aproximación P1 para el caso general de un reactor cilíndrico que es muy común en fotocatalisis solar.

## 2.1 La aproximación P1

Como se explicó en el capítulo anterior la distribución de la radiación y la energía absorbida en un medio que dispersa puede ser obtenida resolviendo la ecuación de transferencia de radiación (ETR). Ésta se puede expresar en términos de la dirección de propagación como

$$\frac{dI_{\lambda}(r, \hat{s})}{ds} = -\beta_{\lambda} I_{\lambda}(r, \hat{s}) + \frac{\sigma_{\lambda}}{4\pi} \int_{4\pi} I_{\lambda}(r, \hat{s}') \Phi_{\lambda}(\hat{s}, \hat{s}') d\Omega' \quad (2.1)$$

La ETR es una ecuación compleja, y soluciones exactas son imposibles en la mayoría de los casos, a menos que, el caso que se esté tratando sea muy simple. Las investigaciones sobre la transferencia de energía de radiación en un medio se han desarrollado en tres direcciones: i) soluciones exactas (analíticas) de situaciones muy idealizadas, ii) métodos de solución aproximados que involucran situaciones más complicadas [Modest 1993] y iii) soluciones numéricas de problemas complejos por el método de Monte Carlo.

Algunos de estos métodos de solución aproximada aún están siendo utilizados por algunos investigadores en este campo. Algunos de los métodos aproximados para problemas unidimensionales son: La esparción óptica, Shuster-Schwarzschild o de dos flujos, cuatro flujos, el de seis flujos de Chu y Churchill, la aproximación de Eddington o el método del momento, el método de armónicos esféricos, el de Kernel exponencial, etc. Métodos numéricos adaptados a situaciones más difíciles (multidimensionales, propiedades variables, dispersión anisotrópica, etc.) son: el método de armónicos esféricos o una variación de éste, el método de ordenadas discretas, el método zonal y el método Monte Carlo; siendo este último el más versátil (para una mayor discusión sobre los métodos, consultar Modest 1993).

La aproximación P1 es la versión más sencilla del método de los armónicos esféricos (también conocido como aproximación Pn). Para que esta aproximación sea válida considera que la radiación es dispersada casi uniformemente en todas direcciones y su distribución angular en el medio también es casi uniforme. La intensidad de la radiación puede ser vista como en la fig. 2.1. La condición física para que esta suposición sea válida, es que haya gran dispersión, para que tiendan a desaparecer las direcciones preferenciales de propagación.

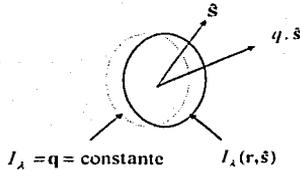


Figura 2.1. Intensidad de la radiación en la aproximación P1

Sin embargo, la intensidad de la radiación no puede ser constante en todas direcciones. La dependencia angular no puede ser uniforme, si ésta lo fuera, el flujo  $q \cdot \hat{s}$  sería cero y no habría una propagación neta en ninguna dirección. La intensidad de radiación debe ser ligeramente de mayor magnitud en la dirección del flujo neto que en la dirección hacia atrás. Matemáticamente describimos esta situación considerando que  $I(\mathbf{r}, \hat{s})$  se aproxima por

$$I(\mathbf{r}, \hat{s}) = \frac{1}{4\pi} G(\mathbf{r}) + \mathbf{b}(\mathbf{r}) \cdot \hat{s} \quad (2.2)$$

en donde se define la *radiación local* como<sup>1</sup>

$$G(\mathbf{r}) = \int_{4\pi} I(\mathbf{r}, \hat{s}') d\Omega' \quad (2.3)$$

De hecho  $G(\mathbf{r})/4\pi$  es la intensidad en el punto  $\mathbf{r}$ , promediada sobre todas las direcciones. El segundo término es una corrección a la radiación que viaja en forma anisotrópica. De hecho, si se considera que el flujo de radiación se define como

$$\mathbf{q}(\mathbf{r}) = \int_{4\pi} \hat{s} I(\hat{s}') d\Omega' \quad (2.4)$$

se obtiene la siguiente expresión (Apéndice A):

<sup>1</sup> Normalmente a  $G(\mathbf{r})$  se le conoce como radiación incidente, pero en este trabajo se le llamará radiación local para evitar confusión con la radiación solar que incide en el colector.

$$\mathbf{b} = \frac{3}{4\pi} \mathbf{q}(\mathbf{r}) \quad (2.5)$$

sustituyendo los valores en la ecuación (2.2) se tiene que:

$$I(\mathbf{r}, \hat{s}) = \frac{1}{4\pi} [G(\mathbf{r}) + 3 \mathbf{q}(\mathbf{r}) \cdot \hat{s}] \quad (2.6)$$

El primer término es la contribución isotrópica, que es igual al promedio  $G(\mathbf{r})/4\pi$  de la intensidad de la radiación en un punto cualquiera del medio y cuya posición está determinada por el vector  $\mathbf{r}$ . El segundo término es la contribución anisotrópica, y se supone mucho menor que el primero. El vector de flujo de radiación  $\mathbf{q}(\mathbf{r})$  representa, para cada punto, la magnitud y la dirección preferencial del flujo de energía de radiación [Arancibia 2001]. De manera que la dependencia de la intensidad de radiación con la dirección  $\hat{s}$ , está dada por el coseno del ángulo con respecto a la dirección preferencial (es decir, por el producto escalar entre ambos vectores).

## 2.2 Las Ecuaciones de la Aproximación P1

Para obtener la aproximación P1 se necesitan dos ecuaciones. La primera de ellas es una relación completamente general de la teoría del transporte de radiación [Modest 1993].

$$\nabla \cdot \mathbf{q}(\mathbf{r}) = \kappa_2 (4\pi I_{\kappa_2} - G(\mathbf{r})) \quad (2.7)$$

Como anteriormente se ha visto, el término  $\kappa_2 4\pi I_{\kappa_2}$  (emisión de radiación) es despreciable a bajas temperaturas, por lo que la ecuación (2.7) se puede escribir como sigue:

$$\nabla \cdot \mathbf{q}(\mathbf{r}) = -\kappa_2 G(\mathbf{r}) \quad (2.8)$$

La segunda ecuación que se necesita se obtiene sustituyendo la aproximación (2.6) en la ecuación de transferencia de radiación (2.1) y realizando una serie de manipulaciones algebraicas (Apéndice B). El resultado final es

$$\nabla G(r) = (\omega g - 1) \beta_\lambda q(r) \quad (2.9)$$

en donde el parámetro  $g$  se define como

$$g = \frac{1}{4\pi} \int \hat{s} \cdot \hat{s}' \Phi(\hat{s}, \hat{s}') d\Omega' \quad (2.10)$$

y se llama parámetro de asimetría o de forma.

Despejando  $q$  y sustituyendo en la ecuación (2.8), se tiene que

$$q = \frac{\nabla G}{3(\omega g - 1)\beta_\lambda} \quad (2.11)$$

$$\nabla \cdot \nabla G = 3(\omega g - 1)(1 - \omega)\beta_\lambda G \quad (2.12)$$

$$\nabla^2 G = 3(1 - \omega g)(1 - \omega)\beta_\lambda^2 G \quad (2.13)$$

para obtener finalmente

$$\nabla^2 G = k_d^2 G \quad (2.14)$$

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

## 2.3 Condiciones de Frontera para la Aproximación P1

Las condiciones de frontera para la ecuación (2.14) se obtienen igualando los flujos de radiación incidiendo en una superficie (Apéndice C). Con esto se obtiene la siguiente ecuación

$$G(r_s)(1 - 2\rho_1') + 2(q(r_s) \cdot \hat{n}_s)(1 + 3\rho_2') = 4q_c(r_s) \quad (2.15)$$

donde  $r_h$  es algún punto en la frontera,  $\hat{n}_h$  el vector unitario normal a la frontera en ese punto,  $\rho$  la reflectancia interna de la pared que está dependiendo del coseno del ángulo de incidencia, y  $q_e(r_h)$  es el flujo de radiación que está entrando.

Teniendo en cuenta la ecuación (2.11), el vector de flujo se obtiene como

$$q(r_s) = \frac{-1}{3\beta_1(1-g\omega)} \nabla G(r_s) \quad (2.16)$$

sustituyendo esto en la ecuación (2.15) se obtiene finalmente la ecuación conocida como "Condición de Frontera Mixta" o "Condición de Frontera de Marshak"

$$G(r_s)(1-2\rho_1) - 2\hat{n}_s \cdot \nabla G(r_s) - \frac{(1+3\rho_2)}{3\beta_1(1-g\omega)} = 4q_e(r_s) \quad (2.17)$$

en donde

$$\rho_1 = \int_0^1 \rho(\mu) \mu d\mu \quad \text{y} \quad \rho_2 = \int_0^1 \rho(\mu) \mu^2 d\mu$$

Este tipo de condición es para fronteras semitransparentes.

## 2.4 Solución General de la Aproximación P1 en Coordenadas Cilíndricas

Como ya se ha visto en el primer capítulo, una gran cantidad de reactores solares usan tubos para la fotodegradación. De aquí la gran importancia que tiene utilizar una geometría tubular para la solución de la ecuación (2.14). Las coordenadas cilíndricas para un tubo se ilustran en la fig. 2.2. Donde los ejes de coordenadas se pueden expresar en términos de un ángulo  $\theta$  y un radio  $r$ .

$$\begin{aligned} z &= r \\ x &= r \cos \theta \\ y &= r \sin \theta \end{aligned}$$

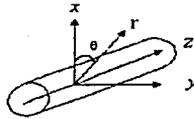


Figura 2.2. Coordenadas Cilíndricas del Reactor

por lo tanto la ecuación de la aproximación P1 (2.14) se escribe como [Modest 1993]

$$\nabla^2 G(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} \frac{\partial(rG)}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 G}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 G}{\partial z^2} = k_0^2 G(\mathbf{r}) \quad (2.18)$$

Debido a la construcción de los reactores solares la intensidad de radiación puede ser considerada independiente de  $z$ ; esto es  $\partial^2 G / \partial z^2 = 0$ . Entonces la ecuación (2.18) se transforma en una ecuación diferencial de dos variables

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial G}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 G}{\partial \theta^2} = k_0^2 G(\mathbf{r}) \quad (2.19)$$

Utilizando el método matemático de separación de variables para resolver la ecuación (ver por ejemplo, Brown y Churchill 1993), en donde se propone una solución de la forma

$$G(r, \theta) = R(r) \Theta(\theta) \quad (2.20)$$

se obtiene, sustituyendo en (2.19)

$$\Theta \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( r \frac{dR}{dr} \right) + R \frac{1}{r^2} \frac{d^2 \Theta}{d\theta^2} = k_0^2 [R\Theta] \quad (2.21)$$

multiplicando por  $r^2$  y dividiendo entre  $R\Theta$ , se tiene que

$$\frac{r}{R} \frac{d}{dr} \left( r \frac{dR}{dr} \right) - k_d^2 r^2 = - \frac{1}{\Theta} \frac{d^2 \Theta}{d\theta^2} \quad (2.22)$$

para que ambos lados sean iguales  $r$  y  $\theta$  deben de tener el mismo valor de una constante

$$\frac{r}{R} \frac{d}{dr} \left( r \frac{dR}{dr} \right) - k_d^2 r^2 = \delta \quad (2.23)$$

$$- \frac{d^2 \Theta}{d\theta^2} = -\delta \Theta \quad (2.24)$$

en donde  $\delta$  es una constante. Resolviendo la ecuación (2.24)

$$\Theta = A \cos(\sqrt{\delta} \theta) + B \operatorname{sen}(\sqrt{\delta} \theta) \quad (2.25)$$

Considerando que la solución debe ser igual para  $\theta = 0$  y  $\theta = 2\pi$ , entonces

$$\Theta(0) = A$$

$$\Theta(2\pi) = A \cos(\sqrt{\delta} 2\pi) + B \operatorname{sen}(\sqrt{\delta} 2\pi) \quad (2.26)$$

$$\cos(\sqrt{\delta} 2\pi) = 1 \Rightarrow \sqrt{\delta} = n \Rightarrow \delta = n^2$$

por lo tanto

$$\Theta_n = A_n \cos(n\theta) + B_n \operatorname{sen}(n\theta) \quad (2.27)$$

entonces la ecuación (2.23)

$$r \frac{d}{dr} \left( r \frac{dR}{dr} \right) - (k_d^2 r^2 + n^2) R = 0 \quad (2.28)$$

expandiendo la ecuación y sustituyendo  $x = k_d r$

$$x^2 \frac{d^2 R}{dx^2} + x \frac{dR}{dx} - (x^2 + n^2) R = 0 \quad (2.29)$$

la ecuación (2.29) es una ecuación cuya solución está dada en términos de las funciones modificadas de Bessel  $I_n$  y  $K_n$  (ver Abramowitz y Stegun 1972, para una discusión sobre las propiedades de estas funciones y Apéndice D).

$$R_n = C_n I_n(x) + D_n K_n(x) \quad (2.30)$$

obteniendo de esta forma la solución general para  $G(r)$  (radiación local)

$$G(r) = \sum_{n=0}^{\infty} [A_n \cos(n\theta) + B_n \sin(n\theta)] [C_n I_n(k_d r) + D_n K_n(k_d r)] \quad (2.31)$$

donde  $A_n$ ,  $B_n$ ,  $C_n$  y  $D_n$  son constantes. Las funciones de Bessel  $K_n$  divergen en el origen (el centro del reactor), lo cual daría una cantidad infinita de energía en ese punto. Por esta razón, físicamente la solución sólo puede incluir las funciones de Bessel  $I_n$ . Por lo tanto,  $D_n = 0$ .

## 2.5 Solución de la Ecuación de la Radiación Local Para Reactores Solares

Se tiene la siguiente geometría donde el flujo de radiación que está incidiendo en el tubo depende de  $\theta$  (fig. 2.3).

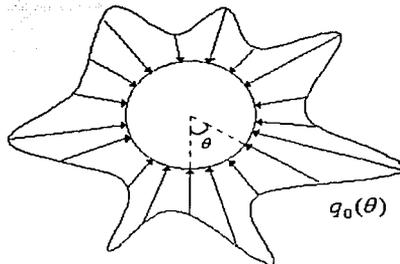


Figura 2.3. Flujo de Radiación Sobre la Superficie del Reactor

Como se mencionó anteriormente una de las condiciones para la solución es que la radiación local sea finita en todo punto, incluyendo el centro del reactor. Es decir

$$|G(r=0)| < \infty$$

Esto lleva a la solución de la forma

$$G(r) = G(r, \theta) = \sum_{n=0}^{\infty} \{ A'_n \cos(n\theta) + B'_n \sin(n\theta) \} I_n(k_d r) \quad (2.32)$$

Esta solución debe ser sustituida dentro de la condición de frontera de la ecuación (2.17) para obtener los valores de los coeficientes  $A'_n$  y  $B'_n$ .

$$G(r_b)(1-2\rho_1) - 2\hat{n}_s \cdot \nabla G(r_b) \frac{(1+3\rho_2)}{3\beta_\lambda(1-g\omega)} = 4q_s(r_b)$$

donde  $\rho_1$  y  $\rho_2$  fueron definidos con anterioridad,  $g$  es el parámetro de asimetría y  $\omega$  el albedo de dispersión, por lo que

$$4q_s(r_b) = 4\tau q_o(\theta) = 8\tau_1^* q_o(\theta)$$

$$\tau_1^* = \int_0^1 \tau^*(\mu) \mu d\mu$$

$\tau^*(\mu)$  es la transmitancia del tubo reactor para la radiación que incide desde fuera.

En la presente geometría, la normal hacia el interior de la superficie es paralela al vector radial, es decir,  $\hat{n}_s = -\hat{r}$ . Por lo tanto

$$\hat{n}_s \cdot \nabla G(r_b) = -\frac{dG}{dr} \quad (2.33)$$

Usando esto, la condición de frontera es:

$$G(r_b)_{r=r_b} (1-2\rho_1) + \frac{2(1+3\rho_2)}{3\beta_\lambda(1-g\omega)} \left. \frac{dG}{dr} \right|_{r=r_b} = 8q_o(\theta) \tau_1^* \quad (2.34)$$

en donde  $r_0$  es el radio del tubo. Calculando la derivada radial de  $G$  se tiene

$$\frac{dG}{dr} = \sum_{n=0}^{\infty} (A'_n \cos(n\theta) + B'_n \text{sen}(n\theta)) I'_n(k_d r) k_d \quad (2.35)$$

Sustituyendo en la condición de frontera

$$(1 - 2\rho_1) \sum_{n=0}^{\infty} (A'_n \cos n\theta + B'_n \text{sen} n\theta) I'_n(k_d r_0) + \frac{2k_d(1 + 3\rho_2)}{3\beta(1 - g\omega)} \sum_{n=0}^{\infty} (A'_n \cos n\theta + B'_n \text{sen} n\theta) I'_n(k_d r_0) = 8q_0(\theta) r_1'$$

Para poder continuar es necesario expresar el flujo incidente en series de Fourier

$$q_0(\theta) = \sum_{n=0}^{\infty} \{E_n \cos(n\theta) + F_n \text{sen}(n\theta)\} \quad (2.36)$$

en donde [Brown y Churchill 1993]

$$E_n = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} q_0(\theta) \cos(n\theta) d\theta$$

$$F_j = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} q_0(\theta) \cos(j\theta) d\theta \quad j \geq 1 \quad (2.37)$$

$$F_j = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} q_0(\theta) \text{sen}(j\theta) d\theta$$

Considerando la independencia de las funciones seno y coseno podemos igualar las series término a término

$$(1 - 2\rho_1) A_j I_j(k_d r_0) + \frac{2k_d(1 + 3\rho_2)}{3\beta_\lambda(1 - g\omega)} A_j I'_j(k_d r_0) = 8r_1' E_j \quad (2.38)$$

$$(1 - 2\rho_1) B_j I_j(k_d r_0) + \frac{2k_d(1 + 3\rho_2)}{3\beta_\lambda(1 - g\omega)} B_j I'_j(k_d r_0) = 8\tau_1^* F_j \quad (2.39)$$

despejando las constantes

$$A_j = \frac{8\tau_1^* F_j}{(1 - 2\rho_1) I_j(k_d r_0) + \frac{2k_d(1 + 3\rho_2)}{3\beta_\lambda(1 - g\omega)} I'_j(k_d r_0)} \quad (2.40)$$

$$B_j = \frac{8\tau_1^* F_j}{(1 - 2\rho_1) I_j(k_d r_0) + \frac{2k_d(1 + 3\rho_2)}{3\beta_\lambda(1 - g\omega)} I'_j(k_d r_0)} \quad (2.41)$$

Los casos que consideraremos son simétricos respecto al eje óptico del sistema; es decir, la distribución de radiación incidente es igual para ángulos  $\theta$  positivos y negativos, por lo tanto, la solución no puede contener las funciones seno y debemos tomar  $B_j = 0$  y  $F_j = 0$ . Con todo lo anterior la solución para la radiación se puede escribir como

$$G(r, \theta) = \sum_{j=0}^{\infty} A_j \cos(j\theta) I_j(k_d r) \quad (2.42)$$

y

$$q_n(\theta) = \sum_{j=0}^{\infty} E_j \cos(j\theta) \quad (2.43)$$

donde  $E_j$  son los coeficientes de la expansión en serie de Fourier del flujo incidente ( $q_n$ ) producido por el concentrador en el exterior del reactor.

## **CAPÍTULO 3**

### **Distribución de la Radiación en Dos Reactores Solares**

Con base en la solución de la aproximación P1 obtenida en el capítulo anterior se puede calcular la cantidad de radiación absorbida por el catalizador en cada punto de un reactor. Consideraremos dos casos diferentes. El flujo incidente en el reactor  $\varphi_0$  será diferente en cada caso. El primero es muy idealizado, ya que considera que sólo radiación directa ilumina el tubo, despreciando la importante contribución de la radiación difusa. Sin embargo, esto permite obtener una expresión analítica para los coeficientes de la solución. El segundo caso considera el importante problema de un reactor iluminado por un concentrador parabólico. En este caso no es posible obtener analíticamente los coeficientes, por lo que es necesario obtenerlos numéricamente.

### 3.1 Distribución de Radiación Incidente en el Reactor Sin Concentrador Solar

La cantidad que determinaremos es la radiación incidente  $G(r)$  [ $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \mu\text{m}$ ], que llega al punto  $r$  en el medio, sumando las intensidades que llegan de todas direcciones. La cantidad de energía absorbida por unidad de volumen en cada punto dentro del medio se da por el producto  $\kappa_r G(r)$  [ $\text{W} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \mu\text{m}$ ].

Consideraremos primero el caso de un tubo iluminado por haces de luz perfectamente paralelos. Este caso podría corresponder a un reactor iluminado directamente por el sol, sin concentrador. Sin embargo, esto no considera la radiación difusa que también está incidiendo sobre el reactor. Como se mencionó antes, esta contribución es muy importante pudiendo constituir más del 50% de la radiación total. Tampoco toma en cuenta la posible radiación que arrije al reactor por debajo, como resultado de la reflexión en el suelo. La geometría de este caso se muestra en la fig. 3.1.

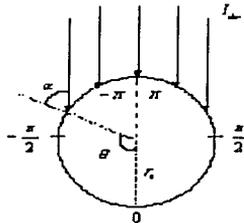


Figura 3.1 Esquema para el flujo de radiación incidente sobre un reactor tubular iluminado sólo por radiación UV directa

De acuerdo a esta figura, la distribución de flujo ( $q_u$ ) arriba del tubo es  $I_{\text{sun}} \cos(\alpha)$ . Teniendo en cuenta que  $\alpha + \theta = 180^\circ$ , se obtiene

$$q_u = \begin{cases} 0 & , & 0 \leq \theta < \pi/2 \\ -I_{\text{sun}} \cos(\theta) & , & \pi/2 \leq \theta < \pi \end{cases} \quad (3.1)$$

La concentración del flujo ( $C_r$ ) se define como el cociente del flujo de radiación  $q_r(\theta)$  que llega al reactor entre la radiación solar incidente ( $I_{solar}$ ), ver la siguiente figura.

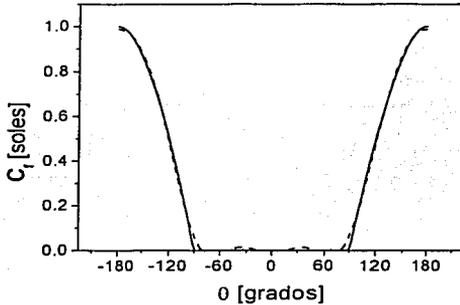


Figura 3.2 Concentración de flujo incidente sobre un reactor iluminado sólo por radiación UV directa (línea continua) para ángulos  $\geq 90^\circ$ . Aproximación de este flujo en serie de Fourier a cinco términos (línea discontinua)

El siguiente paso será expresar esta distribución de flujo en serie de Fourier. Sustituyendo las condiciones de 3.1 en las ecuaciones (2.37) e integrándolas, se tiene finalmente que

$$E_j = \begin{cases} 1/\pi, & j = 0 \\ -0.5, & j = 1 \\ \frac{2(\cos(\pi j/2))}{\pi(1-j^2)}, & j > 1 \end{cases} \quad (3.2)$$

Aunque la sumatoria en la serie de Fourier se extiende sobre un número infinito de términos, en realidad cinco términos dan una aproximación suficientemente buena. Esto se ve en la fig. 3.2, que muestra como a medida de que el ángulo de incidencia  $\theta$  sobre el receptor va aumentando, la radiación absorbida sobre él también.

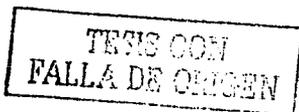
Con los valores de  $I'_j$  de la ec. (3.2) se pueden calcular los valores de  $A_j$  usando la ec. (2.40)

$$A_j = \frac{8r_1^2 \frac{2 \left( \cos \left( \frac{\pi j}{2} \right) \right)}{\pi (1-j^2)}}{(1-2\rho)I_j(k_d r_0) + \frac{2k_d(1+3\rho)}{3\beta_\lambda(1-g\omega)} I'_j(k_d r_0)} \quad (3.3)$$

En esta última ecuación considera  $\rho$  independiente del ángulo de incidencia, por lo tanto  $2\rho_1 = 3\rho_2 = \rho$  [sección 2.3].

### 3.2 Resultados de la Distribución de Radiación Sin Concentrador Solar

Para evaluar la distribución de radiación absorbida necesitamos valores para los coeficientes de dispersión y absorción, y los parámetros físicos del reactor. En particular consideraremos TiO<sub>2</sub> marca Aldrich [Brandt *et al.* 1999]. Se presentarán resultados para las dos longitudes de onda:  $\lambda = 325$  nm que es representativa de la región de absorción y  $\lambda = 385$  nm donde la absorción decae notablemente, ya que la energía de los fotones en este rango está casi por debajo de los 3.2 eV del ancho de banda del material. Aproximadamente, para longitudes de onda,  $\lambda = 365$  nm los fotones son fuertemente dispersados por las partículas, pero no son absorbidos de manera importante y no participan en el proceso fotocatalítico. Para radiación con longitud de onda  $\lambda = 325$  nm, en este caso,  $\kappa^* = 8921.60$  cm<sup>2</sup>/g,  $\sigma^* = 27551.40$  cm<sup>2</sup>/g,  $\beta^* = 36473.00$  cm<sup>2</sup>/g. Para  $\lambda = 385$  nm, se tiene  $\kappa^* = 379.30$  cm<sup>2</sup>/g,  $\sigma^* = 41053.70$  cm<sup>2</sup>/g y  $\beta^* = 41433.00$  cm<sup>2</sup>/g, utilizando un rango de concentración de catalizador de 0.01 a 2 g/l. La transmitancia del tubo receptor la consideraremos  $\tau = 0.9$ , ya que es un vidrio muy transparente al UV. El radio será de  $r = 1.11$  cm. Sustituyendo estos valores de las constantes en los coeficientes se obtiene la distribución de radiación  $\hat{G}(r)$  de la ecuación (2.42).



La distribución de potencia absorbida por unidad de volumen ( $W/m^3$ ) se obtiene por el producto  $\kappa_i G_i$ , donde  $\kappa_i$  es el coeficiente de absorción que se describe en la sección 1.6,  $\omega$  es el albedo y  $\beta_i$  el coeficiente de extinción descritos en la sección 1.5. 2.

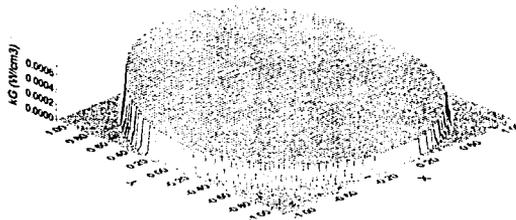


Figura 3.3. Distribución de  $\kappa G_i$  para 0.01 g/l y 325 nm

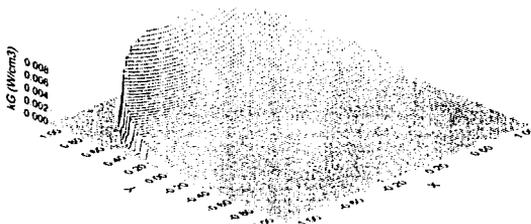


Figura 3.4. Distribución de  $\kappa G_i$  para 0.1 g/l y 325 nm

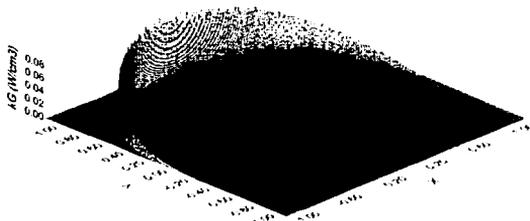


Figura 3.5. Distribución de  $K'G$  para 1.0 g/l y 325 nm

Las figuras 3.3, 3.4 y 3.5 muestran la distribución de la radiación UV absorbida ( $K'G$ ) a diferentes concentraciones de catalizador para  $\lambda = 325$  nm. En los ejes X y Y de las figuras se representan las coordenadas sobre el tubo receptor [ver fig. 2.2, donde se define la geometría cilíndrica]. En el eje vertical se representa la cantidad de radiación absorbida en cada punto de este corte. Esta radiación es independiente de Z. En particular, en el presente caso todo el flujo incidente está llegando a la pared del tubo que se encuentra en la parte positiva de los valores de Y. En la fig. 3.3 se puede apreciar una distribución de radiación absorbida que tiene valores más o menos importantes en todo el tubo. Esto puede parecer un poco extraño ya que toda la radiación está incidiendo en un solo lado del tubo (Y positivas). Sería natural pensar entonces que no debería haber radiación absorbida del otro lado del tubo (Y negativas). Lo que está sucediendo es que debido a la baja concentración de catalizador una parte importante de la radiación está logrando atravesar el tubo sin ser afectada por las partículas. A esta concentración, el camino libre medio del fotón es de 2.7417 cm, por lo que todavía hay un espacio considerable antes de que el fotón colisione con la partícula de  $TiO_2$ . Esto hace que la poca absorción que ocurre se reparta mejor en todo el tubo.

En la fig. 3.4, se aumento 10 veces más la concentración de  $TiO_2$ . Con esta concentración disminuyó significativamente la propagación de la radiación a través del tubo, ya que mayor cantidad se absorbió cerca de la frontera del tubo por donde está entrando la radiación (Y positiva). También se observa una gran participación en la absorción

por las partículas que se encuentran a radios más pequeños del tubo para la parte de  $Y$  positiva. A esta concentración, el camino libre medio del fotón disminuyó considerablemente a 0.2741 cm.

Aumentando aún 10 veces más la concentración de  $TiO_2$ , fig. 3.5, se logra casi la absorción total de la radiación en la frontera por donde está entrando, debido a que la concentración ya es alta y el camino libre medio del fotón muy pequeño (0.0241 cm), por lo que hay una alta probabilidad de que el fotón colisione con una partícula de  $TiO_2$  muy cerca de la frontera. Como se observa, en radios más pequeños del tubo, las partículas de  $TiO_2$  tienen poca participación en este proceso. Las partículas de  $TiO_2$  que se encuentran en la parte posterior del tubo ( $Y$  negativos) definitivamente no participan en la absorción de la radiación.

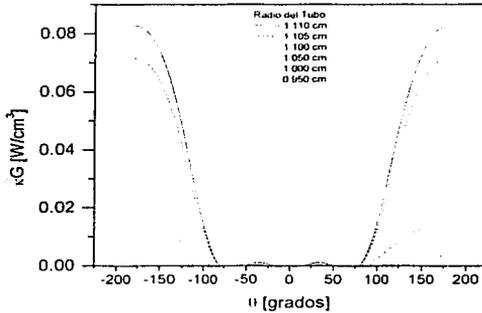
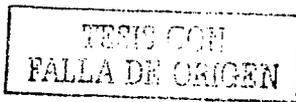


Figura 3.6 Distribución angular de  $\kappa G$  para 1.0 g/l y 325 nm, a diferentes radios en el interior del reactor.

Debido a que en la fig. 3.5 el mallado de la gráfica no es lo suficientemente fina para mostrar valores precisos de  $\kappa G$ , se tiene la figura 3.6, calculada bajo las mismas condiciones que en la fig. 3.5, en donde, se aprecian de una mejor manera las cantidades de la radiación absorbida a diferentes radios en el interior del tubo. Comprobando de esta forma la gran cantidad de radiación que se está absorbiendo a radios muy cercanos a la frontera, por donde entra la radiación. A medida que el ángulo ( $\theta$ ) va aumentando la radiación absorbida también.



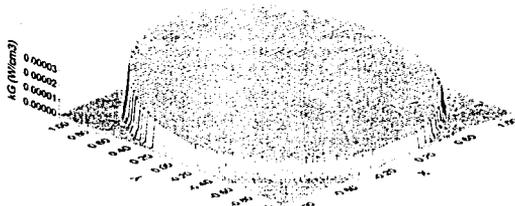


Figura 3.7. Distribución de  $\lambda\chi_i$  para 0.01 g/l y 385 nm



Figura 3.8. Distribución de  $\lambda\chi_i$  para 0.1 g/l y 385 nm

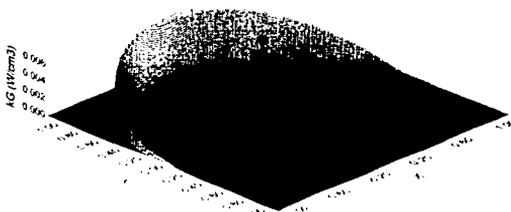


Figura 3.9. Distribución de  $\lambda\chi_i$  para 1.0 g/l y 385 nm

Las figuras 3.7, 3.8 y 3.9 muestran la distribución de la radiación UV absorbida ( $\kappa G$ ) a diferentes concentraciones de catalizador para  $\lambda = 385 \text{ nm}$ . La longitud de onda, está muy cerca del umbral de absorción del  $\text{TiO}_2$ . Al igual que la fig. 3.3, la fig. 3.7, muestra una concentración muy baja de catalizador y parte significativa de la radiación está logrando atravesar el tubo. El camino libre medio del fotón es de 2.4135 cm. Las cantidades de  $\kappa G$  son aproximadamente 10 veces menores que las de la fig. 3.3, debido a la baja capacidad de absorción a esta longitud de onda. Aún si se aumenta 10 veces más la concentración de  $\text{TiO}_2$ , fig. 3.8, la radiación parece seguir atravesando el tubo aunque en menor cantidad y el camino libre medio del fotón se logra reducir a 0.2413 cm. En la fig. 3.9 se logra absorber la radiación que está entrando al tubo, casi en su totalidad, debido a que tiene una concentración más alta. Aquí también la participación de las partículas que se encuentran más retiradas de la frontera (Y positivas), tienen poca influencia en la absorción y el camino libre medio del fotón es de 0.0241 cm. Para las partículas que se encuentran en el lado de las Y negativas, su participación en la absorción es nula, debido a que ya no llega radiación sobre ellas. Todas las cantidades de  $\kappa G$  son mucho menores a diferencia de las gráficas anteriores.

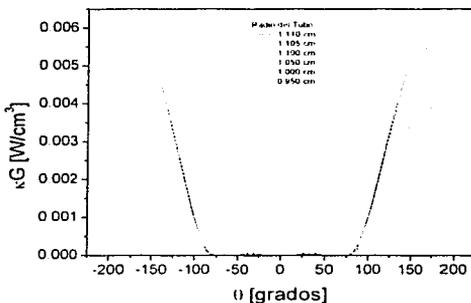


Figura 3.10. Distribución angular de  $\kappa G$  para 1.0 g/l y 385 nm, a diferentes radios en el interior del reactor.

Como otra alternativa de la fig. 3.9, se tiene la fig. 3.10 que muestra la distribución de la radiación absorbida sobre el plano focal ( $\theta$ ) a

diferentes radios del tubo. Como se puede comprobar, gran cantidad de radiación es absorbida a radios muy cercanos a la frontera. A medida que el radio va disminuyendo, la absorción de radiación por las partículas también.

### 3.3 Distribución de Radiación Incidente en el Reactor Con Concentrador Solar de Canal Parabólico

Como se mencionó con anterioridad, este caso no tiene una solución analítica sencilla. Jetter (1987) ha obtenido expresiones analíticas para la concentración de flujo, sin embargo, éstas deben ser integradas numéricamente para llegar al resultado final. Por lo que, usaremos una distribución de flujo calculada por un método simplificado que se basa en el desarrollo de Jetter [Arancibia-Bulnes *et al.* 2002b]. En particular consideraremos los parámetros del concentrador de canal parabólico DICEF, que ha sido usado para la degradación fotocatalítica de diferentes sustancias [Arancibia *et al.* 2002a y 2002b, Gelover *et al.* 2000]. Dichos parámetros son [Jiménez *et al.* 1999]: distancia focal de 26.6 cm, apertura 106 cm, ángulo de borde 90°, diámetro externo del reactor 2.54 cm e interno de 2.2 cm y error de reflexión máximo en el espejo de aluminio de 0.4°. La geometría del problema se ilustra en la siguiente figura.

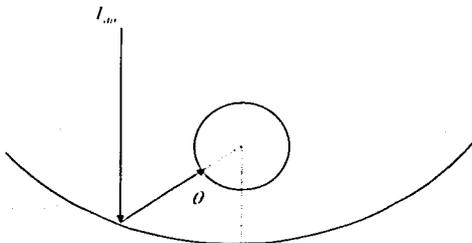


Figura 3.11. Esquema para el flujo incidente sobre un reactor iluminado por un concentrador de canal parabólico.

La distribución de concentración de flujo obtenida se muestra en la fig. 3.12 [Arancibia-Bulnes *et al.* 2002b]. Para esta distribución los coeficientes de la expansión de Fourier no se pueden obtener de forma analítica. Para calcularlos se ha usado una integración

numérica por la regla trapezoidal extendida [Abramowitz y Stegun 1972; cap. 25].

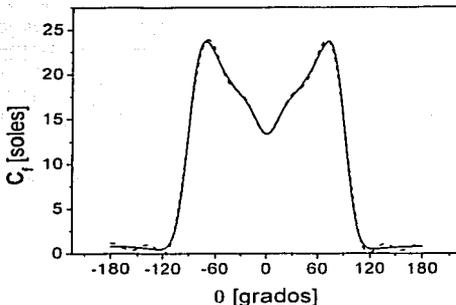


Figura 3.12. Concentración de flujo incidente sobre un reactor iluminado por un concentrador parabólico con ángulo de borde de  $90^\circ$  (línea continua). Aproximación en serie de Fourier de siete términos (línea discontinua).

Como se observa en la figura, usando 7 coeficientes es posible obtener una buena representación de la distribución y la región de máxima concentración de flujo se encuentra en la parte inferior del tubo, es decir, para ángulos entre  $90^\circ$  y  $-90^\circ$ . Los picos de concentración están ubicados alrededor de  $-80^\circ$  y  $80^\circ$ , es decir, son producidos por una región muy cerca de los extremos del concentrador. La región alrededor de  $0^\circ$  manifiesta un sombreado parcial del espejo por el mismo reactor, de modo que reduce la radiación que el reactor recibe directamente desde abajo. Por otro lado, el tubo sin concentrador, recibe radiación sólo desde arriba (fig. 3.1), o sea, del rango  $\theta \geq 90^\circ$ .

### 3.4 Resultados de la Distribución de Radiación Con Concentrador Solar

De igual forma que el caso anterior, para calcular  $\kappa(r)$ , utilizaremos las fórmulas presentadas en el capítulo 2 y las mismas constantes ópticas del catalizador  $\text{TiO}_2$  marca Aldrich [Brandt *et al.* 1999]. Respectivamente se tomará  $\rho = 0.8$ , como reflectancia del espejo de aluminio concentrador para estas longitudes de onda y una intensidad de la radiación solar UV directa de  $I_{uv} = 30 \text{ W/m}^2$ .

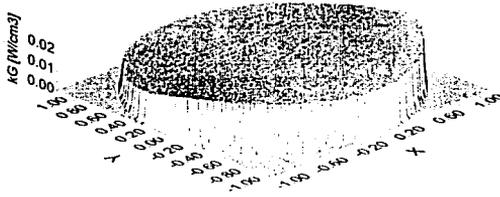


Figura 3.13. Distribución de  $\kappa G$  para 0.01 g/l y 325 nm

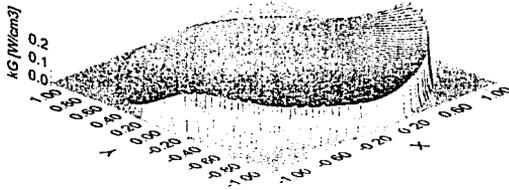


Figura 3.14. Distribución de  $\kappa G$  para 0.1 g/l y 325 nm

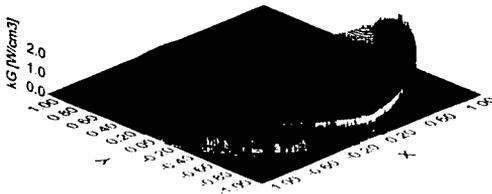


Figura 3.15. Distribución de  $\kappa G$  para 1.0 g/l y 325 nm

Las figuras 3.13, 3.14 y 3.15 muestran la distribución de la radiación UV absorbida para el caso parabólico, a diferentes concentraciones de catalizador para  $\lambda = 325 \text{ nm}$ . En la fig. 3.13, en donde una baja concentración de catalizador es utilizada, mucha radiación logra atravesar el tubo. Una gran cantidad de radiación está entrando por la parte negativa de  $\alpha$ , que es en donde se está concentrando el flujo irradiado por el canal parabólico y en su mayoría no puede ser absorbido, por lo cual logra recorrer el tubo y absorberse en pequeñas cantidades en toda su extensión. Esto da como resultado una distribución más o menos uniforme. En la fig. 3.14 con una concentración 10 veces más alta, se empieza a ver que llega menos radiación al centro del reactor y la mayor parte se absorbe cerca de las orillas. Para la fig. 3.15 que contiene la concentración más alta, definitivamente la radiación ha sido absorbida en las fronteras del tubo, nulificando de esta forma la participación de las partículas de  $\text{TiO}_2$  que se encuentran en el interior del tubo. Esta disminución importante en el nivel de radiación es una manifestación del sombreado de la parte central del reactor, debido a la alta concentración de partículas, que absorben la radiación antes de que llegue al centro. En la gráfica no se aprecian muy bien los valores de  $\alpha(\gamma)$  para cada punto del reactor debido al efecto del tamaño de la malla, por lo que de igual forma que en el caso anterior, se tiene una gráfica alterna, fig. 3.16, donde se muestra la distribución de  $\alpha(\gamma)$  sobre un corte del reactor, a diferentes radios. En ella se comprueba como la mayor cantidad de radiación es absorbida por radios muy cercanos a la frontera. La distribución para radios cercanos a la orilla guarda bastante similitud con la distribución de flujo incidente de la fig. 3.12. El camino libre medio del fotón en todas estas gráficas son las mismas que en el caso del tubo iluminado directamente.

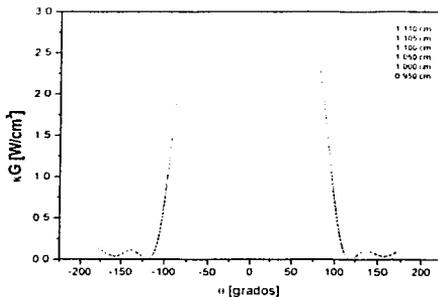


Figura 3.16. Distribución angular de  $\alpha(\gamma)$  para 1.0 g/l y 325 nm, para diferentes radios en el interior del reactor.

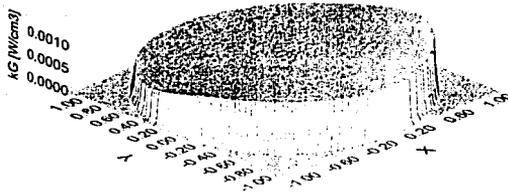


Figura 3.17. Distribución de  $KG$  para 0.01 g/l y 385 nm

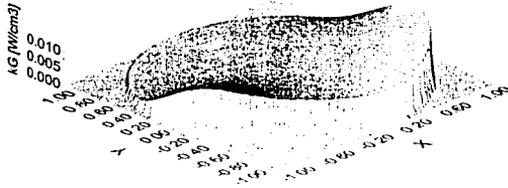


Figura 3.18. Distribución de  $KG$  para 0.1 g/l y 385 nm

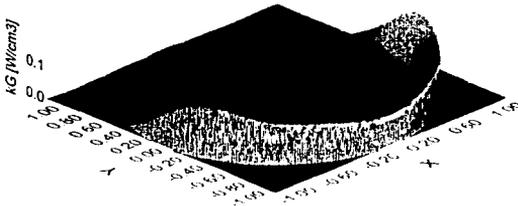


Figura 3.19. Distribución de  $KG$  para 1.0 g/l y 385 nm

Las figuras 3.17, 3.18 y 3.19 muestran la distribución de  $\kappa G$  para  $\lambda = 385 \text{ nm}$ . Como se puede observar, éstas tienen las mismas tendencias que las anteriores, aunque como ya están en la zona del umbral de absorción las cantidades de la radiación absorbida son muy inferiores. De igual forma, se tiene la fig. 3.20 que es alterna a la fig. 3.19, mostrando con mejor precisión las cantidades de  $\kappa G$ . El camino libre medio del fotón son los mismos que las figuras del caso directo.

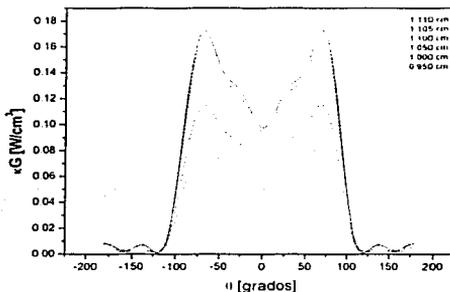


Figura 3.20. Distribución angular de  $\kappa G$  para 1.0 g/l y  $385 \text{ nm}$ , a diferentes radios en el interior del reactor.

### 3.5 Conclusiones

En este capítulo se ha usado el modelo desarrollado aquí para tener una aproximación de  $\kappa G$  (radiación absorbida) cuando el tubo es irradiado sin un concentrador solar, y a su vez, cuando éste utiliza un canal parabólico como concentrador solar. Como se observa en las gráficas, en ambos casos, a mayor concentración de catalizador, una mayor cantidad de radiación UV es absorbida por las partículas de  $\text{TiO}_2$ . Así mismo, a altas concentraciones la mayor cantidad de absorción se logra en los bordes del tubo, haciendo casi nula la participación de las partículas que se encuentran en el interior del mismo.

A bajas concentraciones la distribución de radiación es más homogénea debido a que el tubo es bastante transparente y la

radiación en un punto tiene contribuciones de muchos puntos de la frontera.

Desde el punto de vista de la aplicación es deseable absorber la mayor cantidad posible de radiación. Pero también es deseable que la absorción sea pareja. Es necesario encontrar una concentración intermedia que garantice ambas cosas. Esto depende de la cinética de la reacción química, lo cual se examinará en el siguiente capítulo.

## **CAPÍTULO 4**

### **Efecto de la Absorción de Radiación en la Velocidad de una Reacción Fotocatalítica**

Anteriormente se ha visto la absorción de radiación usando  $\text{TiO}_2$  en suspensión como catalizador, utilizando un concentrador de canal parabólico con receptor tubular. En algunos procesos fotocatalíticos, la velocidad de reacción puede expresarse en diferentes formas considerando diferentes parámetros (tiempo, volumen, concentración del contaminante, geometría del reactor, etc..) [Giménez 1999]. En este capítulo, se explorará un modelo cinético que permita calcular, cómo la radiación que está incidiendo sobre el tubo sin concentrador y con concentrador solar, afecta la velocidad de reacción a medida que la concentración de catalizador,  $\text{TiO}_2$ , aumenta en el reactor. De esta forma, se conocerá la concentración óptima en la cual el reactor logra su máxima eficiencia.

## 4.1 Distribución de la Radiación y la Velocidad de Reacción

Hasta ahora, se ha calculado la absorción de la radiación ( $\kappa_i I$ ), a diferentes concentraciones de  $\text{TiO}_2$  y longitudes de onda. Utilizando la geometría de un fotoreactor tubular. Estos cálculos serán utilizados en un modelo cinético, que permita conocer cómo la radiación está afectando la velocidad de reacción en el reactor a diferentes concentraciones de  $\text{TiO}_2$ . De esta manera sabremos la concentración óptima de catalizador, en la cual el reactor alcanza su máxima eficiencia y como cambia ésta a diferentes cargas de  $\text{TiO}_2$ .

Se asumirá que la velocidad de reacción local se rige por una ley de potencia de la intensidad de radiación y que la cinética de primer orden existe, con lo cual la ec. (1.1) quedará expresada en la siguiente forma

$$\frac{dC_i(r)}{dt} = -k [I_i(r)]^\alpha C_i(r) + R_m \quad (4.1)$$

donde  $C_i(r)$  es la concentración local de la sustancia a degradar con la reacción fotocatalítica en el punto  $r$  del sistema. El término  $R_m$  es la variación de esta concentración debido a los procesos de transferencia de masa. La constante  $k$  depende de la cinética y las constantes de equilibrio para las reacciones que ocurren en el sistema, del rendimiento cuántico para la generación de portadores de carga en el catalizador y del exponente  $\alpha$ . Este exponente toma valores entre 0.5 y 1.0 para reacciones cinéticamente limitadas [Giménez y Curcó 2001, Blake *et al* 1991, Bahnemann *et al* 1991]. La cantidad  $I_i(r)$  es la tasa local de absorción volumétrica de fotones (TLAVF), la energía de radiación absorbida en un punto dado del reactor por unidad de tiempo y unidad de volumen), que varía de punto a punto dentro del reactor. La TLAVF deberá ser expresada en unidades de Einstein (número de fotones dividido por el número de Avogadro) por unidad de tiempo y volumen. El próximo paso es integrar la ecuación (4.1) sobre el volumen total del sistema  $V$ , y dividir éste por el mismo volumen, para obtener la variación de la concentración promedio  $\bar{C}_i$  de la sustancia a degradar con el tiempo. Si el sistema opera sin limitaciones de transferencia de masa (ejemplo, bajo un régimen de mezclado perfecto) la integración puede ser [Arancibia *et al* 2002a y 2002b]:

$$\frac{dC}{dt} = -C \cdot \frac{k}{V_r} \int_{V_r} [c_l(r)]^n dV \quad (4.2)$$

En esta expresión,  $V_r$  es solamente la parte del sistema donde la TLAVF es diferente de cero (es decir el reactor, excluyendo mangueras y otras componentes que no están iluminadas). Todas las suposiciones se hacen con la intención de simplificar el análisis. La TLAVF en cualquier punto dentro del reactor se relaciona con  $G(r)$  por medio de la ecuación

$$c_l(r) = \frac{1}{N_A h c_{lu}} \int_{298}^{400} \lambda \kappa_{\lambda} G(r) d\lambda \quad (4.3)$$

donde  $N_A$  es el número de Avogadro,  $h$  la constante de Planck y  $c_{lu}$  es la velocidad de la luz.

En el presente trabajo nos interesa principalmente el efecto de la absorción de radiación en la cinética de degradación de los contaminantes. Por lo tanto, sólo consideraremos la parte de la ecuación (4.2) que incluye los efectos ópticos. Estos efectos están incluidos en la integral

$$\beta_r = \int_{V_r} [c_l(r)]^n dV \quad (4.4)$$

Ésta es la parte de la ecuación que define el comportamiento del reactor, ya que la velocidad de reacción depende de la tasa local de absorción volumétrica de fotones (TLAVF). A este factor  $\beta_r$  lo llamaremos Parámetro Óptico de Velocidad de Reacción (POVR). La integral de  $c_l$  sobre el volumen del reactor se efectúa de la siguiente forma:

$$\int_{V_r} [c_l(r)]^n dV = L \int_{r_1}^{r_2} \int_{-r_1}^{r_1} [c_l(x, y)]^n dx dy \quad (4.5)$$

Donde  $x$  y  $y$  representan las coordenadas de cada punto en el reactor sobre la malla en que se está graficando (ver gráficas del capítulo 3). La longitud del tubo  $L$  sale de la integral por que la distribución de radiación no varía a lo largo del tubo. Los límites de integración  $r_1$  y  $r_2$  son el radio del tubo que va desde las coordenadas de  $x$  y  $y$ , positivas y negativas (ver gráficas del Capítulo 3) respectivamente, ya que se está evaluando sobre todo el interior del tubo. Obviamente en los puntos de la malla que caen fuera del tubo  $c_l$  se toma igual a cero. La aproximación de la integral de la ecuación (4.5) queda

$$L \int_{x_0}^x \int_{y_0}^y |e_L(x, y)|^n dx dy = \Delta x \Delta y \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n |e_L(x_i, y_j)|^n \quad (4.6)$$

Donde  $\Delta x$  y  $\Delta y$ , son el largo y ancho de cada celda en la malla, y para cada punto valen lo mismo.

Como se observa en la ecuación (4.3),  $x_\lambda G$  se integra, sobre todo el rango UV del espectro solar. Sin embargo, para nuestros cálculos sólo dos longitudes de onda ( $\lambda$ ) serán tomadas en consideración,  $\lambda = 325 \text{ nm}$  y  $\lambda = 385 \text{ nm}$ . Es decir consideraremos dos fuentes de luz monocromáticas con estas longitudes de onda. Esto se hace para simplificar el cálculo y dado que éstas han sido las longitudes de onda que se han empleado con anterioridad. Como se ha dicho antes, una cae dentro del rango de absorción del  $\text{TiO}_2$  y la otra cae más allá del umbral de absorción, representando respectivamente, la región dominada por absorción y la dominada por la dispersión de los fotones por las partículas de  $\text{TiO}_2$ . Para ambos casos, sin concentrador y con concentrador, se utilizarán los mismos parámetros.

## 4.2 Resultados Para el Caso Sin Concentrador Solar

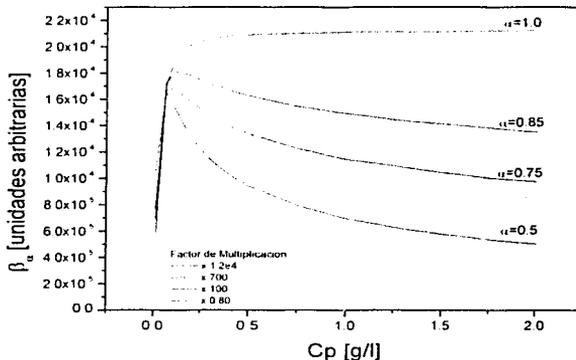
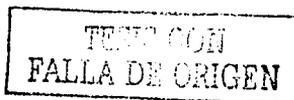


Figura 4.1. Parámetro Óptico de Velocidad de Reacción (POVR), como una función de la carga de catalizador, una  $\lambda = 325 \text{ nm}$ , para diferentes valores de  $\alpha$ . La altura de las curvas está ajustada arbitrariamente para graficarlas todas juntas. Aproximación en cinco términos en serie de Fourier

A continuación se presentan los resultados de la evaluación de la integral (4.4) para el caso del reactor iluminado por radiación directa sin concentrador, utilizando cinco términos en la serie de Fourier de la condición de frontera.

Las figura (4.1) muestra los valores de  $\beta_n$  a diferentes concentraciones de  $\text{TiO}_2$  para  $\lambda = 325 \text{ nm}$ . Se observan tendencias similares de las curvas para diferentes valores de  $\alpha$ , excepto la de  $\alpha = 1$ . Todas las curvas crecen inicialmente y luego tienen un punto de inflexión alrededor de una concentración de  $0.2 \text{ g/l}$ . Cuando  $\alpha = 1$ , los valores parecen aumentar a medida que la concentración aumenta. Para los valores de  $\alpha \leq 0.85$  las curvas decrecen después de este punto de inflexión y la tendencia de las curvas es la misma. Esta particularidad de alcanzar un máximo y luego decrecer, corresponde con el comienzo de la saturación de la absorción del reactor. La conducta de decrecer para cargas superiores de  $0.2 \text{ g/l}$  a diferentes  $\alpha$ , expresa el decrecimiento en la eficiencia del reactor debido al sombreado de su centro a altas cargas de catalizador. Para  $\alpha = 1$  esta conducta no se observa. Esto es, porque en este caso el POVR es proporcional a la integral de la TLAVF, es decir, a la radiación total absorbida por el reactor. Esta cantidad no decrece cuando se incrementa la concentración de catalizador. Hay dos regiones diferentes en la curva de  $\alpha = 1$ . La primera termina con el comienzo de una fuerte saturación en  $C_p = 0.2 \text{ g/l}$ . El bajo incremento de la segunda porción de la curva, está relacionada con la parte asintótica de la saturación.

La figura (4.2), muestra los valores del POVR para diferentes concentraciones del catalizador ( $\text{TiO}_2$ ), para una longitud de onda  $\lambda = 385 \text{ nm}$  (más allá del umbral de absorción del catalizador), a diferentes valores de  $\alpha$ . El punto de inflexión parece estar en un rango de  $0.3$  a  $0.45 \text{ g/l}$  (superior en comparación con la anterior figura). Este es el valor de la concentración para el cual la absorción para esta longitud de onda comienza a saturarse. Para  $\alpha = 1$ , la integral  $\beta_n$  aumenta con la concentración y para  $\alpha \leq 0.85$  las curvas decrecen para concentraciones grandes, por las mismas razones anteriormente descritas. No se observa un cambio muy significativo en las tendencias observadas para los diferentes valores de  $\alpha$ , aunque sí hay algunas diferencias.



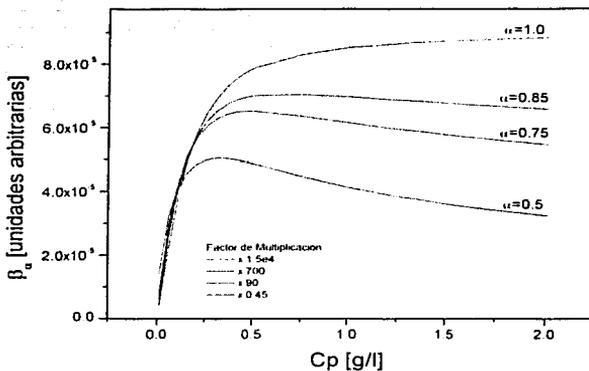


Figura 4.2. POVR, como una función de la carga de catalizador, en  $\lambda = 385$  nm, para diferentes valores de  $\alpha$ . La altura de las curvas está ajustada arbitrariamente para graficar todas juntas. Aproximación con cinco términos de la serie de Fourier.

### 4.3 Resultados Para el Caso Con Concentrador Parabólico

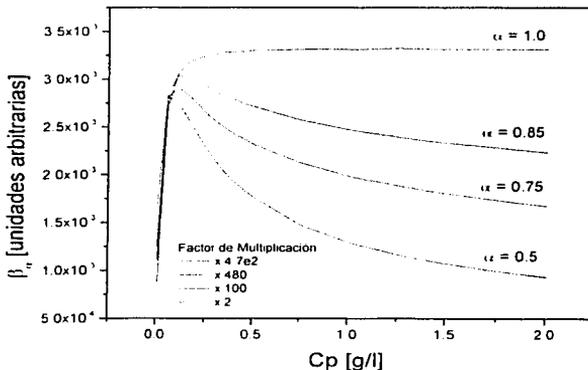


Figura 4.3. POVR, como una función de la carga de catalizador, en  $\lambda = 325$  nm para diferentes valores de  $\alpha$ . La altura de las curvas está ajustada arbitrariamente para graficar todas juntas. Aproximación con siete términos de la serie de Fourier.

La figura (4.3), muestra los valores de  $\beta_u$  a diferentes concentraciones de  $\text{TiO}_2$  y valores de  $\alpha$ , para  $\lambda = 325 \text{ nm}$ . La figura corresponde a usar 7 términos en la expansión de la serie de Fourier. El punto de inflexión, está aproximadamente en 0.2 g/l, que es donde la absorción se satura para esta longitud de onda. La figura muestra la misma tendencia en las curvas que en la figura (4.1). Un incremento en la curva cuando  $\alpha = 1$ , y un decrecimiento cuando  $\alpha \leq 0.85$ , por las mismas razones anteriormente mencionadas. Debido a la gran cantidad de flujo de radiación que está incidiendo sobre el reactor, los valores de  $\beta_u$  son mayores para este caso.

La figura (4.4), muestra los valores del POVR a diferentes concentraciones de  $\text{TiO}_2$  y valores de  $\alpha$  para  $\lambda = 385 \text{ nm}$ . Aquí no se observa el caso de un decrecimiento brusco para las  $\alpha$ , y al igual que en la figura (4.2), parece tener su punto de inflexión, en el rango de 0.3-0.5 g/l. Logrando para esta longitud de onda y concentración, una saturación en la absorción por el catalizador.

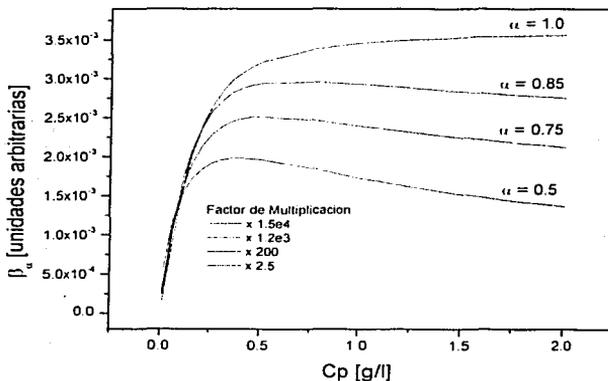


Figura 4.4. POVR, como una función de la carga de catalizador, en  $\lambda = 385 \text{ nm}$  para diferentes valores de  $\alpha$ . La altura de las curvas está ajustada arbitrariamente para graficar todas juntas. Aproximación con siete términos de la serie de Fourier.

## 4.4 Conclusiones

El modelo para la cinética aquí utilizado muestra diferentes comportamientos a medida que la carga de catalizador aumenta. Sin embargo, todas coinciden con tendencias similares para el POVR, excepto para  $\alpha = 1$ . Todas las curvas tienen un punto de inflexión para una concentración del catalizador cercana a 0.2 g/l para  $\lambda = 325 \text{ nm}$ , o entre 0.3 y 0.5 g/l y para  $\lambda = 385 \text{ nm}$ . A partir de este punto, la absorción resulta saturada y comienza un importante sombreado para las capas interiores del reactor. En el caso de  $\alpha = 1$  esto da lugar a una saturación en el valor de  $\beta_{1,0}$  (POVR), para valores menores del exponente hay un decrecimiento que expresa la reducción de la eficiencia del reactor debido al sombreado.

Cinco términos (caso sin concentrador) y siete términos (caso con concentrador) son suficientes para lograr una buena aproximación en el modelo utilizado para los cálculos, sumar más términos en la serie de Fourier sería innecesario ya que los valores no difieren significativamente.

## Conclusiones Generales

En esta tesis se ha desarrollado un modelo analítico para evaluar la radiación absorbida en un reactor tubular fotocatalítico [Cuevas-Velasco y Arancibia-Bulnes 2003]. Este modelo está basado en la aproximación P1 de la ecuación de transferencia de radiación (ETR) y representa los procesos de absorción y dispersión que se llevan a cabo en el fotorreactor. El presente trabajo es una importante profundización del trabajo anterior por Arancibia-Bulnes *et al.* (2002b), ya que incluye condiciones de frontera mucho más realistas, usando la solución completa de la aproximación P1.

Se han estudiado dos casos de reactores con geometría tubular: el primero cuando el fotorreactor es iluminado directamente (1 sol) y el segundo cuando éste es iluminado por un colector solar de canal parabólico (15 soles). Para estos reactores el modelo tiene solución en series de Fourier generalizada, que involucra funciones modificadas de Bessel. Las propiedades ópticas de las partículas catalizadoras ( $\text{TiO}_2$  en fase anatasa) se tomaron de la literatura. Para ambos concentradores, y de acuerdo a los resultados obtenidos para la geometría utilizada en los cálculos, se ha observado que no es necesario tener altas concentraciones de catalizador para que la radiación UV que entra en el fotorreactor sea absorbida casi en su totalidad. Se encuentra que 0.1 g/l de catalizador bastan para que haya una buena absorción de los fotones. Concentraciones más altas implican que los fotones serán absorbidos casi sólo cerca de las fronteras del tubo, dejando nula la participación de las partículas de  $\text{TiO}_2$  que se encuentran en el interior.

Junto con el modelo radiacional se usó un modelo cinético para evaluar el efecto de la absorción de la radiación a la velocidad de reacción. Se encontró que sumar 5 (sin concentrador) y 7 (con concentrador) términos para la serie de Fourier son suficientes para obtener una buena aproximación a las condiciones de frontera. Este número de términos también es suficiente para obtener un resultado adecuado en los cálculos cinéticos.

El rango de saturación del catalizador para la absorción varía de 0.1 a 0.5 g/l, dependiendo del caso y la longitud de onda. A concentraciones mayores no hay un aumento significativo en la absorción de fotones. Por otro lado, la eficiencia de reacción alcanza

Conclusiones Generales

su máximo en esta misma región, y posteriormente decae. De este modo, se puede afirmar que las concentraciones óptimas del catalizador desde el punto de vista óptico, se encuentran

precisamente en este intervalo. La ubicación exacta del máximo dependerá ligeramente del tipo de reactor y también de las características exactas del espectro de radiación solar UV que se tenga incidiendo.

Para saber que tan confiable es este modelo es necesario compararlo con otro modelo más exacto, como Monte Carlo. No se hizo una comparación en esta tesis, pero se han hecho comparaciones de la aproximación P1 contra Monte Carlo en trabajos anteriores [Arancibia-Bulnes *et al.* 2002b] y se estima que hay un margen de error del 12%. En dicho trabajo también se consideró un colector parabólico pero el cálculo fue mucho menos complejo, ya que, no se consideró la dependencia de  $G(r)$  con  $\theta$  sino sólo con  $r$ . En ese sentido se espera que los resultados de la radiación local en este trabajo sean mucho más cercanos a la realidad que los obtenidos por Arancibia-Bulnes *et al.* (2002b) y por lo tanto, los valores del POVR también.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## APÉNDICE A

### Radiación Anisotrópica

Para encontrar el valor de  $b(r)$ , que representa la componente anisotrópica de la radiación en la ec. (2.2), es necesario calcular el flujo de radiación definido en la ec. (2.4), sustituyendo la expresión (2.2) en ella

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

donde de acuerdo a las siguientes identidades [Modest 1993]

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

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

$q(r)$  se reduce a

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

despejando se obtiene el valor para  $b$  que será sustituido en la ec.(2.2), con lo que se obtiene la ec. (2.6).

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## APÉNDICE B

### Derivación de las Ecuaciones de la Aproximación P1

Sustituyendo la ecuación (2.6) en (2.1) bajo la suposición de que la función de fase  $\Phi(\hat{s}, \hat{s}')$  es una función del ángulo entre  $\hat{s}$  y  $\hat{s}'$ , se obtiene.

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

multiplicando la ecuación (B.1) por  $4\pi$  y sabiendo que  $\frac{1}{4\pi} \int_{\Omega'} \Phi(\hat{s}, \hat{s}') d\Omega'$  es igual a uno

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

utilizando una identidad vectorial donde  $(\hat{s} \cdot \hat{s}') = (\hat{s}, \hat{s}') = \cos \theta = \mu$  y resolviendo para el último término de la ecuación a mano derecha se tiene que:

$$\int_{\Omega'} \hat{s}' \cdot \Phi(\cos \theta) \cdot \text{sen} \theta \, d\theta \, d\phi \quad (\text{B.3})$$

donde

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

sustituyendo la ecuación (B.4) en (B.3) e integrando respecto a  $\phi$  se tiene que

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

de igual forma puede escribirse y  $\hat{k} = g$

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

$$\mathfrak{I} = = \hat{k} 4\pi g = g 4\pi g \quad (\text{B.7})$$

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

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

Los valores de este parámetro van de  $-1$  a  $1$ . En particular, para una dispersión isotrópica es igual a  $0$ , mientras que un valor de  $1$  significa que toda la radiación es dispersada en dirección hacia delante. Sustituyendo  $g$  en la ecuación (B.2) se tiene que:

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

multiplicando por  $\hat{s}$  e integrando la ecuación (B.9) respecto al ángulo sólido

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

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

resolviendo la ecuación (B.11) para cada término, se tiene que para el **primer término** a mano izquierda de la ecuación y de acuerdo a la ecuación (A.3) se tiene que

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

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

$$-K_\lambda G \int_{4\pi} \hat{s} d\Omega = 0 \quad (\text{B.13})$$

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

$$-3(\beta - \sigma g)_\lambda \int_{4\pi} \hat{s} (\hat{s} \cdot \mathbf{q}) d\Omega = -3(\beta - \sigma g)_\lambda \frac{4\pi}{3} \mathbf{q} \quad (\text{B.14})$$

para el segundo término a mano izquierda de la ecuación

$$3 \int_{4\pi} \hat{s} (\hat{s} \cdot \nabla (\hat{s} \cdot \mathbf{q})) = 3 \int_{4\pi} \hat{s} (\hat{s} \cdot \nabla) (\hat{s} \cdot \mathbf{q}) d\Omega = \quad (\text{B.14})$$

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

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

resolviendo para el primer término de la ecuación (B.16) y fijando el mismo sistema de coordenadas anteriormente visto

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi (\cos \phi \sin \theta \hat{i} + \sin \phi \sin \theta \hat{j} + \cos \theta \hat{k}) \cos \phi \sin \theta (\cos \theta) (\sin \theta d\theta d\phi) =$$

$$\hat{i} \rightarrow \int_0^{\pi/4} \text{sen}^3 \theta \cos \theta \, d\theta = \left. \frac{\text{sen}^4 \theta}{4} \right|_0^{\pi/4} = 0 ; \quad \hat{k} \rightarrow \int_0^{2\pi} \cos \phi \, d\phi = \text{sen} \phi \Big|_0^{2\pi} = 0$$

para el segundo termino es obvio que

$$\hat{j} \rightarrow 0 ; \quad \hat{k} \rightarrow \int_0^{\pi} \text{sen} \phi \, d\phi = -\cos \phi \Big|_0^{\pi} = -1 - (-1) = 0$$

para el tercer termino

$$\hat{i} \rightarrow \int_0^{2\pi} \cos \phi \, d\phi = 0 ; \quad \hat{j} \rightarrow \int_0^{\pi} \text{sen} \phi \, d\phi = 0$$

$$\hat{k} \rightarrow \int \cos^3 \theta \text{sen} \theta \, d\theta = \left. \frac{-\cos^4 \theta}{4} \right|_0^{\pi} = -\frac{1}{4} - \left(-\frac{1}{4}\right) = 0$$

por lo que

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

la ecuación final es

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

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

donde  $\sigma_{\lambda} = \omega \beta_{\lambda}$

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## APÉNDICE C

### Radiación Transmitida en la Frontera

Cuando un rayo que viaja en cierta dirección ( $\hat{s}$ ) y es reflejado hacia otra dirección ( $\hat{s}_r$ ), se obtiene una ganancia de energía de la radiación que viaja en la misma dirección ( $\hat{s}'_r$ ), figura (C.1).

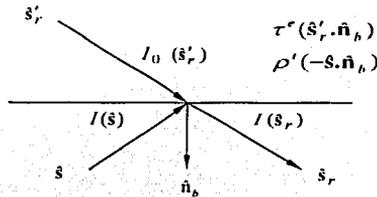


Figura C.1 Intensidad de la radiación en una sola placa

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

Integrando el flujo de radiación sin la dependencia de los ángulos

$$\int_{2\pi(\hat{s}_r \cdot \hat{n}_b > 0)} (\hat{s}_r \cdot \hat{n}_b) I(\hat{s}_r) d\Omega_r = \int_{2\pi(\hat{s}_r \cdot \hat{n}_b > 0)} (\hat{s}_r \cdot \hat{n}_b) I(\hat{s}) \rho'(-\hat{s}\cdot\hat{n}_b) d\Omega_r + \underbrace{q_c(r_b)}_{\int_{2\pi(\hat{s}_r \cdot \hat{n}_b > 0)} (\hat{s}'_r \cdot \hat{n}_b) I_0(\hat{s}'_r) \tau(\hat{s}'_r \cdot \hat{n}_b) d\Omega_r} \quad (C.2)$$

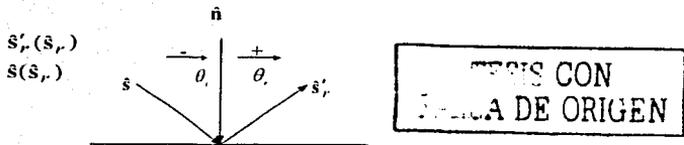


Figura C.2. Incidencia de un rayo sobre una superficie

De acuerdo a la fig. C.2. La relación

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

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

$$\hat{s}_r = \hat{s} - 2(\hat{n}_b \cdot \hat{s})\hat{n}_b$$

$$\hat{s} = \hat{s}_r - 2(\hat{n}_b \cdot \hat{s}_r)\hat{n}_b$$

$$\int (\hat{s}_r \cdot \hat{n}_b) / (\hat{s}_r \cdot \hat{n}_b) d\Omega_r =$$

( $\hat{s}_r \cdot \hat{n}_b > 0$ )

$$\int (\hat{s}_r \cdot \hat{n}_b) / [\hat{s}_r \cdot \hat{n}_b - 2\hat{n}_b(\hat{n}_b \cdot \hat{s}_r)] \rho'(\hat{s}_r \cdot \hat{n}_b) d\Omega_r + q_r(r_b) \quad (C.3)$$

añadiendo el índice de refracción a la ecuación de acuerdo a la fig. (C.3) se obtiene que:

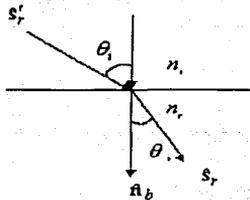


Figura C.3. Índice de refracción

La ley de refracción:  $n_i \sin \theta_i = n_r \sin \theta_r$

$$\sin \theta_i = \sqrt{1 - \cos^2 \theta_i} = \sqrt{1 - (\hat{s}_r \cdot \hat{n}_b)^2}$$

$$n_i \sqrt{1 - (\hat{s}_r' \cdot \hat{n}_b)^2} = n_r \sqrt{1 - (\hat{s}_r \cdot \hat{n}_b)^2}$$

$$n_i^2 [1 - (\hat{s}_r' \cdot \hat{n}_b)^2] = n_r^2 [1 - (\hat{s}_r \cdot \hat{n}_b)^2]$$

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

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

$$= \int_{(\hat{s}_r \cdot \hat{n}_b > 0)} (\hat{s}_r \cdot \hat{n}_b) I [\hat{s}_r - 2\hat{n}_b (\hat{n}_b \cdot \hat{s}_r)] \rho'(\hat{s}_r \cdot \hat{n}_b) d\Omega_r +$$

$$+ \int_{(\hat{s}_r \cdot \hat{n}_b > 0)} (\hat{s}_r \cdot \hat{n}_b) I_0(\hat{s}_r) \tau(\hat{s}_r \cdot \hat{n}_b) d\Omega_r$$

donde  $I(\hat{s}) = \frac{G(r_b) + 3q(r_b)\hat{s}}{4\pi}$  y sustituyendo en la ecuación

$$\frac{G(r_b)}{4\pi} \int_{(\hat{s}_r \cdot \hat{n}_b > 0)} (\hat{s}_r \cdot \hat{n}_b) d\Omega_r + \frac{3q(r_b)}{4\pi} \int_{(\hat{s}_r \cdot \hat{n}_b > 0)} \hat{s}_r (\hat{s}_r \cdot \hat{n}_b) d\Omega_r =$$

$$\frac{G(r_b)}{4\pi} \int_{(\hat{s}_r \cdot \hat{n}_b > 0)} \rho'(\hat{s}_r \cdot \hat{n}_b) (\hat{s}_r \cdot \hat{n}_b) d\Omega_r +$$

$$\frac{3q(r_b)}{4\pi} \left[ \int_{(\hat{s}_r \cdot \hat{n}_b > 0)} \hat{s}_r (\hat{s}_r \cdot \hat{n}_b) \rho'(\hat{s}_r \cdot \hat{n}_b) d\Omega_r -$$

$$2\hat{n}_b \int_{(\hat{s}_r \cdot \hat{n}_b > 0)} (\hat{s}_r \cdot \hat{n}_b)^2 \rho'(\hat{s}_r \cdot \hat{n}_b) d\Omega_r \right] + q_c(r_b) \quad (C.4)$$

resolviendo para el primer término de la ecuación y sustituyendo por la igualdad

$$\hat{n}_b = \hat{z}$$

$$\hat{s}_r \cdot \hat{n}_b = \hat{s}_r \cdot \hat{z} = \cos\theta = \mu$$

$$\hat{s}_r \cdot \hat{n}_b = \mu$$

$$d\Omega = \sin\theta \, d\phi \, d\theta$$

$$\frac{G(r_b)}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \cos\theta (\sin\theta \, d\phi \, d\theta) = 2\pi \frac{\sin^2\theta}{2} \Big|_0^{\pi/2} = \frac{G(r_b)\pi}{4\pi} = \frac{G(r_b)}{4}$$

para el segundo término

$$\frac{3q(r_b)}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \cos\theta (\sin\theta \cos\phi_1 + \sin\theta \sin\phi_1 + \cos\theta_k) (\sin\theta \, d\Omega) =$$

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

$$\hat{n}_b 2\pi \int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = 2\pi \hat{n}_b \left( \frac{-\cos^3 \theta}{3} \right) \Big|_0^{\pi/2} = \frac{2\pi \hat{n}_b 3q(r_b)}{4\pi} = \frac{q(r_b) \cdot \hat{n}_b}{2}$$

para el tercer término

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \rho'(\mu) \mu d\phi d\mu = 2\pi \int_0^{\pi/2} \rho'(\mu) \mu d\mu = 2\pi \rho'_1 = \frac{\rho'_1 G(r_b)}{2}$$

para el cuarto término

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \rho'(\cos \theta) \cos \theta (i \sin \theta \cos \phi + j \sin \theta \sin \phi + k \cos \theta) \sin \theta d\alpha d\phi = 2\pi k \int_0^{\pi/2} \rho'(\mu) \mu^2 d\mu 2\pi \hat{n}_b \rho'_2 = \frac{3}{2} q(r_b) \cdot \hat{n}_b \rho'_2$$

para el quinto término

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \rho'(\mu) (\mu)^2 d\phi d\mu = 2\pi \rho'_2 = -3 q(r_b) \cdot \hat{n}_b \rho'_2$$

al multiplicar por 4 los valores finales se obtiene que

$$G(r_b) + 2q(r_b) \cdot \hat{n}_b = 2\rho'_1 G(r_b) - 6q(r_b) \cdot \hat{n}_b \rho'_2 + 4q_c(r_b) \quad (C.5)$$

donde haciendo un poco de álgebra se llega a la siguiente expresión

$$G(r_b)(1 - 2\rho'_1) + 2(q(r_b) \cdot \hat{n}_b)(1 + 3\rho'_2) = 4q_c(r_b) \quad (C.6)$$

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

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## APÉNDICE D

### Aproximaciones Polinomiales

Las ecuaciones que se utilizaron para calcular el primer valor  $I_0(x)$  de la sumatoria de Fourier fueron las siguientes [Abramowitz y Stegun, 1972]

$$t = x; 3.75$$

$$-3.75 \leq x \leq 3.75$$

$$I_0(x) = 1 + 3.5156229 t^2 + 3.0899424 t^4 + 1.2067492 t^6 + 0.2659732 t^8 + 0.0360768 t^{10} + 0.0045813 t^{12} + \epsilon \quad (D.1)$$

$$|\epsilon| < 1.6 \cdot 10^{-7}$$

$$3.75 \leq x < \infty$$

$$x^{\frac{1}{2}} e^{-x} I_0(x) = .39894228 + .01328592 t^{-1} + .00225319 t^{-2} - .00157565 t^{-3} + .00916281 t^{-4} - .02057706 t^{-5} + .02635537 t^{-6} - .01647633 t^{-7} + .00392377 t^{-8} + \epsilon \quad (D.2)$$

$$|\epsilon| < 1.9 \cdot 10^{-7}$$

Para valores superiores  $I_n(x)$  se tiene la siguiente expresión de recurrencia

$$I_n(x) = \frac{-2(n-1)}{x} I_{n-1}(x) + I_{n-2}(x) \quad (D.3)$$

Esta relación de recurrencia no es estable si se usa en forma ascendente. En lugar de esto, los valores de  $I_n$ , se calcularon primeramente para  $n$  mayores y de allí en forma regresiva. Luego se hizo una corrección con el valor obtenido para  $I_0$  usando las ecuaciones presentadas más arriba, por lo que se obtuvo una mejor aproximación en los valores de  $I_n$ .

---

## BIBLIOGRAFÍA

Abramowitz M. y Stegun I. A. (1972), *Handbook of Mathematical Functions With Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*, Dover, New York, USA. Cap. 9.

Alfano O. M. (1998), *Modeling and Experimental Verification of a Flat-Plate Solar Photoreactor*. Ind. Eng. Chem. Res., 37, 3592-3601.

Alfano O. M., Bahnemann D., Cassano A. E., Dillert R., Goslich R. (2000), *Photocatalysis in Water Enviroments Using Artificial and Solar Light*. Catalysis Today 58, 199-230.

Arancibia Bulnes C. A. (2001), *Absorción de Radiación Solar en el Reactor Fotocatalítico de un Concentrador de Canal Parabólico*, Tecnología de colectores Solares Directos, XXV Semana Nacional de Energía Solar, 191-195.

Arancibia Bulnes C. A., Bandala E. R., Estrada C. A. (2002a), *Radiation Absortion and Rate Constants for Carbaryl Photocatalytic Degradation in Solar Collector*, Catalysis Today 76, 149-159.

Arancibia-Bulnes. C. A., Bandala E. R., Estrada C. A. (2002b), cálculos no proporcionados por el autor. *Radiation Absorption in Parabolic Trough and CPC Solar Photocatalytic Reactors*, 11<sup>th</sup> Solar PACES International Symposium on Concentrated Solar Power and Chemical Energy Technologies, Sept. 4-6, Zurich.

Bahnemann D., Bockelmann D., Goslich R. (1991), *Mechanistic Studies of Water Detoxification in Illuminated TiO<sub>2</sub> Suspensions*, Solar Energy Materials, 24, 564-583.

Blake D. M., Webb J., Turchi C., Magrini K. (1991), *Kinetic and Mechanistic Overview of TiO<sub>2</sub>-Photocatalyzed Oxidation Reactions in Aqueous Solution*, Solar Energy Materials, 24, 584-593.

Blake D., Link H., Eber K. (1992), *Advances in Solar Energy*, Vol. 7. Edited by K.W. Böer. ASES, Boulder, Colorado.

Blanco Gálvez J., Malato R. S., Estrada G. C. A., Bandala E., Gelover S., Leal T. (2001a), *Purificación de Aguas por Fotocatálisis Heterogénea: Estado del Arte*, "Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea", CYTED (Ciencia y Tecnología para el Desarrollo), La Plata Argentina.

Blanco Gálvez J., Malato S. R., Peral J., Sánchez B., Cardona A. I. (2001b), *Diseño para Fotocatálisis: Evaluación Comparativa de las Distintas Opciones*. "Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea", CYTED (Ciencia y Tecnología para el Desarrollo), La Plata Argentina.

Bohren Craig F. y Huffman Donald R. (1983), *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. John Wiley & Sons.

Brandi R. J., Alfano O. M., Cassano A. E. (1999), *Rigorous Model and Experimental Verification of The Radiation Field in a Flat Plate Solar Collector Simulator Employed for Photocatalytic Reactions*, Chem. Eng. Science 54, 2817-2827.

Brandi R. J., Alfano O. M., Cassano A. E. (2000), *Evaluation of Radiation Absorption in Slurry Photocatalytic Reactors. 1. Assessment of Methods in Use and New Proposal*, Environ. Sci. Technol, 2623-2630.

Brown J. W. y Churchill R. V. (1993), *Fourier Series and Boundary Value Problems*, Fifth Edition, Mc Graw Hill, New York.

Brucato A. y Rizzuti L. (1997a), *Simplified Modeling of Radiant Fields in Heterogeneous Photoreactors. 1. Case of Zero Reflectance*, Kinetics, Catalysis and Reaction Engineering, Ind. Eng. Chem. Res. 36, 4740-4747.

Brucato A. y Rizzuti L. (1997b), *Simplified Modeling of Radiant Fields in Heterogeneous Photoreactors. 2. Limiting "Two-Flux" Model for the Case of Reflectance Greater Than Zero*. Kinetics, Catalysis and Reaction Engineering, Ind. Eng. Chem. Res. 36, 4748-4755.

Cabrera M. I., Alfano O. M., Cassano A. E. (1996), *Absorption and Scattering Coefficients of Titanium Dioxide Particulate Suspensions in Water*, J. Phys. Chem. 20043-20050.

Chandrasekhar S. (1990), *Radiative Transfer*, Dover Publications, Inc. New York. Chap. 1.

Cuevas-Velasco S. A. y Arancibia-Bulnes C. A (2003), *Distribution of Solar Radiation Field Modeling Inside a Parabolic Through Solar Photocatalytic Reactor*. Por enviarse a Solar Energy

Curcó D., Giménez J., Addardak A., Cervera-March S., Esplugas S. (2002). *Effects of Radiation Absorption and Catalyst Concentration on the Photocatalytic Degradation of Pollutants*. *Catalysis Today*, 76, 177-188.

Doménech X., Jardim W. F., Litter M.I. (2001), *Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes*, "Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea", CYTED (Ciencia y Tecnología para el Desarrollo), La Plata Argentina.

Gelover S., Leal T., Bandala E. R., Roman A., Jiménez A. y Estrada C. A. (2000) *Catalytic Photodegradation of Alkyl Surfactants*, *Water Science and Technology*, Vol. 42, pp. 101-106.

Giménez J., Curcó D., Queral M. A. (1999), *Photocatalytic Treatment of Phenol and 2,4-Dichlorophenol in a Solar Plant in the Way to Scaling-Up*, *Catalysis Today* 54, 229-243.

Giménez J., Curcó D. (2001), *Modelos Cinéticos y de Radiación en Sistemas Fotocatalíticos*, "Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea", CYTED (Ciencia y Tecnología para el Desarrollo), La Plata Argentina.

Glaze W. H. (1987), *Environ. Sci. Technol.*, 21, 224-230.

Goslich R., Dillert R., Bahnemann D. (1997), *Solar Water Treatment: Principles and Reactors*, *Wat. Sci. Tech.* Vol. 35, No. 4, pp. 137-148.

Goswami Y. D., Kreith F., Kreider J. F. (2000), *Principles of Solar Engineering*, Taylor & Francis.

Ishimaru A. (1997), *Wave Propagation and Scattering in Random Media*, IEEE Press, New York, and Oxford University Press, Chap. 9.

Jetter S. M. (1987), *Analytical Determination of the Optical Performance of Practical Parabolic Trough Collectors from Design Data*. *Solar Energy*, vol. 39, No. 1, pp. 11-21.

Jiménez A. E., Estrada C. A., Cota A. D. y Roman A. (1999), *Photocatalytic Degradation of DBSNa Using Solar Energy*, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 60, pp. 85-95.

Martin C. A., Baltanás A., Cassano A. E. (1996), *Photocatalytic Reactors. 3. Kinetics of the Decomposition of Chloroform Including Absorbed Radiation Effects*, Environ. Sci. Technol. 30, 2355-2364.

Martin C.A., Camera-Roda G., Santarelli F. (1999), *Effective Design of Photocatalytic Reactors: Influence of Radiative Transfer on Their Performance*, Catalysis Today 48, 307-319.

Modest M. F. (1993), *Radiative Heat Transfer*, McGraw-Hill, Inc. Chap. 8.

Rabl A. (1985), *Active Solar Collectors and Their Applications*, Center For Energy and Environmental Studies, Oxford University Press.

Romero M., Blanco J., Sánchez B., Vidal A., Malato S., Cardona A. I., García E. (1999), *Solar Photocatalytic Degradation of Water and Air Pollutants: Challenges and Perspectives*, Solar Energy, Vol. 66, No. 2, 169-182.

Romero R. L., Alfano O. M., Cassano A. E. (1997), *Cylindrical Photocatalytic Reactors. Radiation Absorption and Scattering Effects Produced by Suspended Fine Particles in an Anular Space*, Ind. Eng. Chem. Res, 36, 3094-3109.

Rossetti G. H., Albizzati E. D., Alfano O. M. (2002), *Predictive Model for the Degradation of an Organic Pollutant in a Solar Photoreactor, Using the Photo-Fenton Reaction*, 11<sup>th</sup> Solar PACES International Symposium on Concentrated Solar Power and Chemical Energy Technologies, Sept. 4-6, Zurich.

Yokota T., Takahata Y., Nanjo H., Takahashi K. (1989), *Estimation of Light in a Solid-Liquid Photoreaction System*, Vol. 22, No. 5.