



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA

**DISEÑO Y MODELACIÓN DE UN RECTOR SOLAR HÍBRIDO
PARA LA DETOXIFICACIÓN DE AGUA**

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERÍA

ENERGÍA - SISTEMAS ENERGÉTICOS

P R E S E N T A:

SAYRA LISSETTE OROZCO CERROS

DIRECTOR DE TESIS:

DR. CAMILO ALBERTO ARANCIBIA BULNES



2009



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Erick Roberto Bandala González

Secretario: Dr. Camilo Alberto Arancibia Bulnes

Vocal: Dr. Oscar Alfredo Jaramillo Salgado

1er. Suplente: Dr. Raúl Suárez Parra

2do. Suplente: Dr. Benito Serrano Rosales

Centro de Investigación en Energía

TUTOR DE TESIS:

Dr. Camilo Alberto Arancibia Bulnes

FIRMA

Dedico el presente trabajo a mis padres y hermanos y al hombre maravilloso que ha llenado mi vida por completo, Michel. Gracias al apoyo, confianza, paciencia y amor que me otorgaron fue posible su realización.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México y en particular al Centro de Investigación en Energía, donde me brindaron todas las facilidades para la realización de este trabajo.

Al Dr. Camilo Alberto Arancibia Bulnes y Dr. Raúl Suárez Parra por su invaluable ayuda en la realización de este proyecto, sus consejos y apoyo incondicional. Por creer en mí y fomentar el gusto por la investigación. Por proporcionarme todos los medios necesarios para realizar éste trabajo. Por enseñarme que la vida es un reto constante, que tiene altibajos que deben superarse aún en situaciones adversas y por todas las palabras de aliento.

Al Dr. Erick Roberto Bandala González, Dr. Benito Serrano Rosales y Dr. Oscar Alfredo Jaramillo Salgado por sus comentarios y críticas que ayudaron a la realización del proyecto.

Por su ayuda técnica, al Ing. Rogelio Morán Elvira en la construcción de los reactores, al M. en I. Michel Alejandro Rivero Corona en programación, al M. en C. José Campos en la caracterización de las lámparas y al Ing. Jesús Quiñones y al Dr. Carlos Alberto Pérez Rábago en mediciones de radiación solar.

Al CONACyT, ya que el trabajo no hubiera sido posible sin el apoyo económico otorgado.

A los proyectos CONACyT 55720 y PAPIIT IN215606 que suportaron el proyecto.

A mis amigos Heidi, Lili, Eduardo, Ulises, Esteban y Domingo, por su apoyo y amistad incondicional.

Resumen

En este trabajo se presenta la modelación, el diseño y la construcción de un Reactor Fotocatalítico Híbrido (RFH) para la detoxificación de agua, el cual emplea como fuente de iluminación radiación solar y luz artificial. Para el diseño del RFH se emplearon los resultados teóricos y experimentales para la degradación del colorante azul reactivo 69 (AR69), obtenidos en el Reactor Fotocatalítico Híbrido de Pruebas (RFHP).

Adicionalmente, se propusieron modelos teóricos, tanto térmico, como radiativo y cinético. Para determinar la variación de la temperatura del sistema reactante en función del tiempo para cada experimento se emplea un modelo de capacitancia térmica concentrada, el cual toma en cuenta la energía absorbida por el sistema reactante y las pérdidas de energía al ambiente. Para la transferencia de radiación en el medio participativo (compuesto por la solución de colorante y el catalizador), la Ecuación de Transferencia Radiativa (ETR) se resuelve mediante el método de Aproximación P1. La solución a la ETR permite determinar la distribución de radiación en el espacio de reacción. Finalmente, se propone el modelo cinético para la degradación fotocatalítica del colorante AR69 como función de la radiación absorbida. Por otro lado, en el RFHP se llevó a cabo la degradación fotocatalítica del colorante AR69, bajo diferentes condiciones experimentales como concentración de catalizador, fuente de iluminación, adición de agente oxidante y carga del reactor. Los modelos teóricos fueron ajustados a los resultados experimentales, el ajuste muestra valores del coeficiente de correlación cercano a la unidad. El ajuste permitió determinar parámetros cinéticos como la constante de reacción aparente de primer orden y el parámetro de adsorción.

Para el Reactor Fotocatalítico Híbrido (RFH), los parámetros de diseño se fundamentaron con información teórica y experimental. Simulaciones simplificadas basadas en esta información fueron realizadas para determinar la mejor configuración para el diseño del RFH, para este objetivo se simuló experimentos de 20 horas, las primeras 8 horas se emplea radiación solar y las 12 horas restantes se emplean sólo lámparas. Además se estudia la influencia que tienen los días con bajos niveles de irradiancia en el funcionamiento del RFH. Finalmente, el diseño del reactor fue propuesto, se realizaron los planos para la construcción del mismo y por último éste fue construido.

Abstract

The design of a Hybrid Photocatalytic Reactor (HPR) for the detoxification of water is presented in this work. This reactor employs both solar radiation and artificial light as energy sources. Experimental results for the degradation of the dye reactive blue 69 (RB69), and theoretical results obtained in a Test Hybrid Photocatalytic Reactor (THPR) were used as input information for the design.

In the modelling of the THPR, thermal, kinetic and radiative theoretical models were proposed. The lumped thermal capacitance model was used to determine the variation of the reacting system temperature as a function of time, for each experiment. The model takes into account the energy absorbed by the reacting system, and the energy losses to the environment. For the radiation transfer in the participative media (water, dye and catalyst), the Radiative Transfer Equation (RTE) was solved by the P1 Approximation Method. The solution to the RTE allows to determine the distribution of radiative field in the reaction space. Finally, a kinetic model for the photocatalytic degradation of dye reactive blue 69 as a function of absorbed radiation was proposed. In addition, the photocatalytic degradation of the dye reactive blue 69 was carried out in the THPR, under different experimental conditions: catalyst concentration, illumination source, addition of oxidating agent and load of the reactor. The theoretical models were fit to the experimental results, with correlation coefficient close to unit. The fit allows to determine kinetic parameters like the apparent first order kinetic constant for the degradation of reactive blue 69 and the adsorption parameter.

For the Hybrid Photocatalytic Reactor, the design parameters were based on experimental and theoretical information. Simplified simulations based on this information were made for determinate the best configuration for the design of the HPR. For this purpose 20 hours experiments were simulated, considering the use of 8 hours of solar radiation, and the remaining 12 hours are used only lamps. Besides, was studied the influence of a day with low levels of irradiance in the operation of the RFH. Finally, the reactor design was proposed, was carried out plans for its construction and its construction.

Contenido

Agradecimientos	v
Resumen	vii
Abstract	ix
1. Introducción	1
1.1. Contaminación del agua	2
1.2. Fotocatálisis heterogénea	3
1.3. Diseño y modelación de reactores fotocatalíticos	6
1.3.1. Reactores fotocatalíticos iluminados con luz artificial	6
1.3.2. Reactores fotocatalíticos solares	11
1.4. Contaminación de agua por colorantes	16
1.5. Objetivos de la tesis	16
1.6. Justificación	17
1.7. Colorante modelo	18
2. Reactor Fotocatalítico Híbrido de Pruebas	21
2.1. Reactores	22
2.1.1. Diseño de reactores	22
2.1.2. Fotorreactores	23

2.2.	Diseño y construcción del Reactor Fotocatalítico Híbrido de Pruebas	23
2.2.1.	Parámetros de diseño para el Reactor Fotocatalítico Híbrido de Pruebas	24
2.2.2.	Construcción del Reactor Fotocatalítico Híbrido de Pruebas	25
3.	Experimentación	37
3.1.	Metodología experimental	38
3.1.1.	pH de la solución	38
3.1.2.	Equipo	42
3.1.3.	Reactivos	43
3.1.4.	Procedimiento experimental	44
3.1.5.	Métodos analíticos	45
3.2.	Resultados experimentales	46
3.2.1.	Degradación fotocatalítica del colorante antraquinónico azul reactivo 69	46
4.	Modelos	61
4.1.	Modelación	62
4.2.	Modelo térmico	62
4.2.1.	Descripción del modelo térmico	63
4.2.2.	Solución del modelo térmico	67
4.2.3.	Resultados del modelo térmico	68
4.3.	Modelo radiativo	71
4.3.1.	Ecuación de Transferencia Radiativa	71
4.3.2.	Descripción del modelo radiativo	73
4.3.3.	Solución del modelo radiativo	74
4.3.4.	Propiedades ópticas	77
4.3.5.	Evaluación de la cantidad de fotones absorbidos	81

4.3.6.	Flujo radiativo a través de una pared	83
4.3.7.	Resultados del modelo radiativo	83
4.4.	Modelo cinético	91
4.4.1.	Descripción del modelo cinético	91
4.4.2.	Solución del modelo cinético	93
5.	Ajuste a los modelos teóricos	95
5.1.	Ajuste al modelo térmico	96
5.2.	Ajuste al modelo cinético	99
5.2.1.	Proceso de adsorción	100
5.2.2.	Evaluación de los parámetros	105
6.	Reactor Fotocatalítico Híbrido	121
6.1.	Parámetros de Diseño para Reactor Fotocatalítico Híbrido	122
6.1.1.	Requerimientos de mezclado	124
6.1.2.	Fuente de iluminación artificial	124
6.1.3.	Geometría	126
6.1.4.	Simulaciones para el diseño del Reactor Fotocatalítico Híbrido . . .	132
6.2.	Diseño del Reactor Fotocatalítico Híbrido	143
6.2.1.	Simulaciones teórico-experimentales	143
6.3.	Construcción del Reactor Fotocatalítico Híbrido	148
7.	Conclusiones	153
A.	Aproximación P1	157
B.	Condición de frontera de Marshak	161
	Bibliografía	177

Capítulo 1

Introducción

En este capítulo introductorio se describe el estado actual de la contaminación del agua y se mencionan los diferentes procesos para el tratamiento de agua, incluyendo la descripción detallada del proceso de fotocatalisis heterogénea. Además se muestran los distintos prototipos de reactores fotocatalíticos reportados en la literatura para el tratamiento de agua contaminada. Por último se expone la situación actual que prevalece en relación con la contaminación del agua por colorantes.

La información anterior permite definir los objetivos del proyecto de investigación y detallar la originalidad y la contribución científica del mismo.

1.1. Contaminación del agua

Los recursos naturales flora, fauna, agua, suelo, minerales y combustibles son bienes que se encuentran en la naturaleza y que se encuentran a disposición del hombre. La sociedad basa su funcionamiento en el uso de estos recursos, pero al mismo tiempo el empleo desmesurado de ellos ha producido una amplia variedad de residuos que regresan al medio y dan lugar a la contaminación. Aunado a lo anterior, la ausencia de un desarrollo sustentable ha puesto en riesgo la disponibilidad de éstos para las futuras generaciones.

El agua, en sus tres estados de la materia líquido, gaseoso y sólido, es esencial para todas las formas de vida y para los ecosistemas de la tierra, este elemento es clave en la salud humana, para la agricultura y para la industria. Dada su importancia, el problema de la contaminación del agua ha atraído la atención de los habitantes del planeta [1].

La superficie del planeta está constituido en un 70 % de agua y el resto de tierra. Del porcentaje total del agua sólo el 2.5 % es dulce y de la cual, el 1 % esta disponible para el consumo. El agua que consume la población de México se obtiene de ríos, arroyos y acuíferos. Sin embargo, existe una desproporción entre el consumo y recarga de estas fuentes, por lo que nuestro país enfrenta actualmente graves problemas de disponibilidad, desperdicio y contaminación del agua. De acuerdo con la Comisión Nacional del Agua, CNA, la disponibilidad de agua nacional es escasa y los diferentes sectores de la población: agrícola, industrial, doméstico y de servicios, y el de generación de energía eléctrica, entre otros están siendo afectados. El sector agrícola consume el 65 % del total del agua, en seguida se ubica el sector industrial con un 25 % y al final el consumo urbano con un 10 % [2, 3].

Cuando se habla de contaminación de agua se refiere a una alteración en su calidad o en su equilibrio, que no la hace apta para el uso posterior con su función ecológica. La contaminación del agua puede ser de origen natural, producida por las partículas sólidas y los gases atmosféricos arrastrados por la lluvia y deshielo, o provocada por el hombre. Ésta última se origina de actividades industriales, agropecuarias y urbanas. Las actividades industriales tienen un impacto ambiental importante sobre este recurso natural, industrias como petroquímica básica, química y metalúrgica, son las que más afectan el ambiente, ya que representan más de la mitad de la contaminación generada. Las aguas de desecho industrial tienen un alto contenido de materia orgánica, metales, cianuros, sustancias amoniacales y cloradas, materiales reactivos, aceites lubricantes, sólidos suspendidos, entre otros. Mientras que en el sector agropecuario, la contaminación es generada por el uso incontralado de plaguicidas tóxicos y fertilizantes [2]. En décadas pasadas, un incremento importante de la contaminación del agua se ha manifestado, tanto por las descargas domésticas como por efluentes provenientes de la industria [4]. En México, en primer lugar se tiene la contaminación de origen agropecuario, en segundo lugar se tiene a la contaminación industrial y por último se tiene a contaminación urbana [2].

Existen diversos procesos de tratamiento de agua contaminada como: físicos (sedimentación, filtración, flotación, etc.), en los cuales se eliminan los sólidos suspendidos o los materiales flotantes; biológicos-químicos en los que se emplean discos y filtros biológicos o se adicionan agentes químicos para eliminar los contaminantes; y adsorción y óxido-reducción (REDOX). Los procesos de adsorción y REDOX son empleados cuando los contaminantes son altamente tóxicos y recalcitrantes, persistentes a los procesos biológicos-químicos. El proceso de adsorción consiste en adherir al contaminante a otra sustancia como carbón activado, zeolitas, resinas etc. No obstante, este proceso sólo transfiere el contaminante a otro medio sin que dé una solución al problema de contaminación. Por su parte, los procesos REDOX o también llamados Procesos Avanzados de Oxidación, PAOs, degradan e incluso mineralizan las moléculas contaminantes, por lo que se presentan como una posible solución al problema.

Los PAOs son definidos como los procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo (HO^\bullet), el cual posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica y puede ser generado por medios fotocatalíticos, fotoquímicos y por otras formas de energía, como: radiólisis γ y procesos con haces de electrones, oxidación electroquímica, plasma no térmico, descarga electrohidráulica-ultrasonido, entre otras [5]. Dentro de los PAOs se ubica el proceso de Fotocatálisis Heterogénea, el cual posee alta efectividad en la degradación de una amplia variedad de moléculas contaminantes. En la Sección 1.2 se explicará a detalle.

1.2. Fotocatálisis heterogénea

En los últimos 20 años, el proceso de la fotocatalisis heterogénea ha tenido un desarrollo importante, ya que ha demostrado su capacidad para oxidar compuestos orgánicos, transformándolos en productos finales como CO_2 , H_2O y algún ácido inorgánico, y capacidad para reducir iones de metal. Este proceso se muestra como una nueva tecnología para procesos de remediación medio-ambientales.

En la fotocatalisis heterogénea, los semiconductores TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CdS , MoS_2 , Fe_2O_3 y WO_3 , actúan como foto-catalizadores induciendo las reacciones oxido-reducción. Esto es debido a sus estructuras electrónicas, que están caracterizadas por una banda de valencia llena de electrones y una banda de conducción vacía. La absorción de un fotón de energía mayor o igual que su banda de energía prohibida conduce a la formación del un par de carga electrón-hueco (e^- - h^+). En ausencia de un aceptor de carga, la energía almacenada es disipada en el interior, en pocos nanosegundos, por la recombinación. Si está presente algún aceptor de carga, éste puede atrapar al electrón o al hueco ocurriendo las reacciones de oxido-reducción [6, 7]. El semiconductor TiO_2 es el fotocatalizador más empleado, dado

que presenta ventajas como actividad química, estabilidad bajo condiciones de operación, bajo costo y no es tóxico [8 – 10].

En la figura 1.1 se presenta el mecanismo básico del procesos de fotocátalisis heterogénea. Éste consiste en incidir sobre el semiconductor radiación con fotones de energía igual o mayor que su energía de banda prohibida (E_{bg}). Cuando un fotón es absorbido un electrón es promovido de la banda de valencia hacia la banda de conducción, generando un hueco en la banda de valencia. El par de cargas electrón-hueco generadas participan en las reacciones de redox, principalmente a través de la generación de radicales [11 – 14].

En suspensiones de partículas semiconductoras, los pares de cargas electrón-hueco están presentes en la superficie de dicha partícula, por lo tanto en el sistema se deben considerar especies oxidantes y reductoras. En las reacciones de degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos es utilizado el poder oxidante de los huecos, ya sea en forma directa o indirecta. Para prevenir la recombinación es necesario proveer especies oxidantes para reaccionar con los electrones [7].

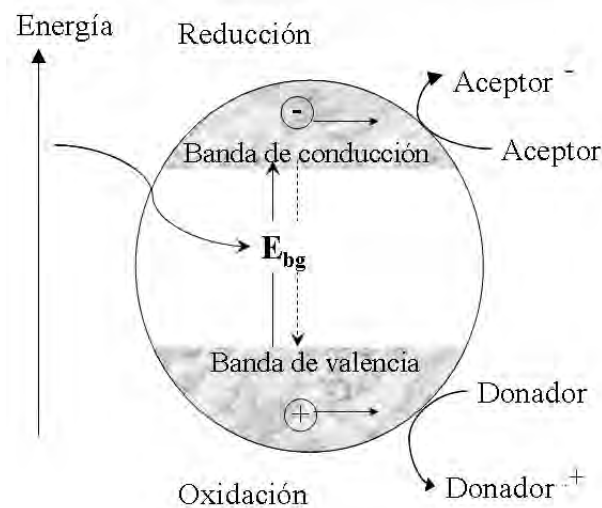


Fig. 1.1: Generación del par de cargas electrón-hueco y aceptación de cargas por las especies adsorbidas.

Turchi y Ollis (1990) [12] propusieron un esquema general de reacciones para el proceso de fotocátalisis heterogénea, empleando como catalizador TiO_2 . El esquema de reacciones consta de seis etapas (ver Tabla 1.1): (i) *activación* por radiación de $h\nu \geq E_{bg}$ del TiO_2 para generar el par de cargas; (ii) *adsorción* de agua, de los compuestos orgánicos y del radical hidroxilo sobre la superficie de catalizador; (iii) *recombinación* del par de cargas; (iv) *aceptación de cargas*, esta etapa involucra reacciones superficiales entre los huecos y

las especies adsorbidas (1.7)-(1.9) y las reacciones entre el electrón y las especies aceptoras como el O_2 ; (v) *ataque del radical hidroxilo*, una vez formado el radical hidroxilo, se consideran cuatro posibles ataques de éste sobre los compuestos orgánicos: reacción entre ambas especies adsorbidas (1.12), radical no adsorbido y el compuesto orgánico adsorbido (1.13), un radical adsorbido reacciona con una molécula orgánica libre que arriba a la superficie del catalizador (1.14), la reacción que ocurre entre las dos especies libres en la fase fluida (1.15) y (vi) *reacciones de otros radicales* para generar peróxido de hidrógeno y otro tipo de especies como el radical peróxido.

Tabla 1.1: Esquema de reacciones.

Activación	$TiO_2 \xrightarrow{h\nu} e^- + h^+$	(1.1)
Adsorción	$O_{red}^{2-} + Ti^{IV} + H_2O \leftrightarrow O_{red}H^- + Ti^{IV} - OH^-$	(1.2)
	$Ti^{IV} + H_2O \leftrightarrow Ti^{IV} - H_2O$	(1.3)
	$\text{sitio} + R_1 \leftrightarrow R_{1,ads}$	(1.4)
	$HO^\bullet + Ti^{IV} \leftrightarrow Ti^{IV} HO^\bullet$	(1.5)
Recombinación	$e^- + h^+ \rightarrow \text{calor}$	(1.6)
Aceptación de cargas	$Ti^{IV} - HO^- + h^+ \leftrightarrow Ti^{IV} HO^\bullet$	(1.7)
	$Ti^{IV} - H_2O + h^+ \leftrightarrow Ti^{IV} HO^\bullet + H^+$	(1.8)
	$R_{1,ads} + h^+ \leftrightarrow R_{1,ads}^+$	(1.9)
	$Ti^{IV} + e^- \leftrightarrow Ti^{III}$	(1.10)
	$Ti^{III} + O_2 \leftrightarrow Ti^{IV} - O_2^{\bullet-}$	(1.11)
Ataque del radical hidroxilo	$Ti^{IV} HO^\bullet + R_{1,ads} \rightarrow Ti^{IV} + R_{2,ads}$	(1.12)
	$HO^\bullet + R_{1,ads} \rightarrow R_{2,ads}$	(1.13)
	$Ti^{IV} HO^\bullet + R_1 \rightarrow Ti^{IV} + R_2$	(1.14)
	$HO^\bullet + R_1 \rightarrow R_2$	(1.15)
Reacciones de otros radicales	$e^- + Ti^{IV} - O_2^{\bullet-} + 2(H^+) \leftrightarrow Ti^{IV}(H_2O_2)$	(1.16)
	$Ti^{IV} - O_2^{\bullet-} + (H^+) \leftrightarrow Ti^{IV}(HO_2^\bullet)$	(1.17)
	$H_2O_2 + (HO^\bullet) \leftrightarrow (HO_2^{\bullet-}) + (H_2O)$	(1.18)

* Extraído de Turchi y Ollis [12]

En el proceso de fotocatálisis heterogénea, las reacciones en la fase fluida son menos probables, ya que las especies oxidantes, por su alta reactividad, tienen un tiempo de vida

media muy corto (del orden de nanosegundos). Las reacciones fotocatalíticas son reacciones superficiales, por lo que el proceso de adsorción es vital en ellas. De acuerdo con la literatura, la degradación de las moléculas contaminantes ocurre principalmente por la oxidación indirecta, vía radicales hidroxilo (HO^\bullet) adsorbidos en la superficie del catalizador (Reacciones 1.12 y 1.14), y no por la directa (Reacción 1.9). Los radicales hidroxilo son las especies oxidantes más importantes [7].

A continuación se presentan los diferentes reactores que se han diseñado para efectuar el proceso de fotocatalisis heterogénea.

1.3. Diseño y modelación de reactores fotocatalíticos

El diseño y modelación de reactores fotocatalíticos permiten determinar los mejores parámetros que influyen en el buen funcionamiento del reactor. En la medida que se conozcan los parámetros, será una realidad la aplicación de los fotorreactores en la industria, esto mediante el escalamiento de los mismos.

El diseño de un reactor fotocatalítico difiere de los convencionales por la presencia de un campo radiativo, el cual activa al catalizador. Este campo se produce empleando luz artificial (lámparas) o radiación solar.

La modelación de un fotorreactor consiste en determinar el comportamiento espacial y temporal de las variables que controlan el proceso como: concentración del reactante, temperatura y presión del sistema, velocidad, y flujo de fotones absorbidos. En el diseño, con la información obtenida de la etapa del modelado, se proporcionan las condiciones de operación y las características del fotorreactor [15, 16]. En las Secciones 1.3.1 y 1.3.2 se presenta el diseño de diferentes prototipos de reactores fotocatalíticos reportados en la literatura. Estos reactores se distinguen por el tipo de fuente de iluminación que utilizan y la disposición del catalizador.

1.3.1. Reactores fotocatalíticos iluminados con luz artificial

Los reactores fotocatalíticos iluminados con lámparas han representado un sistema interesante y con la ventaja de operar durante 24 horas. La geometría de estos reactores depende de la forma y tamaño de la lámpara [17, 18].

La configuración de la mayoría de los reactores fotocatalíticos de lámparas es concéntrico anular: la lámpara es colocada dentro del cilindro interno de vidrio y la suspensión contaminante circula en el espacio anular (ver Fig. 1.2) [19 – 25]. Estos reactores se acompañan

de un tanque y un difusor de aire. Cada uno de los prototipos presentan determinadas características de diseño. En la figura 1.2 se presenta el reactor PHOTO-CREC-Water II, este diseño fue reportado por Salaices *et al.* (2001) y (2002) [21, 22] y de Lasa *et al.* (2005) [26]. El reactor PHOTO-CREC-Water II cuenta con 4 puntos de entrada del fluido en el espacio anular, con el objetivo de garantizar el mezclado y la suspensión es recirculada en el espacio de reacción. Sczechowski *et al.* (1995) [19] y Sengupta *et al.* (2001) [24] diseñaron el reactor Vortex Taylor, cuyo principio se fundamenta en la generación de vórtices en el espacio anular. Sopajaree *et al.* (1999) [23] reportó el diseño de reactor membrana-filtración con flujo integrado, cuya característica es el empleo de una membrana que permite separar las partículas de TiO_2 de la suspensión, una vez tratada ésta [23]. Dos reactores concéntricos, en los que el catalizador TiO_2 está fijo, fueron reportados en la literatura. En uno el catalizador está fijo en esferas de vidrio [25] y en el otro en la parte interna del cilindro externo [27]. En ambos prototipos, la solución contaminada se recircula en el espacio anular.

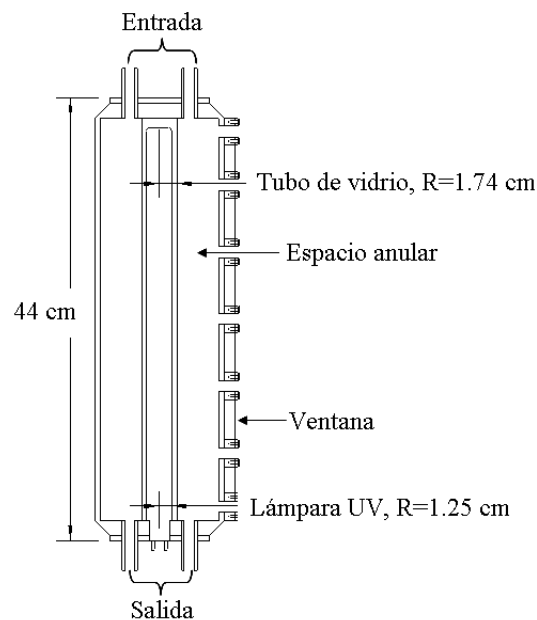


Fig. 1.2: Reactor PHOTO-CREC-Water II [21].

Otras configuraciones de reactores fotocatalíticos, que emplean como fuente de iluminación lámparas, se han discutido en la literatura [27 – 36].

Ray y Beenackers (1998) [31] y Imoberdorf *et al.* (2008) [36] propusieron el diseño de reactores fotocatalíticos multi-lámparas, el diseño consistió en una cámara opaca, en cuyo interior se colocan las lámparas en distintas posiciones (ver Fig. 1.3). La alimentación de la suspensión se introduce por la parte superior de la cámara y se distribuye uniformemente.

Las lámparas empleadas tienen forma de U [31] y geometría cilíndrica [36]. Por su parte, Zhang *et al.* (2006) [34] propusieron un reactor fotocatalítico rotatorio. El diseño del reactor consistió en un cilindro rotatorio con múltiples dientes, formando un disco, sobre los cuales se fija el TiO_2 (ver Fig. 1.4). El sistema disco-cilindro fue inmerso en un tanque de agua contaminada y se expuso, por la parte superior, a un conjunto de lámparas cilíndricas paralelas.

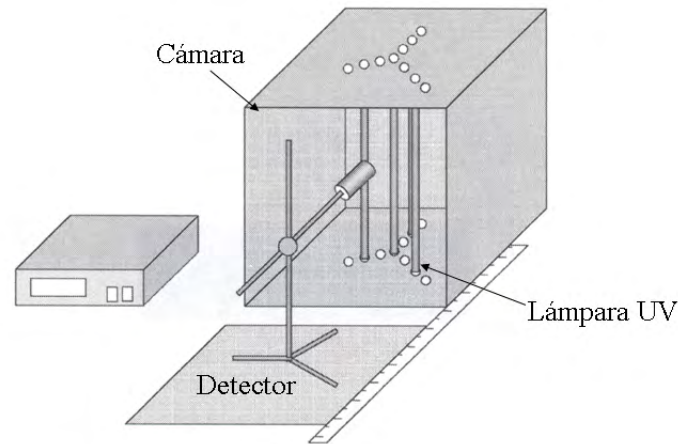


Fig. 1.3: Esquema de la cámara multi-lámpara [36].

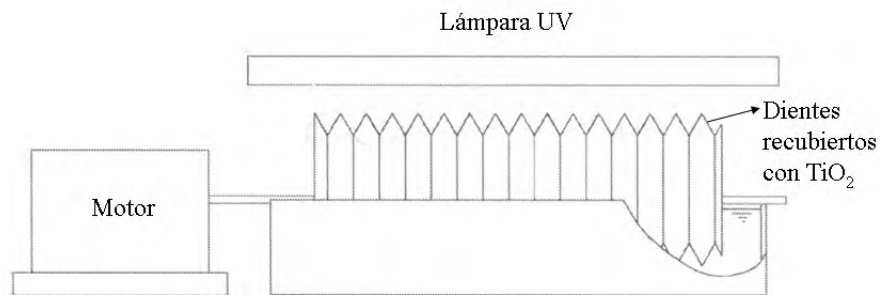


Fig. 1.4: Reactor de disco rotatorio recubierto con el catalizador [34].

Reactores con geometría rectangular e iluminación externa se reportaron en diversos trabajos [28 – 30, 35]. Brandi *et al.* (1996) [28] diseñaron un reactor con iluminación externa y reflectores. Las laterales del reactor se fabricaron de vidrio, y una de éstas se expuso a la iluminación. Las lámparas se soportaron a la lateral del reactor y cada una de ellas se

ubicó en el eje focal de un reflector parabólico (ver Fig. 1.5). La suspensión es alimentada al interior del reactor y se suministró burbujas de oxígeno continuamente. Brandi *et al.* (2003) [29] y Ballari *et al.* (2008) [30] realizaron algunas modificaciones a este prototipo.

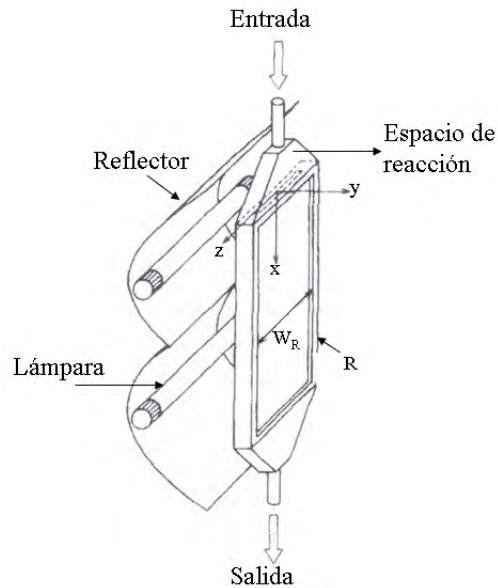


Fig. 1.5: Reactor fotocatalítico de placa plana [28].

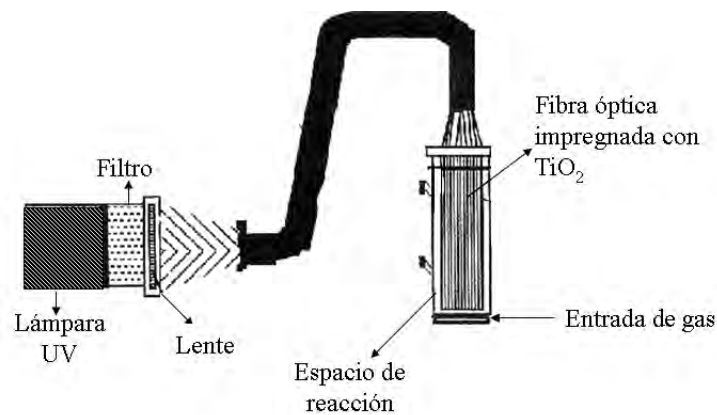


Fig. 1.6: Reactor fotocatalítico con cable de fibra óptica [32].

Trujillo *et al.* (2007) [35] reportaron un reactor de iluminación externa y multilámparas. La parte superior del reactor se fabricó de vidrio y se expuso a las lámparas. En el interior del reactor se colocó un difusor y el catalizador, el cual se fijó sobre placas de cuarzo.

Peill y Hoffmann (1998) [32] reportaron el prototipo de un reactor fotocatalítico con cable de fibra óptica. La característica del diseño fue el arreglo de fibra óptica impregnado de partículas de TiO_2 (ver Fig. 1.6). Un extremo del arreglo se expone a la lámpara y el otro se sumerge en el espacio de reacción.

Li Puma y Yue (2001) [33] propusieron un prototipo novedoso, el reactor fotocatalítico tipo fuente. El concepto de este reactor fue el diseño de una boquilla especial, colocada en el centro del reactor. La boquilla provee una capa delgada de flujo no soportada, en forma de una fuente continua, que se expande radial y suavemente. La capa delgada se crea por el bombeo del agua a través de la boquilla (ver Fig. 1.7). La lámpara fue situada encima de la fuente de agua.

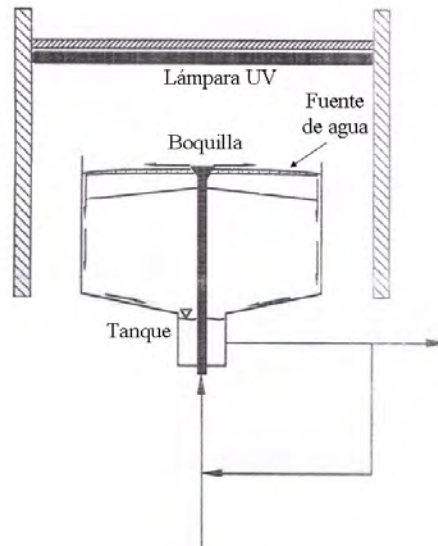


Fig. 1.7: Reactor fotocatalítico Fuente [33].

Shiraishi *et al.* (2005) [27] presentaron el diseño de un reactor fotocatalítico, tanto para contaminantes en fase líquida como gaseosa. La lámpara fue cubierta con un tubo de vidrio, en el cual se soportó el catalizador. El sistema lámpara-catalizador fue sumergido en una caja transparente, en la cual se colocó el contaminante.

1.3.2. Reactores fotocatalíticos solares

En 1980 fueron diseñados los primeros reactores fotocatalíticos solares para el tratamiento de agua contaminada [7, 37]. Para el diseño de estos reactores, además de la disposición de catalizador, se considera la existencia o no de concentradores solares [38].

Reactores fotocatalíticos solares con concentración

La característica principal de los reactores solares con concentración es la presencia de superficie reflejante. A través de un sistema de seguimiento de uno o dos ejes, la radiación incide normal a la superficie reflejante, reflejando la radiación sobre el espacio de reacción, el cual es transparente a la radiación solar. Las ventajas de este tipo de reactor son que se puede emplear catalizadores soportados o en suspensión, operar con flujos turbulentos y degradar compuestos volátiles. Las desventajas que presenta son que sólo se usa radiación directa, altos costos de fabricación, baja eficiencia para el aprovechamiento de la radiación y sobrecalentamiento de la solución contaminante [37, 38].



Fig. 1.8: Fotografía de un Reactor de Canal Parabólico, instalado en la Plataforma Solar de Almería [38].

Un prototipo de este tipo de reactores es el de canal parabólico (CP). Este diseño consistió de una una superficie reflejante y un tubo cilíndrico de vidrio (ver. Fig. 1.8). La superficie se trabaja para obtener un perfil parabólico con el tubo de vidrio en su línea focal

[39, 40]. Otro diseño fue el propuesto por Oyama *et al.* (2004) [41], el cual es un reactor solar con concentración tipo flask. El contenedor de la suspensión se fabrica de vidrio y se expone a la radiación empleando un concentrador circular con superficie especular (ver Fig. 1.9).

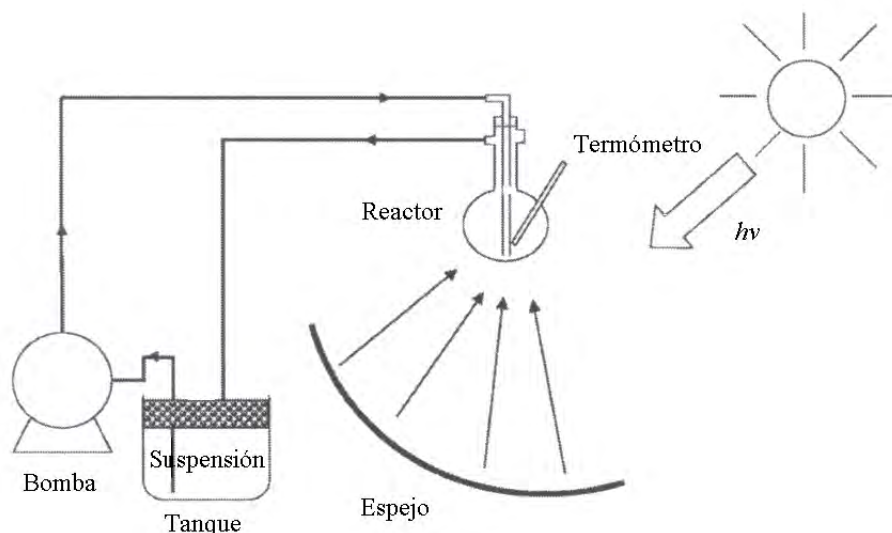


Fig. 1.9: Representación esquemática del concentrador solar[41].

Reactores fotocatalíticos solares sin concentración

Los diseños de los reactores fotocatalíticos solares sin concentración presentan geometrías de placa plana y tubular. Las ventajas, respecto a los que concentran radiación, son que emplean tanto la componente difusa como la directa, los sistemas son simples y de bajo costo, no existe sobrecalentamiento y aprovecha tanto la radiación directa como la difusa. Las desventajas son que operan con flujo laminar y la solución a tratar esta en contacto con el ambiente, por lo que puede ser contaminada con las partículas suspendidas [37].

Los prototipos de los reactores solares sin concentración de placa plana son de película descendente [18, 42 – 44], de lecho fijo [45] y de doble capa modificada [46]. La característica del reactor de película descendente es la formación de una película al descender la suspensión a través de la placa plana. En la figura 1.10 se muestra un esquema del reactor. En el reactor de lecho fijo de película delgada, el catalizador se soporta sobre la placa de vidrio y el contaminante fluye a través de la placa (ver Fig. 1.11). El reactor de doble capa modificada consiste en un lámina con canales, sellada herméticamente por placas de vidrio,

como se observa en la figura 1.12. La suspensión se bombea a través de los canales y se expone a la radiación solar.

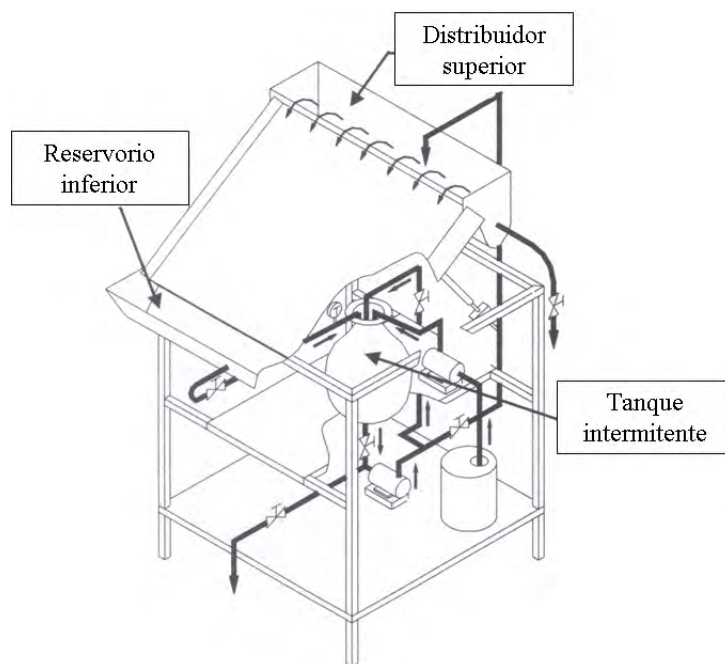


Fig. 1.10: Diagrama del reactor de película descendente [43].

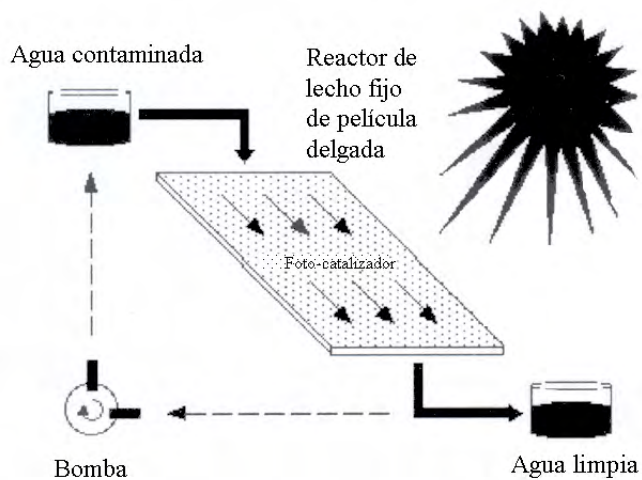


Fig. 1.11: Diagrama del reactor de lecho fijo de película delgada [7].

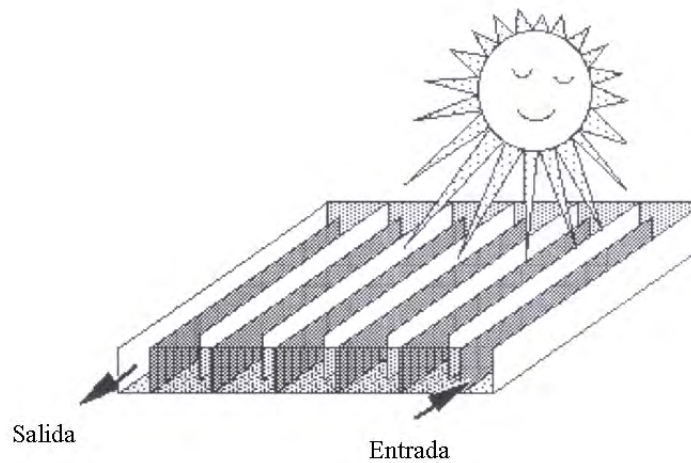


Fig. 1.12: Esquema del reactor de doble capa modificada [7].

El reactor fotocatalítico tipo fuente [33], descrito en la Sección 1.3.1 (ver Fig. 1.7), también puede ser expuesto directamente a la radiación solar, y puede ser considerado un reactor solar sin concentración de película delgada. Otro prototipo de reactor solar sin concentración es el tipo tanque, diseñado por Giménez *et al.* (1999) [47]. Éste consiste en un tanque expuesto a la radiación solar, el cual contiene la suspensión y se le suministra aire.

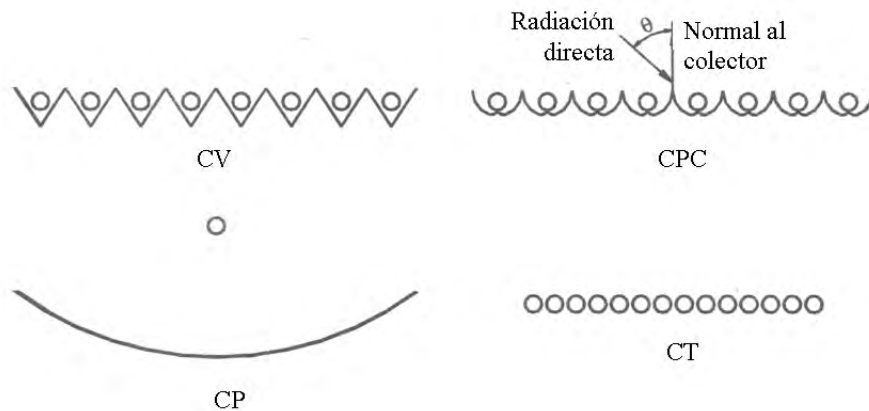


Fig. 1.13: Sección transversal de los diferentes reactores solares, Concentrador de Canal Parabólico (CP), Colector Tubular (CT), Colector en V (CV) y Colector Cilindro Parabólico Compuesto (CPC) [48].

Los prototipos de los reactores solares sin concentración tubulares son colector cilindro parabólico compuesto (CPC) [44, 47 – 53], colector en forma de V (CV) [48, 52] y colector

tubular (CT) [48, 52] (ver Fig. 1.13). En los diferentes reactores solares tubulares, el espacio de reacción es un tubo de vidrio transparente a la radiación solar. Varios tubos de vidrio son montados en paralelo sobre una estructura y conectados en serie, el sistema es denominado colector. En los colectores CPC y CV, cada tubo tiene una superficie reflejante, cuya función es optimizar la distribución de la radiación solar en superficie. La superficie reflejante del CPC es formada por dos láminas con perfil parabólico unidas, en forma de una involuta y la del CV es doblada 45° , como se puede observar en la figura 1.13.

En la Fig. 1.14 se muestra la fotografía de un reactor solar fotocatalítico CPC. Éste es considerado, por algunos autores, el mejor prototipo, que combina la ventajas de los reactores con y sin concentración [37, 38].

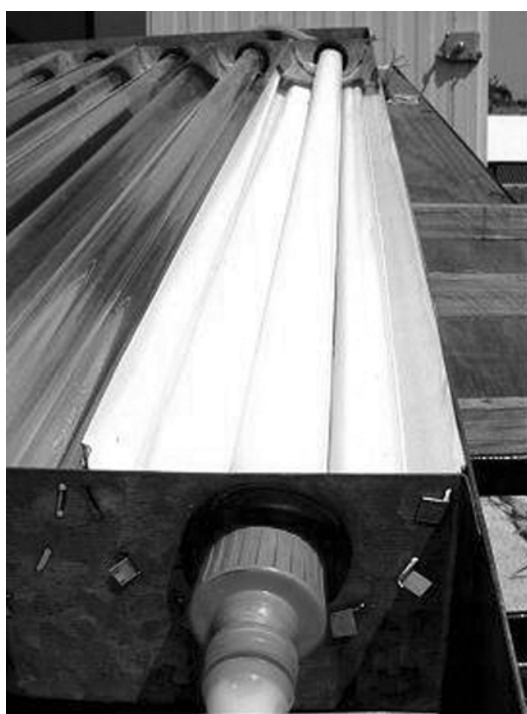


Fig. 1.14: Fotografía de un reactor solar CPC, desarrollado por AoSol, Portugal [54].

Una de las características de los reactores CPC, es que pueden ser diseñados para diferentes razones de concentración de radiación solar [40]. Cuando la razón de concentración es de 1.0, el reactor CPC es sin concentración [48] y a razones mayores de la unidad, el CPC es un reactor solar con concentración [55]. En el reactor solar CPC se han probado soportes para el catalizador TiO_2 , como superficies absorbentes [44] y tubos de vidrio [53, 55]. Los soportes con el catalizador son sujetos en el interior de los tubos de vidrio, donde circula el contaminante.

En esta Sección fueron descritos los diferentes prototipos de reactores fotocatalíticos de lámparas y solares, en los cuales se llevó a cabo la degradación de diferentes contaminantes orgánicos presentes en el agua. En la Sección 1.4 se presenta la situación actual de la contaminación del agua por colorantes.

1.4. Contaminación de agua por colorantes

Los colorantes son sustancias que se fijan en otras sustancias y las dotan de color de manera estable ante factores físicos-químicos. El empleo de colorantes se remonta a las primeras civilizaciones, cuando el hombre extraía pigmentos de plantas, animales y minerales. La era de los colorantes sintéticos comenzó en el año de 1856, con William Henry Perkin, sin embargo ya existían técnicas de preparación de colorantes desde el año de 1771 [56].

Los colorantes son empleados en las industrias cosmética, papel, textil, etc. Los colorantes sintéticos con mayor importancia industrial son nitrados, azoicos, índigos, azufrados, fosforados y de antraquinona [57, 58]. Aproximadamente 700,000 toneladas de 10,000 tipos de colorantes y pigmentos son producidos anualmente en el mundo [59]. La producción de los diversos colorantes y su empleo, por las diferentes industrias, generan un problema serio de contaminación. El agua de desecho, generada por las industrias cosmética, papel, textil, entre otras, es considerada la más contaminante de todos los sectores industriales [60]. Lo anterior, es atribuido a que el agua de desecho contienen una serie de sustancias de carácter no biodegradable y de alta toxicidad [61].

El proceso de fotocatalisis heterogénea resulta adecuado para la degradación y mineralización de sustancias, cuyas estructuras químicas son altamente complejas y de origen sintético, tales como los colorantes [62 – 70]. Las especies altamente oxidantes, radicales hidróxilo (HO^\bullet), que se generan en el proceso son capaces de oxidar rápidamente y en forma no selectiva a las moléculas orgánicas [62, 68, 71].

La información presentada a lo largo de este Capítulo muestra la situación actual de los tópicos de interés para el desarrollo de este proyecto. Esta información permite definir los objetivos del proyecto. A continuación éstos son enumerados.

1.5. Objetivos de la tesis

El objetivo general del proyecto de tesis es modelar, diseñar y construir un reactor fotocatalítico híbrido, solar y de lámparas, de bajo costo, para detoxificación de agua.

Los objetivos particulares del proyecto son:

- Construir un reactor fotocatalítico híbrido de pruebas, que permita suministrar información experimental utilizable para modelar, diseñar y construir un Reactor Fotocatalítico Híbrido.
- Efectuar la degradación de un colorante modelo en el reactor fotocatalítico de pruebas mediante el proceso de fotocatalisis heterogénea, bajo diferentes condiciones experimentales, como concentración de catalizador, fuente de iluminación, adición de agente oxidante y carga del reactor.
- Analizar los resultados experimentales del proceso de degradación fotocatalítico y proponer un modelo cinético.
- Elaborar el modelo de transferencia de radiación para el reactor fotocatalítico híbrido de pruebas y analizar los resultados teóricos.
- Proponer el diseño y construir el reactor fotocatalítico híbrido con base en los resultados teóricos y experimentales obtenidos con el reactor fotocatalítico híbrido de pruebas.

1.6. Justificación

El desarrollo industrial no planificado y sin regulación rigurosa en el país ha agravado el problema de la contaminación del agua. Esto debido a que cada día, los requerimientos de este vital líquido se multiplican, y con ello el volumen de agua residual. Si a esto, se añade la dificultad de eliminar los contaminantes altamente persistentes, presentes en el agua residual de origen industrial y agrícola, el problema se recrudece aún más.

El desarrollo de los nuevos procesos, para el tratamiento de aguas de desecho, requiere el diseño de nuevos reactores. Cuanto mayor sea el conocimiento en el diseño de estos, permitirá mejorar las tecnologías existentes y dar alternativas a los sectores industriales.

En particular, el diseño de los reactores fotocatalíticos ha despertado el interés de la comunidad científica. Algunos de estos diseños se describieron en la Sección 1.3. Los reactores solares son una alternativa viable desde el punto de vista ambiental y económico. La principal ventaja que presentan éstos es evitar el consumo de combustibles fósiles como fuente de energía y con esto mitigar la emisiones de gases del efecto invernadero. Sin embargo, existe la intermitencia de la energía solar del ciclo diurno-nocturno, así como la variabilidad de la irradiancia a lo largo del día. Por su parte, los reactores fotocatalíticos de lámparas se pueden operar de modo continuo, sólo se deben de considerar los costos de la energía eléctrica o el empleo de dispositivos fotovoltaicos. El diseño de un Reactor Fotocatalítico

Híbrido permite operar, a este equipo, de modo continuo, ya que emplea energía solar y lámparas.

En el presente trabajo se construye y modela un Reactor Fotocatalítico Híbrido de Pruebas (RFHP), lo que permitirá obtener información experimental y teórica para el diseño, la modelación y la construcción de un Reactor Fotocatalítico Híbrido (RFH). En la literatura no se ha reportado hasta ahora un diseño con estas características, por lo que este trabajo tiene una aportación tecnológica importante en el diseño de los reactores fotocatalíticos.

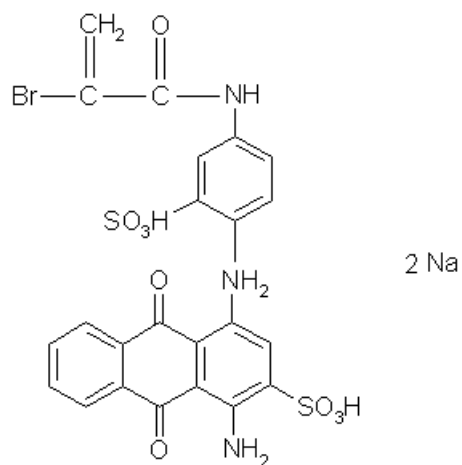
En la siguiente Sección se describe el colorante modelo empleado en la etapa experimental.

1.7. Colorante modelo

Los colorantes antraquinónicos son los colorantes a la tinta, los cuales poseen estructura química compleja y un peso molecular alto. Estos colorantes se preparan oxidando derivados antraquinónicos en condiciones básicas. Los colorantes antraquinónicos constituyen la segunda clase más importante de los colorantes textiles, después de los azo. Estos tienen un amplio rango de colores, los comúnmente empleados son el violeta, azul y verde. Los colorantes antraquinónicos presentan la ventaja de excelente solubilidad en los soportes de tinción y en dar tinciones tenaces estables, particularmente al lavado, a la luz, a los agentes químicos y a la transpiración.

En el presente trabajo se eligió el colorante antraquinónico azul reactivo 69 (AR69) como colorante modelo para su degradación por el proceso de fotocatalisis heterogénea. El modelar la degradación fotocatalítica de un colorante resulta más complicado que para los contaminantes transparentes, debido a que las moléculas de colorante compiten con las partículas de catalizador por la absorción de radiación [69]. A continuación se describe con detalle las características de colorante AR69.

El colorante antraquinónico AR69, de fórmula química $C_{23}H_{16}BrN_3O_9S_2 \cdot 2Na$, forma parte de una familia de sustancias orgánicas caracterizadas por la presencia de un grupo cromóforo quinoide, que es la disposición de dobles enlaces conjugados dentro y fuera del anillo de 6 eslabones y un grupo auxócromo sulfónico (ver Fig. 1.15).



Azul Reactivo 69

Fig. 1.15: Estructura química del AR69 [71, 72].

En la figura 1.15 se presenta la estructura química de colorante antraquinónico azul reactivo 69. El nombre IUPAC del colorante AR69 es Ácido 2-Antraceno sulfónico, 1-amino-4-[[4-[(2-bromo-1-oxo-2-propen-1-il)amino]-2-sulfofenil]amino]-9,10-dihidro-9,10-dioxo-, sal de sodio (1:2) [72].

Capítulo 2

Reactor Fotocatalítico Híbrido de Pruebas

En este Capítulo se exponen los parámetros a considerar para el diseño del Reactor Fotocatalítico Híbrido de Pruebas (RFHP), se describen los materiales para la fabricación del reactor y se explica el funcionamiento del mismo. Adicionalmente se presentan los planos para la construcción del reactor y se explica detalladamente cada etapa efectuada para la construcción del RFHP.

2.1. Reactores

Un reactor es descrito como una unidad procesadora, diseñada para que en su interior se lleve a cabo una o varias reacciones químicas. Dicha unidad procesadora está constituida por un recipiente, el cual cuenta con flujos para la entrada y salida de sustancias químicas y está gobernado por un algoritmo de control. Las funciones principales de los reactores son: asegurar el tipo de contacto o modo de fluir de los reactantes en el interior del tanque, para conseguir una mezcla deseada con los materiales reactantes; proporcionar el tiempo suficiente de contacto entre los reactantes y el catalizador, para conseguir la extensión deseada de la reacción; y permitir condiciones de presión, temperatura y composición de modo que la reacción tenga lugar en el grado y a la velocidad deseada, atendiendo a los aspectos termodinámicos y cinéticos [73 – 76] [73, 74, 75, 76]. Los reactores se pueden clasificar de acuerdo con el modo de funcionamiento (*intermitente*, *continuo* y *semi-intermitente*); número de fases, de una y dos fases (*gaseosa* o *líquida* y *gas-líquido*, *líquido-líquido*, *gas-sólido* o *líquido-sólido*) y multifase (*gas-líquido-sólido*); y uso final [77]. En relación al uso final, la clasificación es en reactores químicos, biorreactores, reactores electroquímicos y fotorreactores.

En el presente trabajo, la atención se enfocará en los fotorreactores. La presencia de un campo radiativo distingue un fotorreactor de un reactor térmico o térmico-catalítico. La mayoría de los reactores que se han empleado en reacciones térmicas y térmicas catalíticas, se pueden adaptar para las foto-reacciones [38]. Los fotorreactores han despertado gran interés, por sus aplicaciones comerciales en reacciones de clorinación y nitrosación, eliminación de contaminantes y en la síntesis farmacéutica. Las principales ventajas que presentan las reacciones foto-químicas sobre las térmicas son la selectividad y las bajas temperaturas. La operación a baja temperatura incrementa la selectividad, permite mejores condiciones de equilibrio en reacciones exotérmicas y facilita la operación en fase líquida [78].

2.1.1. Diseño de reactores

El diseño de un reactor se define como la ciencia y el arte de seleccionar un reactor de forma que opere eficientemente, lo cual se puede realizar a diferentes escalas, nivel laboratorio, planta piloto y comercial [73].

Para el diseño de reactor es necesario conocer tanto la cinética como la termodinámica de las reacciones de interés. Disciplinas como la mecánica de fluidos y transferencia de materia y de calor también son importantes para éste propósito. Para el caso particular de un fotorreactor, la transferencia de energía radiativa en el espacio de reacción debe ser considerada en el diseño.

La información que se obtiene a partir del diseño se relaciona con: (i) requerimientos de materiales, (ii) condiciones operativas, tipo de operación hidrodinámica y recirculación, (iii) número de reactores y geometría de los mismos, (iv) velocidad de flujo del reactor o tiempo de reacción, (v) temperatura, presión y carga del reactor, (vi) requerimientos para evitar inhibiciones y explosiones, (vii) requerimientos de mezclado, (viii) requerimientos de calentamiento o enfriamiento, (ix) control del reactor, especificaciones sobre el cuidado y rutinas de mantenimiento, y (x) especificaciones de desechos y otros controles del medio ambiente [73, 74, 79 – 81].

2.1.2. Fotorreactores

El diseño y análisis de los fotorreactores se establece formalmente en 1955 con el trabajo de Deode y Walker, en el cual se consideró la operación de los mismos; esto, en función de su tamaño y de propiedades no uniformes como concentración, temperatura y distribución de radiación [15, 78].

En el diseño de un fotorreactor, además de lo mencionado anteriormente, se incluye información sobre la selección de la fuente de iluminación, geometría y características ópticas del reactor, arreglo espacial de la fuente, el espacio de iluminación y la selección de fotocatalizador (si éste está presente) [15, 18, 82]. Para el caso de un reactor fotocatalítico, la disposición de catalizador es un parámetro importante en su diseño [38, 73]. Las partículas de catalizador pueden estar inmovilizadas en diferentes matrices: placas, tubos y esferas de vidrio [25, 27, 45, 53, 55], fibra óptica [32], superficies absorbentes [44], así como otras estructuras [34], o bien, pueden estar suspendidas en el fluido.

A continuación se presentan los parámetros de diseño y los detalles de la construcción del Reactor Fotocatalítico Híbrido de Pruebas.

2.2. Diseño y construcción del Reactor Fotocatalítico Híbrido de Pruebas

En el RFHP se lleva a cabo la etapa experimental de la degradación fotocatalítica del colorante AR69 empleando como catalizador TiO_2 Degussa P25. Adicionalmente se determina un modelo de transferencia radiativa que permite determinar la distribución del campo de radiación en el espacio de reacción del RFHP, un modelo térmico que permite evaluar el perfil temporal de la temperatura del sistema reactante y se propone un modelo cinético para la decoloración del AR69, estos modelos se describen en el Capítulo 4. Los resultados experimentales y teóricos obtenidos con el RFHP permiten encontrar las mejores

condiciones de operación y parámetros importantes para el diseño y la construcción de un reactor fotocatalítico híbrido, el cual se presenta en el Capítulo 6.

2.2.1. Parámetros de diseño para el Reactor Fotocatalítico Híbrido de Pruebas

En la Sección 1.3 se describen los diferentes prototipos de reactores fotocatalíticos que emplean, como fuente de iluminación, radiación solar o lámparas. Sin embargo, hasta ahora no existe un reactor que englobe la ventaja del poder emplear radiación solar y que opere las 24 horas. Por lo cual surge la idea de diseñar y construir un reactor fotocatalítico híbrido. Para obtener información que permite llevar a cabo el diseño de dicho reactor, se decidió primeramente diseñar y construir un Reactor Fotocatalítico Híbrido de Pruebas (RFHP). Los principales parámetros a considerar en el diseño del RFHP se exponen a continuación:

- El RFHP emplea, como fuente de iluminación, radiación solar y luz artificial (lámparas), esto permite operar las 24 horas.
- En el RFHP aprovecha tanto la componente directa como la difusa, de la radiación solar.
- Para la captación de la irradiancia solar no se emplea ningún sistema de concentración.
- La carga del RFHP es de 110 L de mezcla reactante.
- El catalizador está suspendido en la solución contaminante.
- Los materiales de construcción del RFHP son de bajo costo.
- El RFHP no debe ocupar una área mayor que 1 m².
- La operación hidrodinámica del RFHP es tipo intermitente con recirculación.

El Reactor Fotocatalítico Híbrido de Pruebas debe tener una área menor que 1 m² y una carga de 110 L, como resultado se tiene una profundidad considerable, por lo que resulta necesario distribuir las lámparas en el espacio de reacción. Por lo tanto, el diseño del RFHP fusiona las características de un reactor fotocatalítico solar de placa plana, en la cual incide la radiación solar y un reactor fotocatalítico de lámparas, donde las lámparas se distribuyen en el espacio de reacción.

2.2.2. Construcción del Reactor Fotocatalítico Híbrido de Pruebas

Los detalles del diseño y la construcción del RFHP se exponen en esta Sección.

Materiales

Diversos materiales se han empleado para la fabricación de los espacios de reacción de los reactores fotocatalíticos, como acero inoxidable, vidrio y polímeros. El acero inoxidable ha sido ampliamente empleado en la industria química, sin embargo su costo es alto. El vidrio presenta buena resistencia química, pero es un material costoso y no tiene buena resistencia mecánica. Por su parte, el acrílico muestra mejor resistencia mecánica que el vidrio, buena resistencia química a soluciones ácidas y básicas y bajo costo.

El acrílico absorbe prácticamente toda la radiación en la región UV (ver Fig. 2.1) y las reacciones fotocatalíticas se llevan a cabo en presencia de fuentes de iluminación, que emiten en el rango UV. En el RFHP, la radiación será captada por la parte superior del reactor, por lo que sólo es necesario que la cubierta superior del reactor sea transparente a la radiación UV. El acrílico se presenta como la mejor opción para la fabricación del espacio de reacción del RFHP.

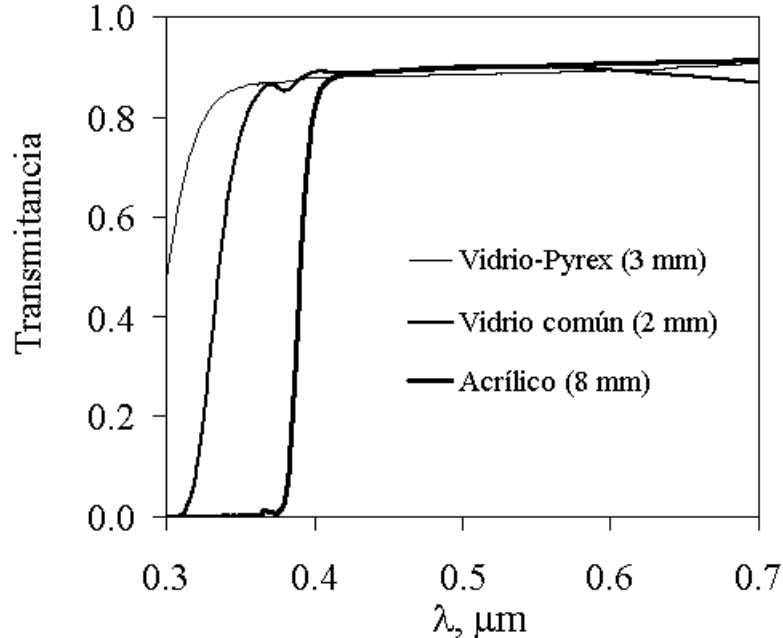


Fig. 2.1: Transmitancia de los materiales de acrílico, vidrio comercial y vidrio pyrex.

Para la superficie superior, en la cual incide la radiación solar en el RFHP, se emplea vidrio común de 2 mm, mientras que las lámparas son cubiertas con tubos de vidrio pyrex, estos materiales transmiten la radiación UV. Para la componente solar se utilizó vidrio común debido a la dificultad de conseguir vidrio con alta pureza en placas, el cual fuera compatible con el espectro solar. Con el objetivo de evaluar las propiedades ópticas de los materiales, se determinó la transmitancia de una muestra de los materiales de acrílico, vidrio común y pyrex de espesores 8, 2 y 3 mm, respectivamente. Los datos de transmitancia se obtuvieron de mediciones espectrofotométricas UV-Vis-IR (Shimadzu mod. UV-3101 PC). En la figura 2.1 se muestran los espectros de transmitancia para los diferentes materiales.

Como se puede observar, el vidrio pyrex transmite radiación en todo el intervalo UV-Cercano y Visible. De 0.300 a 0.350 μm , la transmitancia se incrementa con la longitud de onda, hasta que alcanza un valor de transmitancia de aproximadamente el 90 %. Para el vidrio común, se observa que la transmitancia inicia en la región UV-A, a partir de 0.320 μm . Por su parte, el acrílico absorbe la radiación UV por debajo de 0.380 μm . Los tres materiales permiten la entrada del 90 % de la radiación Visible.

Funcionamiento

El RFHP emplea, como fuente de iluminación, radiación solar y luz artificial (lámparas). El reactor se expone a la radiación solar por la parte superior, sin el empleo de un sistema de concentración y en el espacio de reacción se distribuyen lámparas UV. Este diseño además permite operar el reactor las 24 horas. Es importante hacer notar, que se decidió ubicar la fuente de iluminación artificial inmersa en el espacio de reacción, debido a que la profundidad del reactor es considerable.

El RFHP consiste en un sistema de operación hidrodinámica intermitente con recirculación. El catalizador está suspendido en la solución de colorante, formando una mezcla reactante y la carga del reactor es de 110 L. Al iniciar el proceso, el reactor es cargado y es descargado una vez que se ha llevado a cabo la reacción. La masa total es fija. El volumen, la densidad y la temperatura pueden variar sólo por la reacción y en el presente caso no varían apreciablemente. La temperatura del sistema también puede variar por efecto de la absorción de la radiación. El tiempo de residencia para todos los reactantes participantes es el mismo y la composición de los reactantes y productos dependen del tiempo, no de las coordenadas espaciales, debido al buen mezclado [81].

Construcción

El espacio de reacción del RFHP fue construido de material acrílico con espesor de 8 mm. La geometría del RFHP es un paralelepípedo (0.5×0.3×0.667 m), con la base de forma

pirámide truncada (altura respecto al centro de 0.06 m), ver Fig. 2.2. Esto con el objetivo de impedir acumulación de catalizador en las esquinas de la base. El área de exposición a la radiación solar es de 0.333 m^2 . El reactor se fabricó mediante uniones de contacto empleando pegamento especial para acrílico. La unión fue reforzada por tornillos de acero inoxidable, para lo cual se maquinaron perforaciones roscadas en las placas de acrílico.

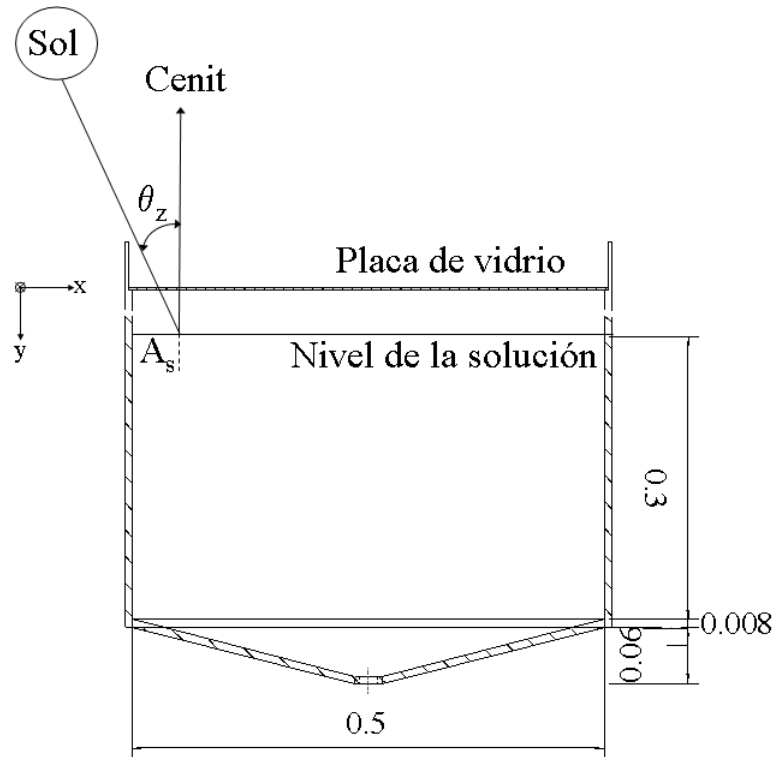


Fig. 2.2: Vista de la sección transversal del RFHP.

El acrílico transmite la radiación visible (ver Fig. 2.1), la cual no es útil en las reacciones fotocatalíticas con TiO_2 , pero si produce un calentamiento por la absorción de radiación de la solución de colorante. Para evitar la transmisión de radiación visible, las paredes del RFHP fueron cubiertas con papel aluminio, sólo quedó expuesta a la radiación solar la parte superior de reactor.

La parte superior del RFHP, la cual se expuso a la radiación solar, fue cubierta con una placa de vidrio común, transparente a la radiación UV, con espesor de 2 mm (ver Fig. 2.1). Ésta fue sujeta al reactor mediante un maquinado hecho en sus paredes laterales. Existe un espacio de 0.10 m entre el nivel del líquido y la placa de vidrio, lo que provoca una

disminución del área de captación solar por sombreado (ver Fig. 2.2). Para disminuir el área sombreada (A_s) e incrementar el área proyectada por la abertura de los rayos solares, en cada corrida de la etapa experimental, se consideró el movimiento angular aparente del sol a través de cielo [83], por lo que cada experimento se efectuó dos horas y media antes y después del medio día solar, ésto permitió que los rayos solares incidieran en la placa en forma cercana a la vertical.

En el espacio de reacción se colocaron 6 lámparas de luz negra (General Electric), con una potencia nominal de 40 W. La caracterización óptica de la lámpara fue hecha empleando un espectrofotómetro UV-Vis-IR (Shimadzu mod. UV-3101 PC). En la figura 2.3 se muestra el espectro de emisión de la lámpara. Como se observa, la emisión es en su mayoría en la región UV cercano, con un pico máximo a $0.366 \mu\text{m}$. La potencia radiativa total de salida de la lámpara es de 2.25 W.

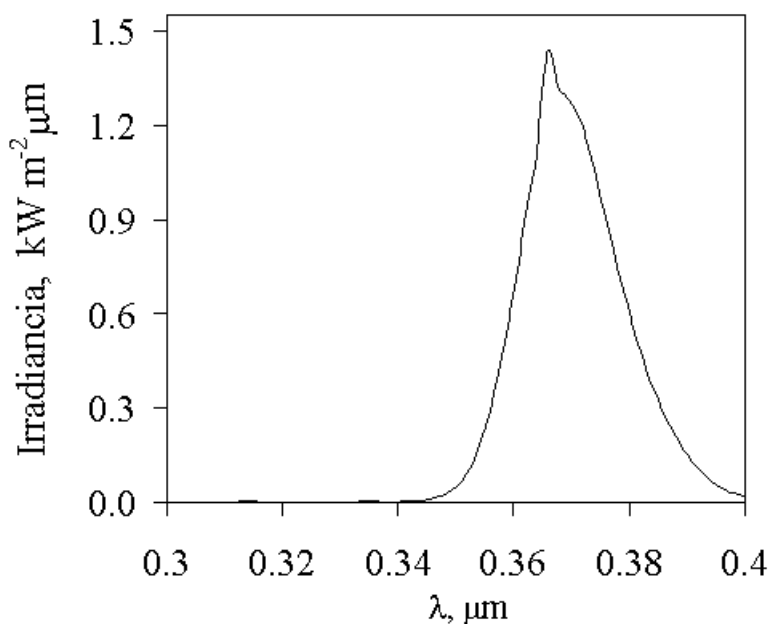


Fig. 2.3: Espectro de emisión de la lámpara de luz negra (General Electric).

Para determinar la distribución de las lámparas en el espacio de reacción, se realizó un balance de energía radiativa. En éste se consideró un medio homogéneo, donde la radiación, proveniente de sol y de las lámparas, llega al espacio de reacción y se atenúa, debido al efecto de absorción de radiación por las moléculas de colorante AR69.

En una primera aproximación se usó el Modelo Lambert Beer para obtener la distribución del campo de radiación en el espacio de reacción. Este modelo describe el decaimiento exponencial de la intensidad radiativa en función de la distancia, por la absorción de radiación

de las moléculas de colorante. Una vez que se implementó el modelo Lambert-Beer, fueron realizadas varias simulaciones para determinar la distribución espacial de las lámparas, estudiando diferentes coordenadas geométricas para las lámparas y algunas concentraciones de colorante. Una distribución de flujo radiativo, relativamente uniforme fue obtenida para la distribución espacial mostrada en la Fig. 2.4.

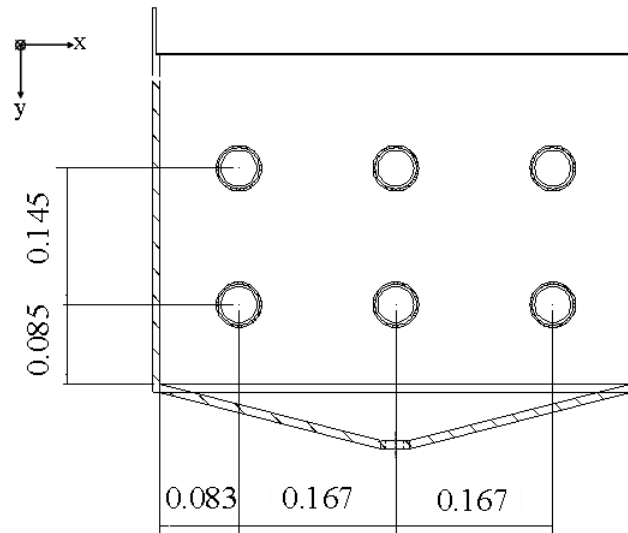


Fig. 2.4: Distribución de las lámparas en el espacio de reacción (vista de la sección transversal del RFHP)

En la figura 2.4 se muestra la distribución espacial de las lámparas en espacio de reacción del RFHP. La forma de la lámpara es cilíndrica y las dimensiones son: 0.019 y 1.175 m de radio y longitud, respectivamente.

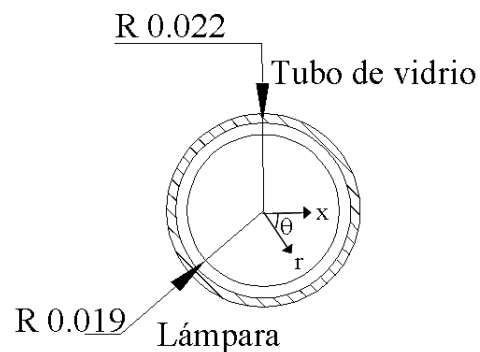


Fig. 2.5: Dimensiones de sistema tubo-lámpara.

Para evitar el contacto directo con el sistema reactante, las lámparas se insertarán en el interior de tubos de vidrio pyrex, que atraviesan el reactor de lado a lado, sobresaliendo los extremos de las mismas a los lados del reactor, para facilitar la conexión de las terminales eléctricas. Las dimensiones de los tubos de vidrio pyrex son de 0.022 m de radio interno y de espesor 2.3 mm. El espacio anular entre la lámpara y el tubo de vidrio es de 3 mm (ver. Fig. 2.5).

Como se mencionó anteriormente, los tubos de vidrio atraviesan las dos paredes opuestas del RFHP a través de perforaciones circulares, ver Fig. 2.6. Los tubos de vidrio se inmovilizaron en el reactor mediante una unión. Para lo anterior, se emplearon anillos de acrílico, uno con cuerda externa y el otro con cuerda interna (anillo de acrílico externo e interno, respectivamente). Para asegurar que el sistema fuera hermético se emplearon o-rings (anillos de neopreno) entre los anillos de acrílico, ver Fig. 2.7.

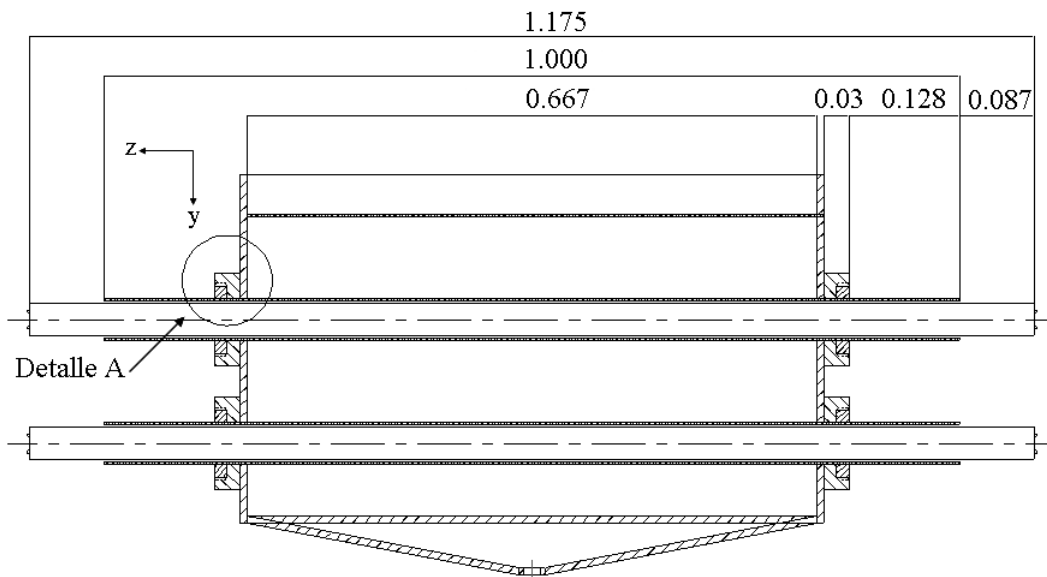
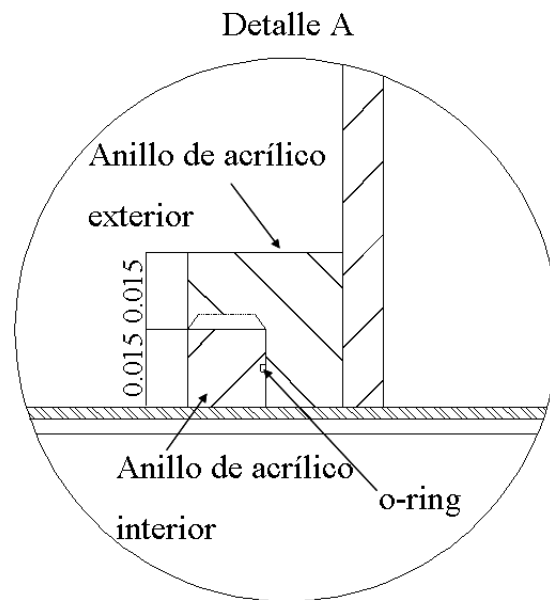


Fig. 2.6: Vista lateral del RFHP.



La recirculación de la mezcla reactante fue realizada con una bomba centrífuga de 1/70 H.P. a un caudal de 12.1 L min^{-1} , el cual se divide en dos tuberías para la alimentación de la recirculación.

Se buscó que el mezclado se realizará por el proceso de arrastre, el cual se basa en la entrada lateral del líquido por la parte superior del reactor. El chorro de líquido sale por una boquilla y fluye dentro de la masa estancada del mismo líquido. Para llevar a cabo esta operación, se sujetó en cada pared lateral del reactor un tubo de acrílico de 0.0254 m de diámetro interno (ver Fig. 2.8), en el cual se soportaron longitudinalmente las boquillas de diámetro de 3 mm. La distribución de boquillas se muestra en la figura 2.9.

El ángulo de inclinación de las boquillas, en cada lateral, fue de 44.27° , la longitud que debe viajar la suspensión, respecto al eje x es de 0.333 m (ver Fig. 2.4).

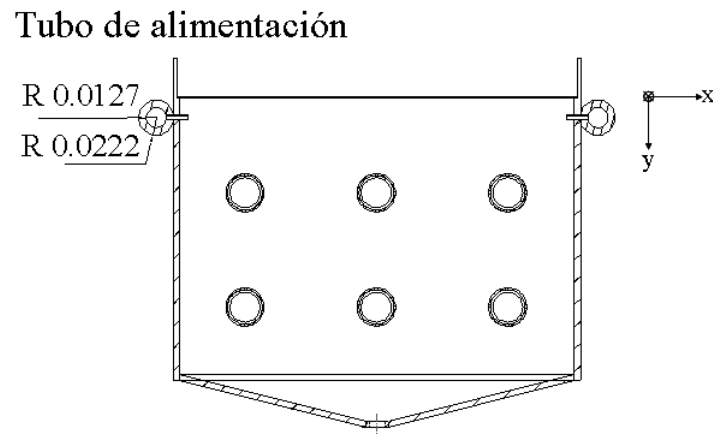


Fig. 2.8: Tubo de acrílico sujeto en las paredes laterales (vista de la sección transversal del RFHP).

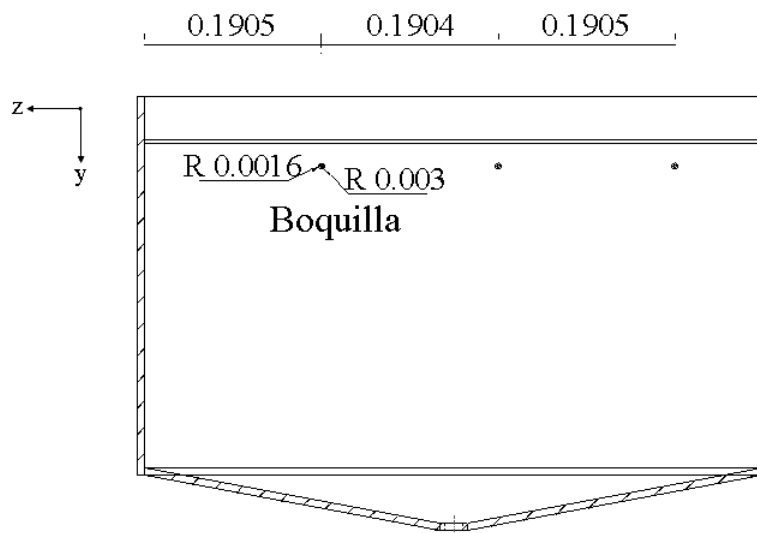


Fig. 2.9: Distribución de las boquillas en la pared lateral del reactor.

Para determinar la velocidad a la que sale la mezcla reactante en cada boquilla, se aplicó la ecuación de continuidad para un fluido incompresible de densidad constante que fluye a través de una tubería, Ec. (2.1).

$$A_1 \bar{v}_1 = A_2 \bar{v}_2, \quad (2.1)$$

La ecuación (2.1) permite determinar la velocidad lineal promedio (\bar{v}) en cada línea. El caudal provisto por la bomba alimenta a los dos flujos laterales, la velocidad lineal promedio a través del tubo lateral es de 128.38 cm s^{-1} y el volumen de líquido que sale por cada boquilla es de $33.61 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Este flujo no es grande para el volumen que se está trabajando.

Para un recipiente lleno, con un líquido de densidad $\rho_{liq} [=] \text{kg m}^{-3}$, la presión se evalúa por la ecuación (2.2).

$$P = P_0 + \rho_{liq}gh, \quad (2.2)$$

donde $P_0 [=] \text{Pa}$ es la presión atmosférica $g [=] 9.8 \text{ m s}^{-2}$ es la constante de gravedad y $h [=] \text{m}$ es la altura del recipiente.

Para un recipiente abierto, impera la presión atmosférica. Considerando que la densidad de la mezcla reactante es la del agua (995.6 kg m^{-3} , $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$) y una altura de 0.30 m , la presión en el fondo de reactor es 104.25 kPa que corresponde a 1.029 atm . De acuerdo con este resultado, la variación de presión es despreciable.

La característica que fija una operación hidrodinámica intermitente requiere que las variables del sistema reactante sean espacialmente uniformes [80, 84]. Por lo anterior, el sistema necesita un mecanismo de agitación, como impulsores internos, burbujas de gas ó un sistema de recirculación [77]. El RFHP opera con un sistema de recirculación. Dado que el volumen de operación es de 110 L , el mezclado de la suspensión no es del todo eficiente. Por esta razón, se decidió incorporar al reactor un mecanismo de agitación adicional, un difusor de aire.

El difusor fue sujetado en la parte inferior del reactor. Éste consiste de una espiral formada por un tubo semi-rígido, en el cuál se realizaron perforaciones equidistantes. El difusor se sujetó sobre una estructura de acrílico y posteriormente se unió al RFHP. En la figura 2.10 se muestra el arreglo del difusor sobre la estructura. El reactor fue instrumentado con un rotámetro (ver. Fig. 2.11), esto con el objetivo de suministrar un flujo volumétrico constante de aire a la suspensión.

El difusor, implementado en el reactor tiene dos funciones importantes. La primera función es mantener en suspensión a las partículas de TiO_2 en la mezcla reactante y con ello un eficiente mezclado. La otra función es proveer de oxígeno la reacción fotocatalítica, el cual actúa como agente oxidante. El proveer oxígeno, como agente oxidante, presumiblemente debe aumentar la eficiencia cuántica del proceso, ya que disminuye considerablemente la velocidad de recombinación de los pares de cargas $e^- - h^+$ (Ec. (1.6)).

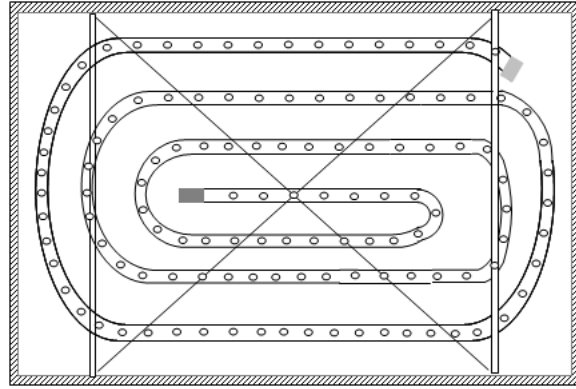


Fig. 2.10: Arreglo del difusor sobre una estructura de acrílico.

Finalmente, en la Fig 2.11 se presenta el esquema experimental para la degradación fotocatalítica del colorante AR69 empleando como catalizador TiO_2 Degussa P25. El esquema comprende el RFHP, una bomba centrífuga, un compresor, un difusor, un flujómetro de aire y un radiómetro UV, cuyas especificaciones se presentan en la Sección 3.1.2.

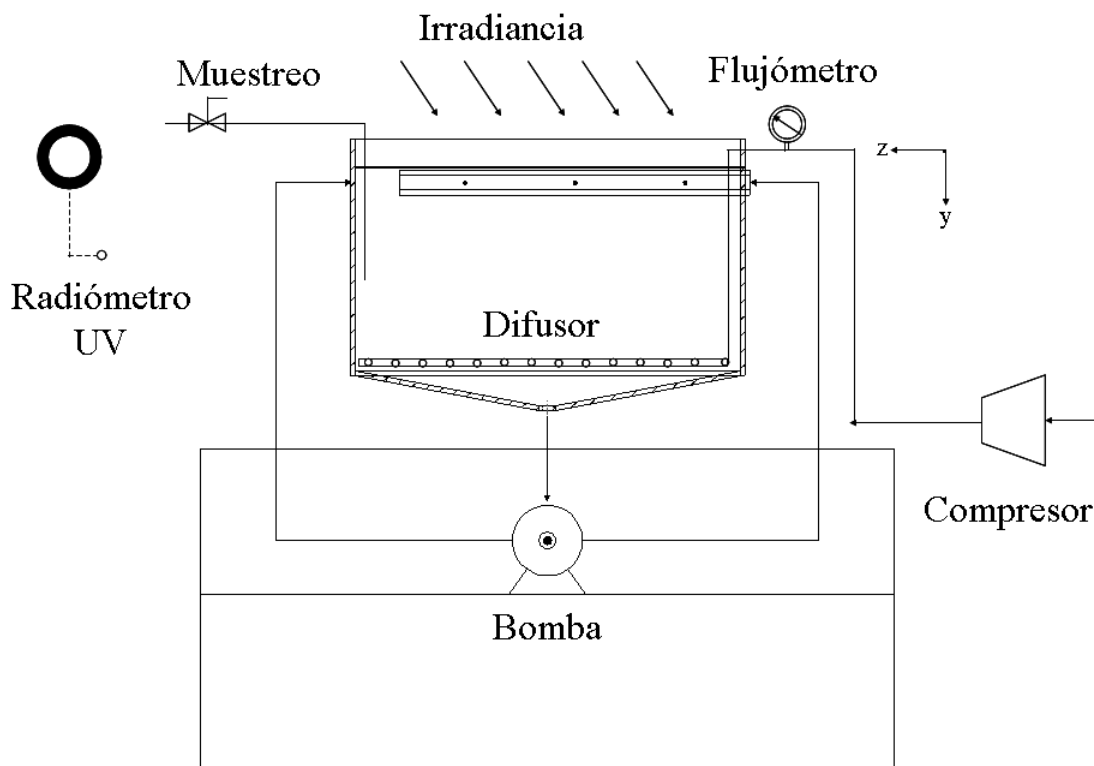


Fig. 2.11: Esquema experimental.

A lo largo de este Capítulo fueron descritos los parámetros considerados en el diseño del RFHP y se detallaron los aspectos de la construcción del mismo. En el Capítulo 3 se muestra la metodología experimental y los resultados obtenidos de la degradación fotocatalítica del colorante AR69, bajo diferentes condiciones experimentales como concentración de catalizador, fuente de iluminación, adición de agente oxidante y carga del reactor.

Capítulo 3

Experimentación

En este capítulo se describe la metodología experimental y los resultados obtenidos de la degradación fotocatalítica del colorante antraquinónico azul reactivo 69. En la primera sección se muestran las especificaciones de los reactivos y equipos empleados. Se describe detalladamente el procedimiento experimental de la degradación del AR69 mediante el proceso de fotocatálisis heterogénea usando como catalizador TiO_2 Degussa P25, y los métodos analíticos empleados para el análisis de las muestras experimentales. Además, se describen los resultados obtenidos durante el proceso de degradación fotocatalítica del AR69 al variar cuatro parámetros que influyen notablemente en la eficiencia del proceso: concentración de catalizador, fuente de iluminación, carga del RFHP y adición de agente oxidante, estudiados durante el proceso de degradación fotocatalítica del AR69.

3.1. Metodología experimental

La eficiencia del proceso de fotocátalisis heterogénea se ve influenciada por diversos parámetros [85]. En el presente trabajo se estudiaron los efectos de la concentración de catalizador, fuente de iluminación, carga del reactor, y la adición de agentes oxidantes. La concentración inicial del colorante antraquinónico AR69 fue de $18.36 \mu\text{M}$, y se mantuvo fija en el estudio de cada parámetro. Para el estudio del parámetro concentración de catalizador, la concentración de TiO_2 se varió en el intervalo de 0.03 a 1.0 g L^{-1} . Mientras que para los parámetros fuente de iluminación, carga del RFHP y adición de agentes oxidantes, la concentración de catalizador fue de 0.1 g L^{-1} . El RFHP fue construido de tal forma que se permitiera estudiar los efectos de dichos parámetros. El estudio del parámetro de fuente de iluminación consistió en llevar a cabo experimentos empleando sólo radiación solar o sólo luz artificial, este estudio es importante debido a que ambas fuentes de iluminación presentan espectros muy diferentes y es de esperarse que esto influya en la eficiencia del proceso.

Por otra parte, la adición de agentes oxidantes, como su nombre lo indica consiste en suministrar algún agente que sea oxidante, como el O_2 o H_2O_2 , éstas sustancias se reducen al captar los electrones presentes en el medio, lo cuál disminuye considerablemente la velocidad de recombinación del par de cargas generadas (ver Ec. (1.6)). En este caso se utilizó el burbujeo de aire como fuente de oxígeno, como se mencionó previamente en la Sección 2.2.2. Dada la importancia que presenta este parámetro se realizaron experimentos con y sin adición de aire como fuente de O_2 , por lo que en el segundo caso en el sistema reactante sólo está presente el O_2 disuelto en el agua. En relación a la carga del RFHP, se realizaron experimentos empleando 60 litros de solución contaminante, además de los experimentos con 110 L. Es importante destacar, que cuando se operó con una carga de 60 L, sólo la fila de lámparas ubicada en 0.085 m respecto al eje y, quedó sumergida en la suspensión (ver Fig. 2.4). En el modelado de transporte de radiación, para el efecto de la carga de 60 L, se consideró el sombreado que ocasiona la fila de lámparas no sumergidas, ya que no se removieron del RFHP.

3.1.1. pH de la solución

El valor de pH de la solución del colorante AR69 es un parámetro que influye en la eficiencia del proceso de fotocátalisis heterogénea de manera compleja [66], ya que afecta las propiedades superficiales del catalizador y la forma química de los componentes, lo cual se manifiesta en alteraciones en la velocidad de adsorción y degradación, así como en el grado de aglomeración del catalizador [86].

En el laboratorio, se realizaron experimentos de degradación fotocatalítica del AR69 a

diferentes valores de pH, la concentración inicial de AR69 y de TiO_2 fueron de $76.5 \mu\text{M}$ y de 0.100 g L^{-1} , respectivamente. El proceso de degradación se llevó a cabo en dos etapas, adsorción y reacción, la primera de éstas tuvo una duración de 30 minutos y la segunda etapa de reacción de 150 minutos. Los resultados de la degradación fotocatalítica del AR69 a diferentes valores de pH se muestran en la figura 3.1.

Los porcentajes más altos de decoloración fueron alcanzados a valores de pH de 2.0 y 3.0. En la figura 3.1 se puede observar que en condiciones ácidas (pH=2.0), el proceso de degradación es favorecido. Este comportamiento es característico de muchos sistemas fotocatalíticos y resultados similares han sido obtenidos en la decoloración fotocatalítica de otros colorantes [66, 68].

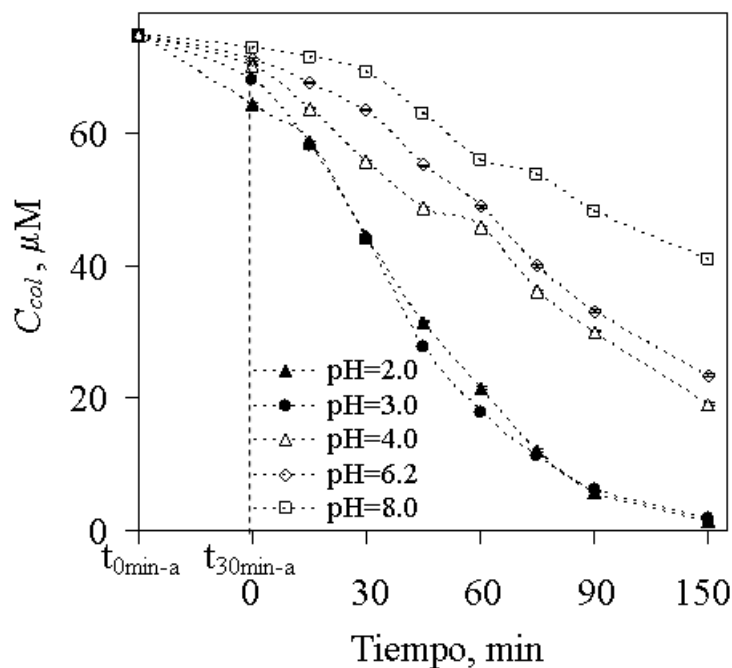


Fig. 3.1: Decoloración del AR69 a diferentes valores de pH.

Cuando se pone en contacto el catalizador TiO_2 con vapor agua se efectúa la hidroxilación de la superficie a través de la quimisorción disociativa, generándose dos tipos de grupos -OH: aquellos en los que el átomo de oxígeno está unido a un sólo átomo de titanio (sitio A) y aquellos en el que el átomo de oxígeno está unido a dos átomos de titanio (sitio B). En las aristas se genera un tercer grupo caracterizado por átomos de titanio unidos a dos grupos -OH (sitio C). Esto se ilustra en la figura 3.2 [86].

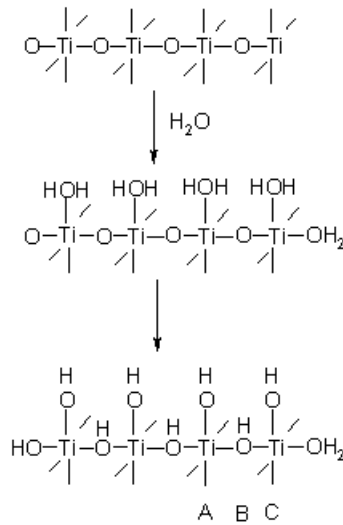


Fig. 3.2: Esquema simplificado de la hidroxilación a través de la quimisorción disociativa del agua [86].



Al estar en contacto el catalizador TiO_2 con una solución contaminante, se produce la adsorción de moléculas neutras y de iones disueltos, siendo más importante la adsorción de éstos últimos. Los sitios A y B participan en reacciones protolíticas superficiales (ver Ecs. (3.1) y (3.2)). Como una consecuencia del equilibrio se genera una carga superficial (σ_0), la cual puede ser positiva o negativa y es asociada con el potencial superficial (ψ_0). La generación de cargas superficiales por la adsorción de protones conduce a una dependencia nernstiana del ψ_0 con el pH. A 25 °C [86]:

$$\frac{\psi_0}{V} = 0,059 (\text{pH}_0 - \text{pH}) \quad (3.3)$$

donde pH_0 es el valor del pH al cual se compensan exactamente las cargas positivas generadas por la reacción (3.1) con las cargas generadas por la reacción (3.2). De acuerdo con las propiedades ácido-base del TiO_2 Degussa P25 el valor más razonable es de 6.5 [86].

De acuerdo con esta información, a valores de pH menores que el valor del pH_0 (condiciones ácidas), la carga superficial del TiO_2 resulta positiva, lo que favorece el proceso de

adsorción del colorante AR69 sobre la superficie del TiO_2 , por la atracción electrostática de la superficie del TiO_2 cargado positivamente con la molécula de colorante ionizada (ver Fig. 3.3). Al aumentar la cantidad de colorante adsorbido, la velocidad de decoloración se incrementa (ver Fig. 3.1), debido a que las reacciones fotocatalíticas se llevan a cabo principalmente en la superficie del catalizador. Por otra parte, a valores de pH superiores al pH_0 , la carga superficial del TiO_2 es negativa, presentándose una repulsión entre la superficie del catalizador y las moléculas de colorante ionizadas, lo que conduce a una menor cantidad de moléculas de colorante adsorbidas y a una velocidad de decoloración baja (ver Fig. 3.1).

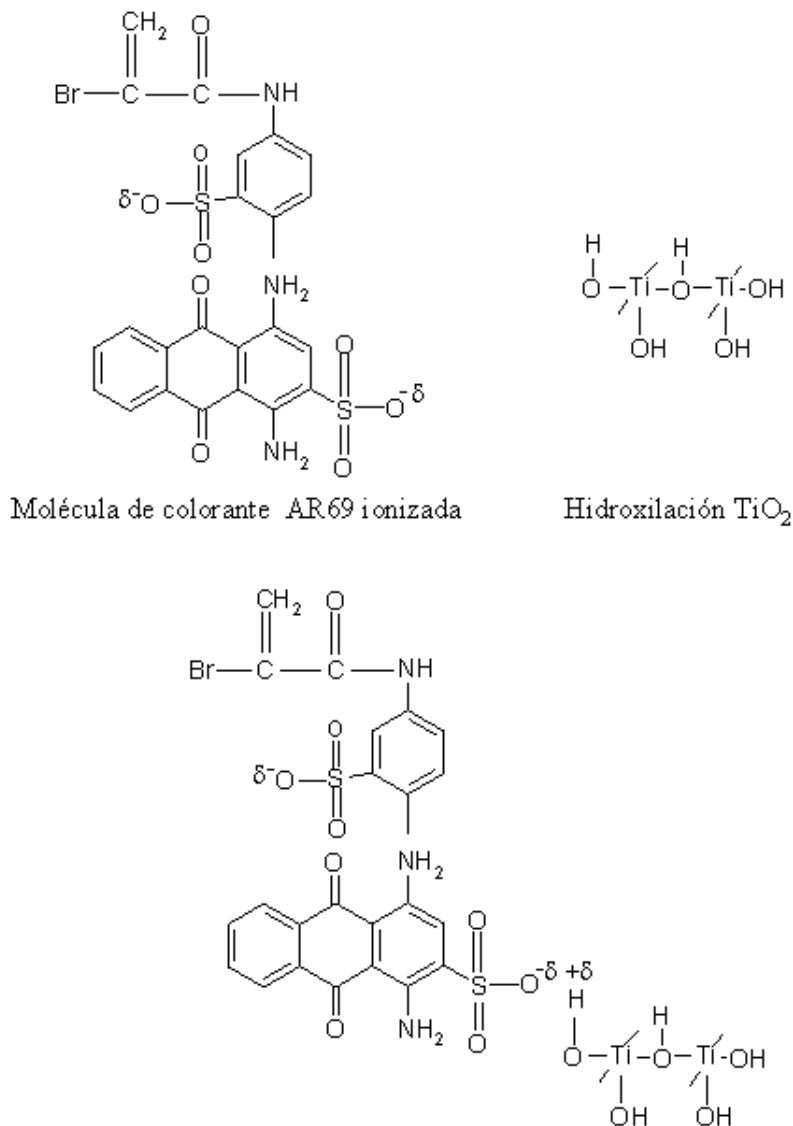


Fig. 3.3: Atracción electrostática de la superficie del TiO_2 hidroxilizada con la molécula del colorante AR69.

En la Fig. 3.3 se muestra el esquema de la atracción electrostática de la superficie del TiO_2 hidroxilizada [86] con la molécula de colorante AR69 ionizada.

Como se ha explicado, el proceso de decoloración favorece en condiciones ácidas, los porcentajes más altos de decoloración se obtuvieron a valores de pH de 2.0 y 3.0. Para ambos valores de pH, los perfiles de decoloración prácticamente se traslapan, desde esta perspectiva es indistinto trabajar con un valor u otro. Sin embargo, el trabajar con un valor de pH de 3.0 permite consumir un volumen de ácido menor que si se trabajará con un valor de pH de 2.0, lo que es importante desde el punto de vista económico y ambiental. Por lo anterior, la degradación fotocatalítica fue llevada a cabo a un pH de 3.0.

3.1.2. Equipo

A continuación se describe el equipo utilizado:

- Reactor Fotocatalítico Híbrido de Pruebas (RFHP), el cual fue detallado en el Capítulo 2.
- Para el registro automático y control de datos experimentales se usó:
 - Tarjeta multiplexora de 20 canales HP 349001A.
 - Unidad adquisitora Agilent 34970A, controlada con un software HP Bench-Link Data Logger, el cual almacena los datos en una PC.
- Medición de temperatura. Para este objetivo se empleó un termopar tipo T, el cual es una unión bimetálica cobre-constantan, calibre 36. El rango de medición de temperatura es de -200 a 300 °C. La estabilidad es de ± 0.5 °C.
- Medición de Irradiancia UV. Esto fue llevado a cabo con un Radiómetro UV Total Eppley mod. TUVR 34200. El intervalo de medición de λ es de 290 a 385 nm. El coeficiente de compensación para el intervalo de temperatura de 25 a 50 °C corresponde a -0.5% por cada °C. La constante del Radiómetro es de 172×10^{-6} volts/W/m². La fecha de calibración fue el 18 de Enero del 2006 a una temperatura de 19 °C.
- Variabilidad del pH. Para la medición de pH se empleó un Potenciómetro CONDUCTRONIC mod. PC45.
- Análisis de muestras. Para el análisis de las muestras recolectadas durante la parte experimental fueron utilizados los siguientes equipos:
 - Digestor Digital Reactor Black 200 (DRB200). El rango de temperatura de operación es de 37 a 165 °C. La estabilidad es de ± 2.0 °C. Los requerimientos de potencia son de 100 a 240 V.

- Espectrofotómetro UV-Vis DR 5000 HACH. La fuente de luz es una lámpara de tungsteno en atmósfera gaseosa (visible) y lámpara de deuterio (UV). El rango de longitud de onda es de 190 a 1100 nm, cuya precisión es de ± 1 nm. El ancho de banda espectral es de 2 nm.
- Para determinar las propiedades de los materiales fue usado un Espectrofotómetro UV-Vis-IR Shimadzu mod. UV-3101 PC.
- Para la preparación de reactivos y de la solución contaminante modelo fueron usados los siguientes equipos:
 - Explorer Balanzas OHAUS mod. E12140. El rango de temperatura es de 10/40 °C. Requerimientos de potencia de 12V-1A. La medición máxima es de 210 g.
 - Ultrasonic Cleaners Brason mod. 1510. La estabilidad es de ± 4.0 °C. La frecuencia es de 40 kHz. Con una capacidad del tanque de 1.91 L. La potencia de salida máxima es de 80 W.
 - Instrumentación de laboratorio.

3.1.3. Reactivos

En la tabla 3.1 se muestran los reactivos de grado analítico que se emplearon para el estudio de la degradación del AR69 y fenol, mediante el proceso de fotocatalisis heterogénea, así como para el análisis de las muestras tomadas durante cada corrida experimental.

Tabla 3.1: Reactivos.

$C_{23}H_{16}BrN_3O_9S_2 \cdot 2Na$ (AR69)	Industrial
TiO_2	Degussa P25/ 70 % Anatasa, 0.02-0.06 μm , 51 $m^2 g^{-1}$
H_2SO_4 (98.1 %)	Fermont/01605
NaOH	Merck/1.06498.1000

3.1.4. Procedimiento experimental

El esquema experimental se muestra en la figura 2.11. La solución del colorante antraquinónico AR69 se preparó en el RFHP disolviendo 1.32 g del colorante en 100 litros de agua. El valor de pH de la solución del colorante se ajustó a un valor de 3.00, empleando ácido sulfúrico (al 5 % Vol.). Para cada corrida, el pH no fue ajustado durante el proceso de degradación, sólo al inicio de cada experimento. Por separado, la cantidad de TiO_2 requerida para obtener la concentración deseada se suspendió en agua y se mantuvo en un baño ultra-sónico por un periodo de una hora, con la finalidad de lograr la dispersión de las partículas de TiO_2 . La suspensión de catalizador se agregó a la solución del colorante AR69 y el volumen del reactor se ajustó hasta 110 litros. Finalmente se activó la bomba, se comenzó a recircular la mezcla reactante, por un periodo de 5 minutos para homogeneizarla y se tomó la primera muestra ($t=t_{0min-a}$).

El procedimiento experimental consistió en dos etapas, adsorción y reacción. En la primera de las dos etapas, la mezcla reactante se mantuvo en recirculación en la oscuridad por un periodo de 30 minutos, esto para homogeneizar dicha mezcla y alcanzar el equilibrio de adsorción. Por oscuridad se refiere a que el sistema experimental está en ausencia de luz artificial y radiación solar, para lograr esto el sistema fue cubierto con una lona negra. Al finalizar el periodo de adsorción se tomó la segunda muestra ($t=t_{30min-a}$). Se encendió el compresor para comenzar con el suministro de aire a la mezcla reactante a un flujo volumétrico constante de 50 L min^{-1} , el cual se suministró durante todo el experimento. En seguida, la cubierta del sistema experimental se removió y la mezcla reactante fue expuesta a la radiación solar y fueron encendidas las lámparas, comenzando la etapa de reacción. Ambas fuentes de iluminación se emplearon simultáneamente. La mezcla reactante se mantuvo en recirculación durante todo el experimento y en diferentes intervalos de tiempo se tomaron muestras, las cuales se sometieron a centrifugación para separar el TiO_2 presente y analizadas por diferentes métodos para caracterizar el proceso de degradación. Los métodos analíticos se describen en la Sección 3.1.5. En cada experimento, la etapa de adsorción y la de reacción tuvieron duraciones de 30 minutos y 5 horas, respectivamente.

En los experimentos para estudiar los efectos de fuente de iluminación, la adición de agentes oxidantes y la carga del RFHP, el procedimiento experimental fue similar. Para estudiar la carga del RFHP, se realizaron experimentos adicionales para una carga de 60 litros de mezcla reactante. La cantidad de AR69 empleada fue de 0.72 g. Mientras que, cuando se estudió el efecto de iluminación y adición de agente oxidantes, los experimentos se llevaron a cabo en presencia de sólo la fuente de iluminación en cuestión, con o sin suministro de aire como fuente de O_2 , respectivamente.

Para cada corrida experimental, durante la etapa de reacción, se midió la variación de la irradiancia solar en función del tiempo. Así mismo, el reactor fue instrumentado con dos termopares tipo T, uno para medir el incremento de temperatura del fluido y otro para la

variación de la temperatura ambiente. Además, se monitoreó el cambio del valor del pH, tanto en la etapa de adsorción como en la de reacción.

3.1.5. Métodos analíticos

El decremento de concentración del AR69 fue determinado empleando espectrofotometría UV-Vis. El AR69 se analizó a la longitud de onda característica (λ_{car}) de absorción del grupo cromóforo quinoide de la molécula de $0.605 \mu\text{m}$ (ver Fig. 3.4).

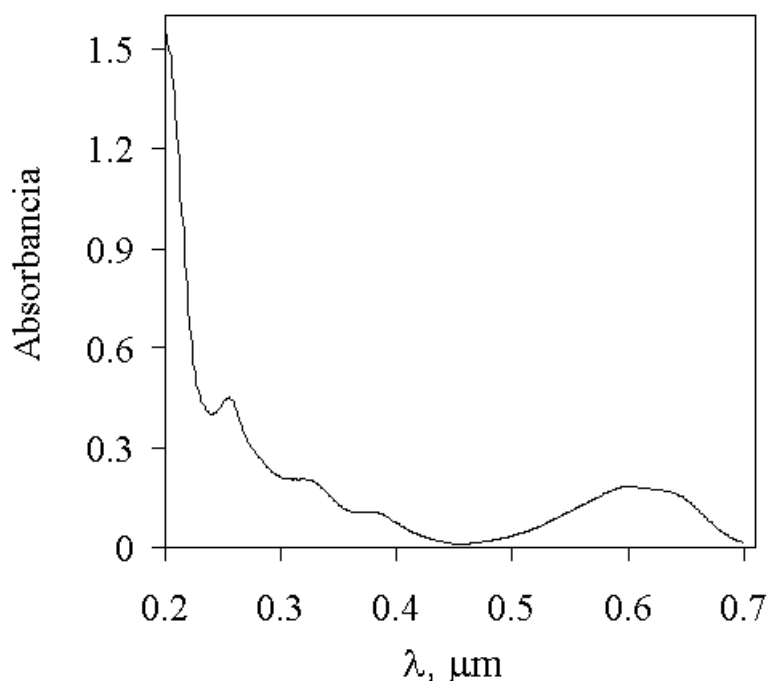


Fig. 3.4: Espectro de absorción UV-Vis de una solución de colorante azul reactivo 69.

Para el análisis mediante espectrofotometría UV-Vis se realizaron curvas de calibración para ambos compuestos empleando muestras a diferentes concentraciones de AR69. Se midió la absorbancia a cada una de las muestras para cada compuesto; los resultados fueron graficados y ajustados a una regresión lineal a la longitud de onda de interés (ver Fig. 3.5). La concentración de cada muestra experimental será proporcional a la absorbancia medida a la longitud de onda característica; la constante de proporcionalidad es la pendiente del ajuste lineal.

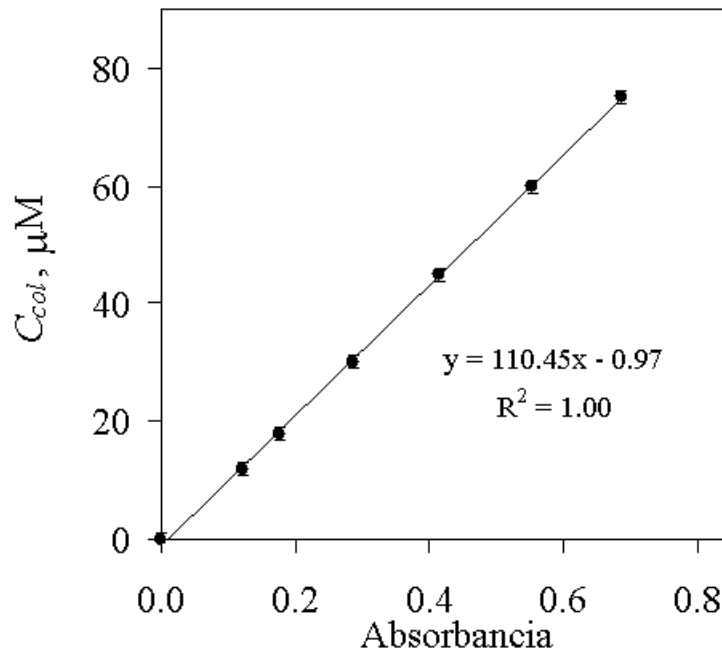


Fig. 3.5: Curva de calibración para el AR69.

El proceso de mineralización del AR69 a CO_2 , H_2O y ácidos inorgánicos fue analizado por medio de mediciones del Carbono Orgánico Total (COT) presente en cada muestra. Para este objetivo se empleó el método directo Hach con tubos de prueba en el rango bajo (0.3 a 20 mg L^{-1}) y medio (15 a 150 mg L^{-1}).

3.2. Resultados experimentales

En la Sección 3.1 fue descrita la metodología empleada para el desarrollo de los experimentos. A continuación se muestran los resultados experimentales de la degradación fotocatalítica del colorante modelo AR69 empleando como catalizador TiO_2 Degussa P25 en el RFHP.

3.2.1. Degradación fotocatalítica del colorante antraquinónico azul reactivo 69

Durante la degradación fotocatalítica del colorante AR69 se estudiaron los efectos de concentración inicial del catalizador, la influencia de la fuente de iluminación y la adición de

agente oxidante, además de que fue medida la variabilidad de la radiación solar, pH, así como el incremento de la temperatura de la mezcla reactante durante la experimentación.

Durante el proceso de decoloración y degradación del colorante AR69, el valor del pH se conservó prácticamente invariable durante las 5 horas de reacción; de un valor inicial de 3.0 cambió a 2.9. Es importante considerar que el error instrumental del pH-metro es de ± 0.1 .

En la figura 3.6 se muestran un ejemplo de los perfiles de la variación de la irradiancia UV a lo largo de las 5 horas de reacción para tres diferentes corridas experimentales, en las cuáles se estudió el efecto de la concentración de catalizador (0.030 , 0.200 y 0.500 g L^{-1}). Como se puede observar, para estas 3 corridas, durante el periodo de la reacción fotocatalítica, el comportamiento de la irradiancia es similar, la diferencia entre los perfiles se debe a que los niveles de irradiancia fueron distintos para cada día. Para las corridas de 0.030 y 0.200 g L^{-1} , los valores de irradiancia UV a lo largo del periodo de reacción son comparables, alcanzando al medio día solar un valor máximo de 40 W m^{-2} , mientras que para una concentración de catalizador de 0.500 g L^{-1} , los valores de irradiancia UV a lo largo del periodo de reacción fueron menores que para las concentraciones catalizador 0.030 y 0.200 g L^{-1} , con un valor máximo de 30 W m^{-2} .

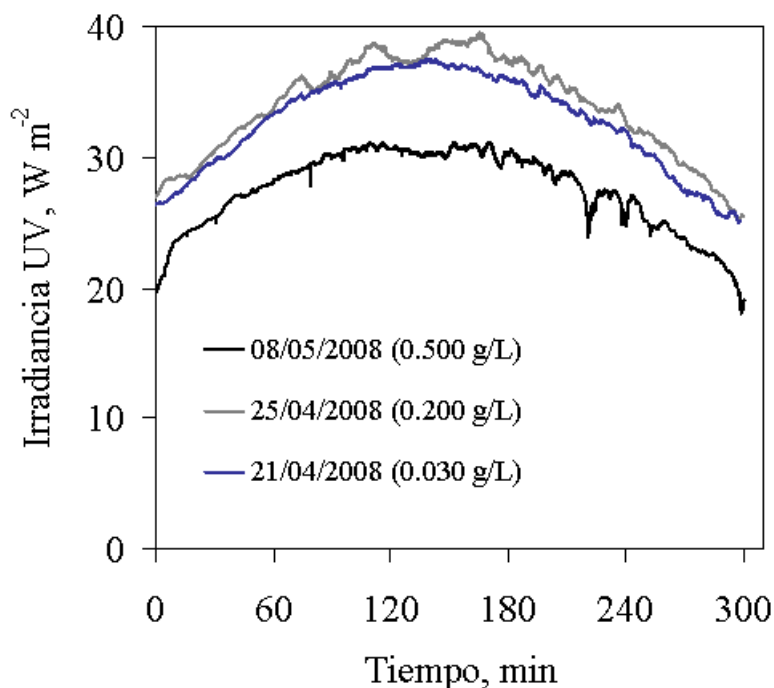


Fig. 3.6: Perfiles de la variación de la irradiancia UV a lo largo de las 5 horas de reacción, para tres diferentes corridas experimentales.

Como se ha mencionado con anterioridad, el sistema reactante experimenta un incremento de temperatura debido a dos factores: la absorción de energía (proveniente de la radiación solar en la región visible) por parte de la solución de colorante AR69 y por la recirculación a través del sistema. Sin embargo, dadas las características del sistema de bombeo, este último efecto es menor comparado con el primer factor. Durante la etapa de reacción fotocatalítica se monitoreo la variación de la temperatura del sistema, los resultados se muestran a continuación.

En la figura 3.7 se muestran un ejemplo de los perfiles de la variación de la temperatura del sistema reactante a lo largo de las 5 horas de reacción para dos diferentes corridas experimentales, en las cuáles se estudió el efecto de la concentración de catalizador (0.030 y 0.100 g L^{-1}). Entre los dos perfiles se observa un desfaseamiento, lo cual se debe a que los valores de irradiancia a lo largo del día fueron diferentes, para los experimentos. No obstante, los perfiles de variación de temperatura del sistema para las dos corridas experimentales, muestran comportamientos similares. Por otra parte, para la concentración de 0.100 g L^{-1} , en las dos últimas horas de reacción se observó la presencia de nubes, por lo que la tendencia del perfil cambia (ver Fig. 3.7).

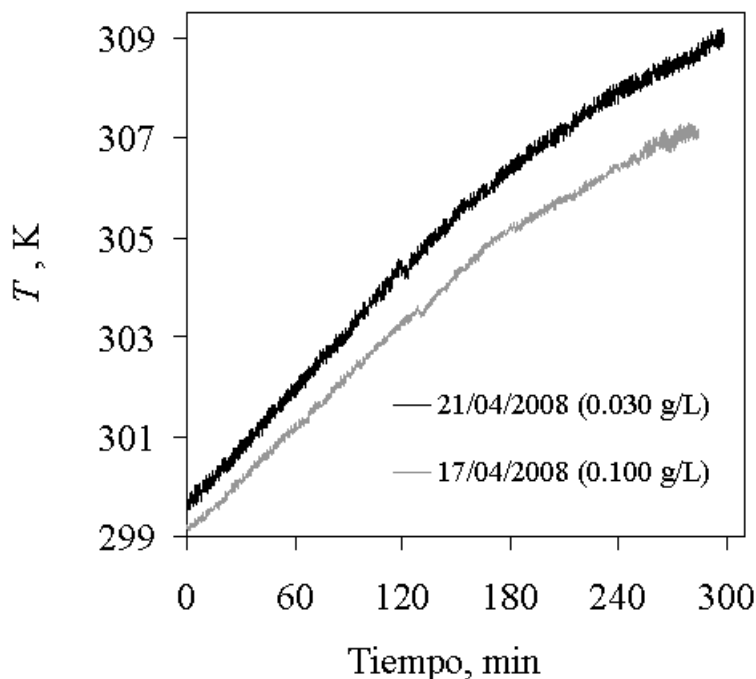


Fig. 3.7: Perfiles de la variación de la temperatura del sistema reactante a lo largo de las 5 horas de reacción, para dos diferentes corridas experimentales.

En la figura 3.7 se observa que para una concentración de catalizador de 0.030 g L^{-1} , el sistema experimentó un incremento de temperatura de 8°C . Mientras que para una concentración de 0.100 g L^{-1} , un incremento de 9°C .

Efecto de la concentración de catalizador

La concentración de catalizador es un factor que influye de manera directa en el proceso de degradación fotocatalítica, ya que una baja o alta concentración de éste afecta en la cantidad de sitios activos superficiales, en el grado de aglomeración de las partículas de catalizador y en la distribución de absorción de fotones. Para el estudio de este parámetro, cinco diferentes concentraciones de catalizador fueron usadas, 0.030 , 0.100 , 0.200 , 0.500 y 1.0 g L^{-1} , mientras que la concentración inicial de colorante AR69 se mantuvo fija en un valor de $18.36 \mu\text{M}$.

Para el caso particular de una solución de colorante, en el proceso de degradación fotocatalítica es importante analizar la desaparición del grupo funcional cromóforo, es decir la decoloración (ver Sección 3.1.5).

En la Fig. 3.8 se muestran los espectros de absorbancia UV-Vis durante 5 horas de reacción fotocatalítica, para una concentración de catalizador de 0.100 g L^{-1} . El colorante antraquinónico AR69 tiene varios grupos funcionales en su estructura química (ver Fig. 1.15), con diferentes picos de absorbancia en la región UV-Vis. En la Fig. 3.8 se pueden distinguir 5 picos de absorbancia en la región UV-Vis. Uno de éstos se encuentra en la región visible a $0.605 \mu\text{m}$, el cual corresponde al grupo cromóforo quinoide y cuatro en la región UV a 0.370 , 310 , 250 y $220 \mu\text{m}$, que se atribuyen a los anillos aromáticos y grupos funcionales presentes en la molécula de colorante. En la región de 0.500 a $0.700 \mu\text{m}$ absorben los enlaces C-O, C-NH₂ y C-CO-C que forman parte del anillo antraceno de la molécula del colorante (ver Fig. 1.15). En los picos de 0.370 y $0.310 \mu\text{m}$ absorben el anillo fenil y el anillo bencénico ligado a un grupo amino. Mientras que los picos menores a $0.310 \mu\text{m}$ corresponden a los grupos SO₃ [87].

Como se puede observar en la figura 3.8, la absorbancia, tanto del grupo cromóforo, así como de los anillos aromáticos, disminuye en forma gradual. Esto es interesante por que indica que en la reacción no sólo se lleva a cabo la decoloración del sistema (ruptura de grupo cromóforo), sino también la degradación de grupos aromáticos, presentes en la molécula de colorante o bien de compuestos intermediarios. La ruptura de anillos aromáticos es la parte más difícil en la degradación de una molécula orgánica compleja. Por lo cual es el paso limitante para su mineralización.

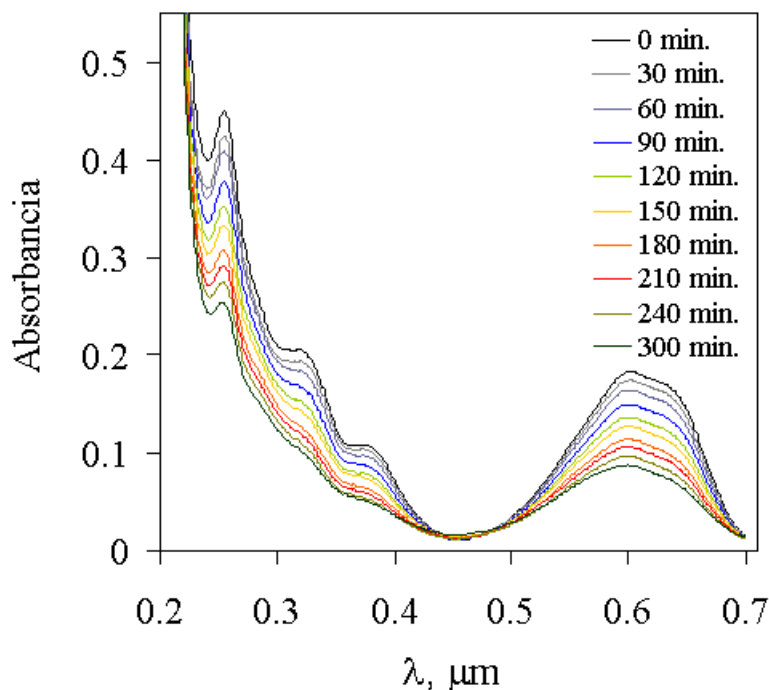


Fig. 3.8: Espectros de absorción UV-Vis durante el proceso de degradación fotocatalítica de colorante AR69, para una concentración del TiO_2 de 0.100 g L^{-1} .

En la figura 3.9 se presentan los resultados obtenidos para la decoloración del AR69, usando las diferentes concentraciones de catalizador. En la figura se puede apreciar una línea punteada vertical que separa la etapa de adsorción, la cual tiene una duración de 30 minutos y la de reacción de 300 minutos. Como se puede observar, con el incremento de la concentración de catalizador se incrementa la concentración de colorante adsorbido, debido a que al incrementar el número de partículas se incrementa el número de sitios activos superficiales. Sin embargo, a una concentración de catalizador de 0.500 g L^{-1} , se alcanza la máxima cantidad de colorante adsorbido. Lo anterior se puede atribuir a que la existencia de una cantidad de partículas de catalizador por encima de esta concentración sólo aumenta la aglomeración de éstas, lo que se traduce en una disminución considerable de sitios activos superficiales y por ende, en moléculas de colorante adsorbidas.

El proceso de decoloración se ve favorecido con el incremento de la cantidad de moléculas de colorante adsorbidas sobre la superficie de catalizador, debido a que el proceso de degradación fotocatalítica ocurre principalmente en la superficie de dicho catalizador. Por esta razón, al incrementarse la concentración de catalizador, la velocidad de decoloración también se incrementa. Estos resultados son consistentes con los estudios de degradación fotocatalítica de contaminantes reportados por Vallafán-Vidales *et al.* (2007) [69], Bandala

et al. (2002) y (2004) [48, 88], Sauer *et al.* (2002) [66], Chun y Yizhon (1999) [89] y Reutergà y Baetz (1997) [63].

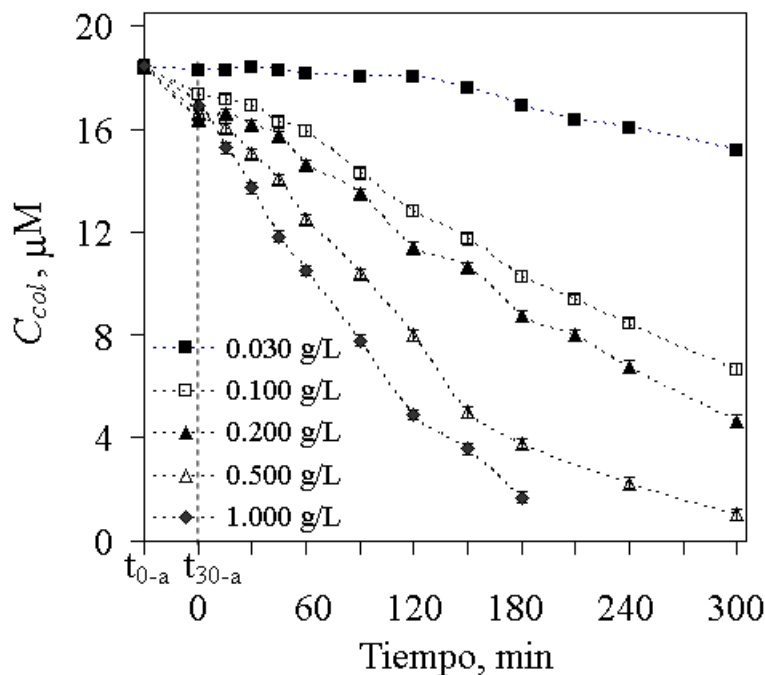


Fig. 3.9: Perfiles de decoloración del colorante AR69, empleando diferentes concentraciones de catalizador.

Para las concentraciones de catalizador de 0.500 y 1.0 g L^{-1} , el proceso de decoloración se completa después de 5 y 3 horas, respectivamente (ver Fig. 3.9). Por otro lado, para concentraciones de 0.100 y 0.200 g L^{-1} , el grado de decoloración fue sólo de 60 y 70 %, respectivamente, después de 5 horas de reacción. De acuerdo a los resultados experimentales, el proceso de decolorización del colorante parece seguir una cinética de pseudo primer orden respecto a su concentración.

Otro factor importante en la degradación fotocatalítica de un contaminante, no sólo es el proceso de desaparición del contaminante, sino también la mineralización de éste. El mayor o menor grado de mineralización determina el carbono orgánico que aún está presente en el sistema. Por lo anterior, se determinó el carbono orgánico total (COT) para la degradación fotocatalítica del colorante AR69 a un $t=t_0$ (0 min.) y un $t=t_f$ (300 min.). La concentración inicial del colorante AR69 fue de $18.36 \mu\text{M}$. En la tabla 3.2 se presentan los valores del COT ($t=t_f$) para cada concentración de catalizador (0.030 a 1.0 g L^{-1}), después de 5 horas

de reacción. En valor inicial de COT ($t=t_0$) de una solución de colorante de concentración de $18.36 \mu\text{M}$ es de 3.4 mg C L^{-1} .

Tabla 3.2: Mineralización del proceso de degradación fotocatalítica del AR69, para las distintas concentraciones de catalizador.

C_{cat} , g L^{-1}	COT, mg C L^{-1}	% Mineralización
0.030	3.3	2.9
0.100	2.7	20.6
0.200	2.2	35.3
0.500	0.6	82.4
1.000	0.1	97.1

En la tercera columna de la tabla 3.2 se muestra el grado de mineralización para cada concentración del catalizador, éste se determina por la relación entre el COT final ($t=t_f$) y COT inicial ($t=t_0$).

$$\% \text{ Mineralización} = \left(1 - \frac{\text{COT}(t = t_f)}{\text{COT}(t = t_0)} \right) \times 100$$

Para las concentraciones de catalizador de 0.030 y 0.100 g L^{-1} , los valores de COT no se modificaron durante la reacción, indicando que la principal reacción que se está efectuando es el rompimiento del enlace quinoide, generando compuestos intermediarios y no la mineralización de estos compuestos. Sin embargo, para las concentraciones de catalizador de 0.500 y 1.0 g L^{-1} , no sólo se está efectuando el rompimiento del enlace quinoide, sino también la oxidación de los compuestos intermediarios formados, llevando a cabo la mineralización del colorante.

Adicionalmente, se realizó una corrida experimental para estudiar el proceso de la fotólisis del colorante. Para esto, se preparó una solución de colorante AR69 a una concentración inicial de $18.36 \mu\text{M}$, se ajustó a un valor de pH de 3.0 y la solución fue expuesta a la radiación por un periodo de 5 horas. Los resultados se muestran en la Fig. 3.10. Como se puede observar, el perfil no presenta cambio de la concentración del colorante con tiempo, lo que indica que no existe la fotólisis del mismo.

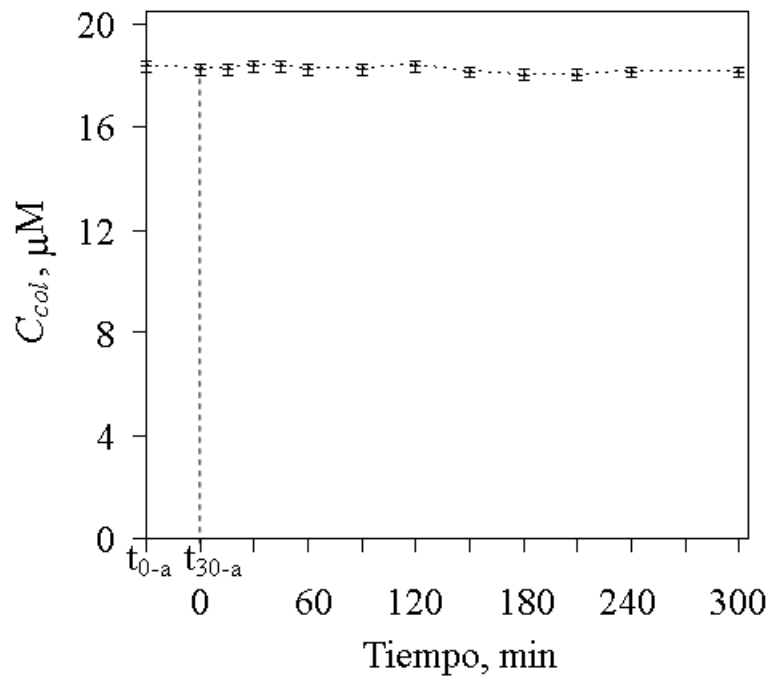


Fig. 3.10: Perfil de la fotólisis del colorante AR69, para una concentración inicial de 18.36 μM .

Efecto de la fuente de iluminación

La distribución de la velocidad volumétrica local de absorción de fotones (VVLAf) es muy importante, ya que la absorción de radiación es responsable de la activación del catalizador. Por otra parte, el reactor fotocatalítico híbrido de pruebas emplea, como fuentes de iluminación, radiación solar y luz artificial. Este reactor fue construido para operar con ambas fuentes iluminación tanto simultáneamente como por separado. Las fuentes de iluminación empleadas presentan diferencias en la forma de los espectros de emisión de radiación y en el flujo de fotones suministrados. Por lo anterior, una serie de experimentos fueron llevados a cabo para estudiar la influencia que presenta el empleo de cada fuente de iluminación por separado. La concentración de colorante antraquinónico y de catalizador empleadas son de 18.36 μM y 0.100 g L^{-1} .

En la figura 3.11 se presentan los resultados obtenidos de la decoloración del colorante AR69, empleando por separado las fuentes de iluminación. En la figura 3.11, se puede observar que una vez que finaliza el proceso de adsorción, en ambos perfiles de decoloración, se presenta un incremento en la concentración del colorante en los primeros minutos del proceso de decoloración. Esta variación en el equilibrio físico-químico establecido se puede

atribuir a un proceso de desorción de las moléculas de colorante de la superficie del catalizador; al comenzar a incidir radiación sobre las partículas de catalizador, la carga superficial de las mismas cambia debido a la interacción entre la radiación y el catalizador. Estos cambios superficiales pueden conducir al proceso de desorción, con un incremento en la concentración de colorante disuelto. Después, el proceso de decoloración es el dominante y la concentración del colorante decrece nuevamente [88]. Cuando se estudió el efecto de la concentración de catalizador, para una concentración de TiO_2 de 0.100 g L^{-1} y empleando ambas fuentes de iluminación (ver Fig. 3.9), el comportamiento anterior no se observó, posiblemente debido a que al existir un mayor flujo de fotones incidiendo en la superficie de catalizador la velocidad de reacción es mayor, por lo cual el fenómeno anterior no es observable.

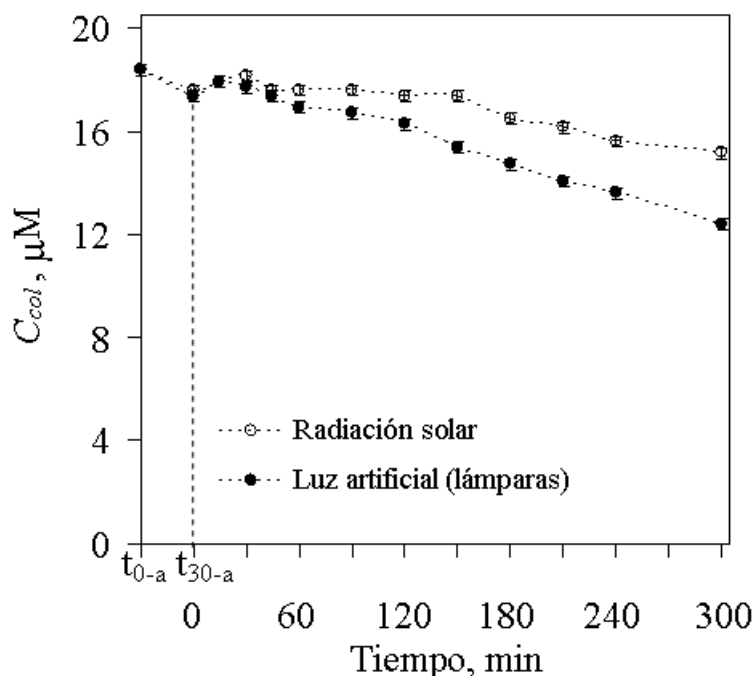


Fig. 3.11: Perfiles de decoloración del colorante AR69, empleando por separado las fuentes de iluminación.

En la Fig. 3.11 se puede observar, después del proceso de desorción, que cuando sólo se emplea como fuente de iluminación radiación solar, la velocidad de decoloración es más lenta en comparación con el experimento en el que se emplea luz artificial y los porcentajes de decoloración de 17 y 32 %, respectivamente, después de 5 horas de reacción. La diferencia en los perfiles temporales de decoloración, cuando se emplea radiación solar o luz

artificial, se puede atribuir a que el flujo de fotones entrante proveniente de cada fuente de iluminación es distinto. Para el experimento, en el que sólo se emplearon lámparas, el flujo de fotones entrante al sistema reactante se considera constante con un valor de $3.6554 \times 10^{-5} \text{ E s}^{-1}$. Mientras que cuando se usa, como fuente de iluminación radiación solar, el flujo de fotones entrante en el sistema reactante varía durante el experimento. En la figura 3.12 se observa el flujo de fotones entrante en el sistema reactante en función del tiempo de reacción. Como se puede observar en la Fig. 3.12, el flujo de fotones entrante cuando se usa sólo radiación solar es menor que el entrante cuando se emplean sólo lámparas. Esto implica que la velocidad de decoloración sea más lenta cuando se utiliza radiación solar.

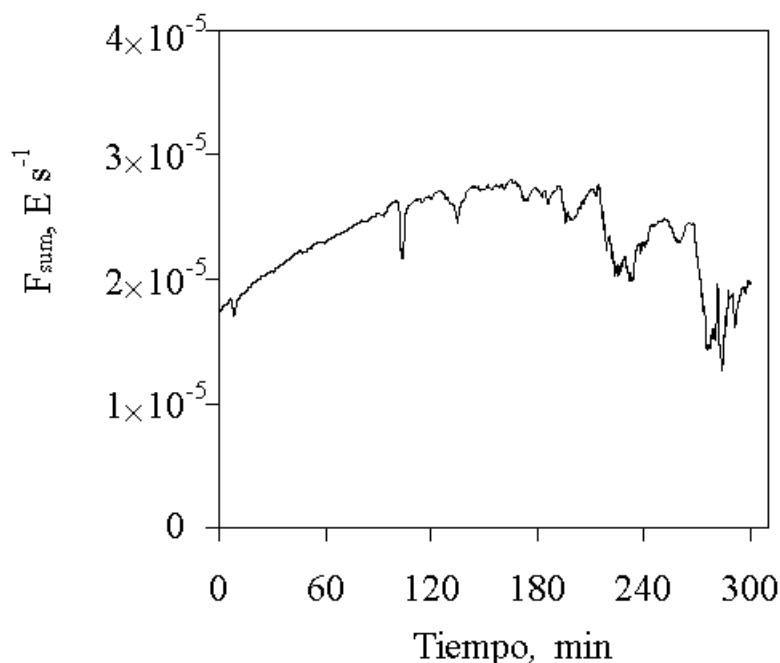


Fig. 3.12: Flujo de fotones entrante en el sistema reactante durante el experimento, en el cual sólo se utiliza radiación solar.

El perfil temporal de decoloración (ver Fig. 3.11), cuando se usa radiación solar, muestra una meseta en los primeros 150 minutos de reacción, debido a que el flujo de fotones entrante para ese intervalo de tiempo es bajo, lo cual retarda dicho proceso. Posteriormente se observa un incremento en la velocidad de reacción. Mientras que cuando se emplea la fuente de iluminación artificial, el perfil de decoloración muestra otro comportamiento, comenzando la reacción inmediatamente después del proceso de desorción, una posible causa de este comportamiento es que el flujo de fotones entrante, por las lámparas es prácticamente constante.

El valor del COT inicial de la muestra del AR69 de concentración $18.36 \mu\text{M}$ es de 3.4 mg C L^{-1} , al finalizar el proceso de degradación fotocatalítica, el contenido de COT final prácticamente no varió, con un valor de 3.2 mg C L^{-1} para ambos experimentos, cuando se emplea sólo radiación solar o sólo luz artificial. Esto se debe a que la reacción de decoloración predomina sobre la reacción de mineralización.

Efecto de la adición de O_2

En los procesos fotocatalíticos determinadas sustancias pueden incidir de manera importante en el proceso, ya sea inhibiendo o acelerando la velocidad de degradación de una sustancia contaminante. Por ejemplo, los iones inorgánicos inhiben la velocidad de degradación, su efecto se presenta en el proceso de adsorción, compitiendo con las moléculas de contaminante por los sitios activos superficiales. Por su parte, los agentes oxidantes son de gran importancia en el proceso de degradación, ya que participan en el mecanismo de reacción [12 – 14] [12, 13, 14], acelerando la velocidad de degradación. El agente oxidante más empleado es el oxígeno, éste es capaz de reaccionar con los electrones generados, lo que disminuye considerablemente la velocidad de recombinación (Ec. (1.6)). Otro agente oxidante que se ha empleado es el peróxido de hidrógeno (H_2O_2).

Con el objetivo de garantizar la presencia de un agente oxidante dentro del RFHP, una corriente de aire fue burbujeadada al sistema a un flujo volumétrico de 50 L min^{-1} , como se detalló en la Sección 2.2.2. El burbujeo de aire tiene el beneficio adicional de homogeneizar la dispersión del TiO_2 en la solución de colorante, cuando se emplean altas concentraciones de catalizador. Para concentraciones de catalizador de 0.030 y 0.100 g L^{-1} , las partículas se mantienen en suspensión con sólo con la recirculación. Sin embargo, a altas concentraciones de catalizador, éste tiende a sedimentarse si no hay un buen proceso de mezclado.

En la figura 3.13 se presentan los resultados obtenidos de la decoloración del colorante AR69, con y sin burbujeo de aire, para una concentración de catalizador de 0.100 g L^{-1} . En la figura se puede observar que el proceso de adsorción se ve influenciado por la presencia de oxígeno (O_2): cuando no se burbujea aire, la cantidad de colorante adsorbido sobre la superficie del catalizador, después de 30 minutos, es mayor que cuando se burbujeo aire, esto se puede atribuir a que, cuando se burbujea aire, existe una competencia del O_2 disuelto con las moléculas del colorante por los sitios activos del TiO_2 . Además, cuando no se burbujea aire, el proceso de desorción se presenta en los primeros 45 minutos de reacción, después de este periodo comienza a predominar la reacción de decoloración.

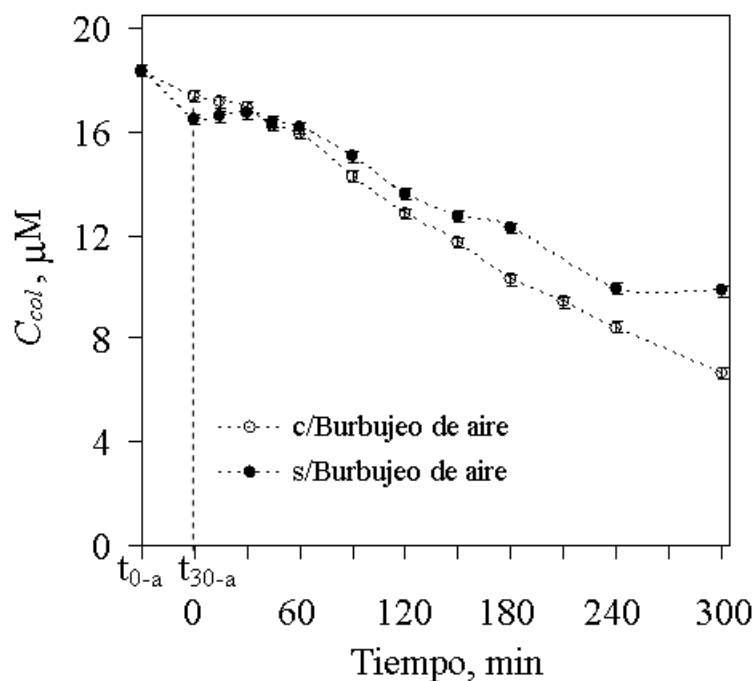


Fig. 3.13: Perfiles de decoloración del colorante AR69, con y sin burbujeo de aire. El flujo volumétrico de aire burbujeadado es de 50 L min^{-1} .

Los perfiles de decoloración, en presencia y ausencia de burbujas de aire, son diferentes; la velocidad de decoloración se ve favorecida cuando se burbujea aire (ver Fig. 3.13).

Cuando en el sistema reactante no se adicionan burbujas de aire, en el sistema sólo existe la cantidad de O_2 que se encuentra disuelto en el agua, al estar ésta en equilibrio con la atmósfera. La cantidad de oxígeno depende de la temperatura del sistema [90]. Por ejemplo, para una temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$, la cantidad de oxígeno disuelto es de 9 mg L^{-1} , cuando el sistema experimenta un cambio de temperatura del orden de $10 \text{ }^\circ\text{C}$, la cantidad de oxígeno disuelto disminuye hasta en un 50%, debido a que las moléculas de O_2 regresan a la atmósfera [90].

Durante la reacción fotocatalítica, en ausencia de burbujas de aire, una parte de las moléculas de O_2 son reducidas y la otra parte regresan a la atmósfera, lo último debido a que el sistema reactante experimenta un incremento de temperatura debido a la absorción de radiación por parte del sistema reactante. Conforme transcurre el tiempo, el O_2 se comienza a comportar como reactante limitante, la velocidad de decoloración disminuye y después de 4 horas de reacción, la velocidad se detiene por completo (ver Fig. 3.13). Lo anterior se puede atribuir a un agotamiento del O_2 , lo que implica que la velocidad de recombi-

nación de cargas (Ec. (1.6)) está predominando en la última hora de reacción, o bien que los especies oxidante (HO^\bullet) se estén reduciendo al captar los electrones.

Por otra parte, cuando se adiciona en forma continua O_2 mediante el burbujeo de aire, durante la reacción fotocatalítica siempre está presente un agente oxidante, con lo cual la velocidad de recombinación disminuye y se beneficia la velocidad de decoloración [85].

En relación al proceso de mineralización del AR69, cuando en el sistema reactante no se burbujea aire, el valor del COT final es de 2.5 mg C L^{-1} , mientras que con burbujeo de aire es de 2.7 mg C L^{-1} . Los valores de COT son muy similares después de un periodo de reacción de 5 horas.

Efecto de la carga del RFHP

Tanto la profundidad del reactor como las concentraciones de catalizador y de colorante afectan la profundidad óptica $\tau_{\lambda,opt}$, Ec (3.4) [91 – 93].

$$\tau_{\lambda,opt} = \beta_{\lambda} \int_y dy, \quad (3.4)$$

donde $\beta_{\lambda} [=] \text{ m}^{-1}$ es el coeficiente de extinción espectral del sistema reactante, definido en la Sección 4.3.1.

Esta profundidad es determinante en la forma de la distribución de la Velocidad Volumétrica Local de Absorción de Fotones, VVLAf (ver Fig. 4.12 y 4.13). Por esta razón se estudia el efecto de diferentes volúmenes de carga en el reactor. Con el objetivo de estudiar la influencia que presenta la profundidad óptica, se efectuaron experimentos para una carga del RFHP de 60 litros, además de la ya descrita de 110 L, empleando dos diferentes concentraciones de catalizador de 0.030 y 0.100 g L^{-1} .

En la figura 3.14 se presentan una comparación de los resultados obtenidos de la decoloración del colorante AR69, para una carga de 60 y 110 L, empleando dos diferentes concentraciones de catalizador de 0.030 y 0.100 g L^{-1} . Para una carga de 60 L, los resultados muestran que al incrementar la concentración de catalizador, la velocidad de decoloración se ve incrementada también. Para esta carga, las profundidades ópticas, para las concentraciones de catalizador de 0.030 y 0.100 g L^{-1} , son de aproximadamente 24 y 80, respectivamente, mientras que para una carga de 110 L son de 45 y 150.

En la Fig. 3.14, se observa que para una concentración de catalizador de 0.030 g L^{-1} , durante las 2 primeras horas de reacción, los perfiles de decoloración para una carga de 60 y 110 L prácticamente se traslapan. Cabe señalar que cuando el sistema tiene una carga de 60 L y una concentración de catalizador de 0.030 g L^{-1} , la velocidad de decoloración se

incrementa en las últimas 3 horas de reacción. Ésto se puede atribuir a que los niveles de irradiancia solar, para ambas cargas, fueron diferentes, afectando con esto la velocidad de decoloración. Por otra parte, para una concentración de catalizador de 0.100 g L^{-1} , durante las 5 horas de reacción, los perfiles, para una carga de 60 y 110 L, se traslapan.

Los resultados experimentales de los perfiles de decoloración en función del tiempo, demuestran que la carga del reactor no influye en la velocidad de decoloración. Sin embargo, en el proceso de decoloración es importante considerar el flujo de fotones disponible para efectuar la activación del catalizador. La profundidad óptica empleando una carga de RFHP de 60 L, disminuyó considerablemente. Por lo anterior, antes de analizar si existe o no influencia, se debe analizar los flujos radiativos para ambos casos de carga de reactor, 60 y 110 L. Esto se realizará en el Capítulo 5 en la sección 5.2.2.

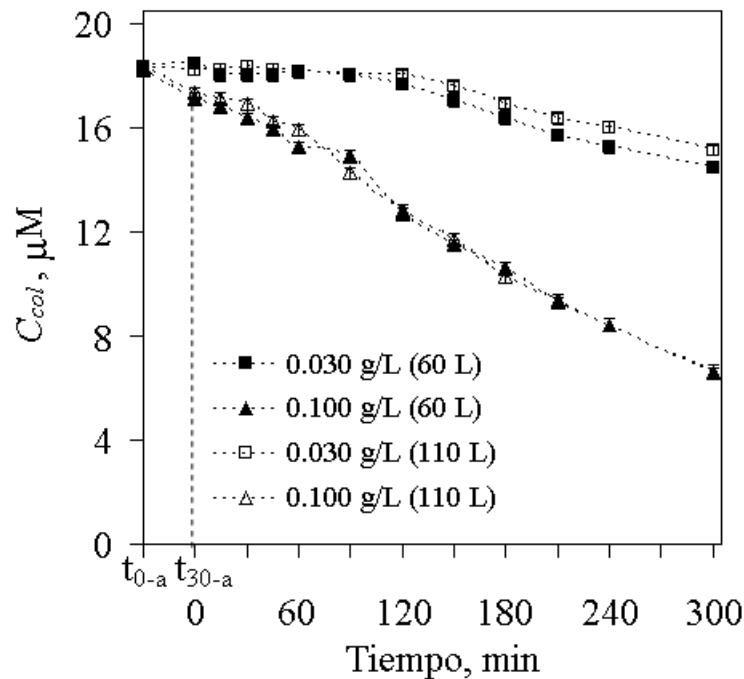


Fig. 3.14: Comparación de los perfiles de decoloración del colorante AR69 para una carga del RFHP de 60 y 110 L, empleando dos diferentes concentraciones de catalizador de 0.030 y 0.100 g L^{-1} .

El grado de mineralización de la degradación fotocatalítica del colorante AR69, empleando 0.030 y 0.100 g L^{-1} y una carga de 60 L, fue determinado. Los resultados indican que el valor final de COT es de 3.2 y 2.4 mg C L^{-1} , para las concentraciones de 0.030 y 0.100 g L^{-1} de TiO_2 , respectivamente. Por otra parte, para una carga de 110 L los valores de COT

para las concentraciones de catalizador de 0.030 y 0.100 g L⁻¹ son de 3.3 y 2.7 mg C L⁻¹. Los resultados demuestran que la carga del reactor no influye de manera importante en el proceso de mineralización, ya que los valores de COT son muy similares, para ambas concentraciones da catalizador.

Capítulo 4

Modelos

En este capítulo se describe detalladamente cada uno de los modelos teóricos aplicados en la modelación del RFHP. Para conocer la variación de la temperatura del sistema reactante en función del tiempo para cada experimento se emplea un modelo de capacitancia térmica concentrada, el cuál toma en cuenta la energía absorbida por el sistema reactante y las pérdidas de energía por los fenómenos de conducción, convección y radiación. Para la transferencia de radiación en un medio participativo (sistema reactante), la Ecuación de Transferencia Radiativa (ETR) se resuelve mediante el método de Aproximación P1. La solución a la ETR permite determinar la distribución de radiación en el espacio de reacción. Finalmente, se explica el modelo cinético empleado para la degradación fotocatalítica del colorante AR69.

4.1. Modelación

La modelación de un reactor radica en obtener expresiones matemáticas que permitan, operando en el modo simulación o diseño, para un sistema dado y un conjunto de variables operativas conocidas, describir el comportamiento del reactor vía perfil de variables dependientes del modelo ante cambios de variables independientes [15, 94]. Las expresiones matemáticas se obtienen del estudio de los efectos de transferencia de materia, energía y momentum que ocurren dentro y en las fronteras del sistema reactante. Para lo anterior, se consideran un elemento de volumen del espacio de reacción y se aplican balances de materia, energía térmica y momentum. En un reactor fotocatalítico está presente un campo radiativo, lo que hace la diferencia con un reactor térmico. Este campo no es uniforme en el espacio de reacción debido a la presencia de especies capaces de absorber o dispersar radiación, así como a las propiedades físicas y características geométricas entre el sistema fuente de iluminación-reactor [78]. Por lo tanto, para un reactor fotocatalítico se añade el balance de energía radiativa a los anteriores. Como resultado de aplicar dichos balances se genera un sistema de ecuaciones diferenciales parciales, las cuáles se resuelven bajo condiciones iniciales y de frontera. Las expresiones matemáticas proporcionan la variación de la distribución de temperatura, presión, velocidad del fluido, concentración de cada especie del sistema reactante y campo de radiación.

Para los reactores fotocatalíticos, el balance de materia de cada especie y el balance de energía radiativa están acoplados como una consecuencia de la absorción de radiación por el medio reactante. Los procesos fotocatalíticos se llevan a cabo a temperatura cercana a la del ambiente, por lo que los efectos térmicos de la energía foto-química útil no influyen en la cinética de reacción. Por esta razón, el balance de energía radiativa no se acopla al balance de energía térmica. Sin embargo, para determinar la variación de la temperatura del sistema reactante, el balance de energía térmica y de energía radiativa son acoplados, como consecuencia de la absorción de radiación por el sistema reactante. Por otra parte, los reactores fotocatalíticos se diseñan en forma tal que se tenga un buen mezclado, lo que permite que el balance de momentum sea desacoplado del balance de materia y de energía radiativa y térmica.

En las próximas secciones se describen detalladamente los modelos teóricos empleados para la modelación del reactor fotocatalítico híbrido de pruebas (RFHP).

4.2. Modelo térmico

En el proceso de degradación fotocatalítica es necesario foto-activar al catalizador con fotones de energía igual o mayor que su banda de energía prohibida (E_{bg}). Sin embargo, no sólo el catalizador absorbe radiación; sino también la solución contaminante modelo

por sus propiedades ópticas (coeficiente de absorción específico, κ_{λ}^*) y térmicas (capacidad calorífica, C_p). Al absorber radiación, el sistema reactante experimenta un incremento de temperatura y aunque este no es demasiado importante, es necesario evaluarlo para analizar los posibles efectos térmicos sobre el catalizador.

Cuando se emplea como fuente de iluminación luz artificial, el calentamiento es poco ya que la lámparas emiten principalmente en la región UV. Sin embargo, el uso de radiación solar implica un incremento de temperatura mayor, ya que el sistema absorbe radiación en la región UV-Vis. Dado a que el RFHP está diseñado para operar con ambas fuentes de iluminación, se efectuó un balance de energía térmica que permite evaluar la temperatura de operación del sistema reactante en el RFHP.

4.2.1. Descripción del modelo térmico

Para determinar el modelo térmico se realizó un balance de energía dentro y en las fronteras del RFHP. Considerando que la reacción fotocatalítica es endotérmica, ya que para que se efectúe la reacción es necesario que el catalizador sea irradiado con radiación UV, el término de generación es despreciable. Por lo que, el balance de energía está dado la Ec. (4.1). Este balance permite evaluar la cantidad de energía acumulada en el sistema de interés por la diferencia de energía de entrada y salida.

$$E_{acumulada} = E_{entrada} - E_{salida}, \quad (4.1)$$

Para el balance de energía se consideró que las propiedades ópticas y térmicas del sistema reactante son uniformes debido al buen mezclado y que la reacción sólo se lleva a cabo debido a la foto-activación del catalizador y no por efectos térmicos. En particular, la energía de entrada al RFHP es aquella, proveniente de la radiación solar y de la luz artificial (lámparas), que es absorbida por el sistema reactante, mientras que la energía de salida es la energía que se disipa a través de las fronteras del RFHP, por los fenómenos de conducción, convección y radiación. Aquí no se toma en cuenta la absorción y dispersión por el catalizador, ya que estos fenómenos ocurren en la región UV del espectro, en la cual se produce un calentamiento mínimo. Mientras que el colorante AR69 absorbe en la región Visible del espectro, por lo que éste es el causante principal del incremento de temperatura del sistema reactante.

Como resultado del balance de energía térmica en el RFHP, Ec. (4.2), se obtiene el modelo térmico, el cual está en función de la cantidad de energía absorbida por el sistema reactante (Q_e) y la energía disipada a través de las fronteras del RFHP, debido a los fenómenos de conducción, convección y radiación. Esta energía disipada puede ser representada como

el producto de un coeficiente de transferencia de calor global, U_L , y la diferencia entre la temperatura del sistema reactante y del ambiente ($T - T_{amb}$).

$$mC_p \frac{dT}{dt} = Q_e + A_T U_L (T - T_{amb}), \quad (4.2)$$

donde m y C_p es la masa y la capacidad calorífica de la solución del colorante antraquinónico AR69, respectivamente. El área total de pérdidas, A_T se obtiene por la suma del área de las cuatro paredes A_P y del área de colección A_C del RFHP.

El modelo térmico (Ec. (4.2)) es conocido como el Modelo de Capacitancia Térmica Concentrada.

Para el cálculo de la cantidad de energía absorbida por el sistema, Q_e , se consideró un sistema ópticamente homogéneo, es decir sólo tiene lugar el fenómeno de absorción de energía radiativa por parte de las moléculas de colorante AR69. El coeficiente específico de absorción espectral del colorante antraquinónico AR69 ($\kappa_{col,\lambda}^*$) se calculó mediante mediciones de Espectrofotometría UV-Vis. Los valores de $\kappa_{col,\lambda}^*$ se muestran en la figura 4.1.

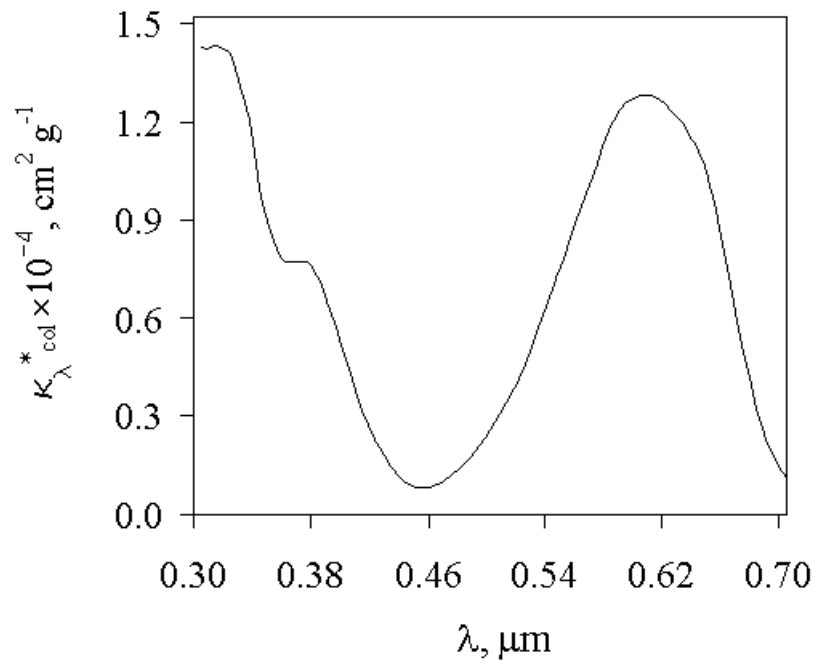


Fig. 4.1: Coeficiente específico de absorción del colorante antraquinónico AR69.

Para un sistema ópticamente homogéneo, la ecuación de transferencia radiativa (ver Sección 4.3, Ec. (4.11)) es escrita como

$$\hat{\mathbf{s}}\nabla I_\lambda(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{s}}) = -\kappa_{col,\lambda} I_\lambda(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{s}}), \quad (4.3)$$

donde: $I_\lambda(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{s}})$ es la intensidad del haz de radiación y $\kappa_{col,\lambda}$ es el coeficiente de absorción espectral del colorante [92].

Para la componente solar y artificial (lámpara), la Ec. (4.3) se aplica a coordenadas rectangulares y cilíndricas, respectivamente. En la Sección 4.3.3 se describen las consideraciones realizadas. Como resultado de la ecuación (4.3) se obtiene el modelo de Lambert Beer, que describe el decaimiento exponencial de la intensidad radiativa (I_o), por la absorción de radiación de las moléculas de colorante, respecto a la distancia ds , Ec. (4.4).

$$dI_b = -\tilde{\kappa}_{b,col} I_{b,o} ds, \quad (4.4)$$

donde $\tilde{\kappa}_{b,col}$ es el coeficiente de absorción promedio del colorante. El subíndice b se refiere a la componente directa. De igual manera, la ecuación (4.4) se escribe para la componente difusa (d) y para la lámpara (l).

Los coeficientes de absorción específicos promedio, para las componentes de la radiación solar (difusa, $\tilde{\kappa}_{d,col}$ y directa, $\tilde{\kappa}_{b,col}$) y para la lámpara UV ($\tilde{\kappa}_{l,col}$), fueron determinados. Estos promedios se hicieron respecto a un espectro solar estándar para una masa de aire de 1.5, reportado en la literatura (ver Fig. 4.2) [95], y el espectro de emisión de la lámpara, el cual se presentó en la Fig. 2.3. En la tabla 4.1 se muestran los valores de los coeficientes de absorción específicos promedio para las componentes de la radiación solar (difusa y directa) y para la lámpara UV, así como los valores de la transmitancia del vidrio, para la componente directa y difusa de la radiación solar y para la componente artificial.

La cantidad de energía absorbida será la sumatoria de la energía absorbida por el sistema para la fuente de iluminación solar (componente directa y difusa) y para las lámparas, Ec. (4.5).

$$Q_e = \tilde{\tau}_b \tilde{\kappa}_{b,col} \int_V I_b(z) dV + \tilde{\tau}_d \tilde{\kappa}_{d,col} \int_V I_d(z) dV + \tilde{\tau}_l \tilde{\kappa}_{l,col} \int_V I_l(s) dV, \quad (4.5)$$

donde $\tilde{\tau}_b$, $\tilde{\tau}_d$ y $\tilde{\tau}_l$ corresponden a la transmitancia promedio para la componente directa y difusa y para la lámpara, respectivamente.

En la tabla 4.1 se dan los valores de $\tilde{\tau}_b$, $\tilde{\tau}_d$ y $\tilde{\tau}_l$. Estos valores se calcularon en forma similar a los coeficientes de absorción promedios.

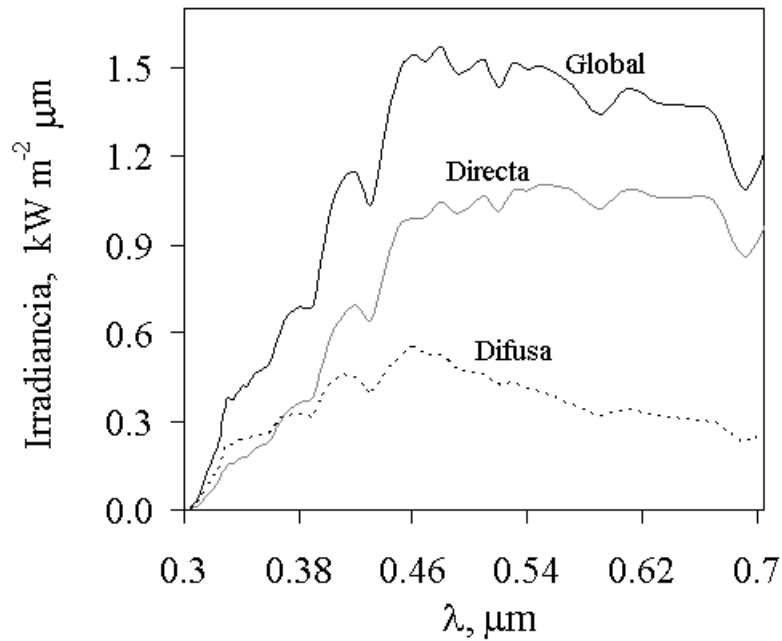


Fig. 4.2: Espectro solar estándar UV-Vis para una masa de aire de 1.5 [95].

Tabla 4.1: Valores de $\tilde{\kappa}_{col}^*$ y $\tilde{\tau}$, para la componente directa, difusa y lámpara.

	$\tilde{\kappa}_{col}^*, \times 10^3 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$	$\tilde{\tau}$
Directa (<i>b</i>)	5.7858	0.8775
Difusa (<i>d</i>)	5.3323	0.8489
Lámpara (<i>l</i>)	8.4433	0.8609

Por otra parte, el coeficiente de transferencia de calor global (U_L) se calculó mediante el Método de Resistencia Térmica, Ec. (4.6) [83], tomando en cuenta dos resistencias en paralelo: la transferencia de calor a través de las paredes y a través de la superficie superior.

$$U_L = \frac{A_P}{A_T} U_P + \frac{A_C}{A_T} U_C, \quad (4.6)$$

donde U_P y U_C son los coeficientes de transferencia de calor a través de las paredes y del área de exposición a la irradiación, respectivamente.

$$U_P = \frac{1}{R_{P,1} + R_{P,2} + R_{P,3}}, \quad (4.7)$$

$$U_C = \frac{1}{R_{C,1} + R_{C,2}}, \quad (4.8)$$

El coeficiente de transferencia de calor a través de las paredes, U_P está dado por la expresión (4.7). $R_{P,1}$ es la resistencia a la transferencia de calor de las paredes a los alrededores y para evaluarla se determinan los coeficientes de transferencia de calor por convección al viento (h_w) y por radiación del aluminio al ambiente ($h_{r,alu-amb}$). $R_{P,2}$ y $R_{P,3}$ corresponden a las resistencias a la transferencia de calor a través del aluminio y del acrílico, respectivamente. Para determinar los valores de las resistencias $R_{P,2}$ y $R_{P,3}$ se calculan los coeficientes de transferencia de calor por conducción a través de aluminio ($h_{c,alu}$) y del acrílico (h_{c-acr}), respectivamente ¹.

Por otra parte, la Ec. (4.8) permite evaluar el coeficiente de transferencia de calor a través de la superficie superior, U_C . $R_{C,1}$ es la resistencia a la transferencia de calor de la superficie exterior a los alrededores y para evaluarla se determinan los coeficientes de transferencia de calor por convección al viento (h_w) y por radiación de la placa de vidrio al ambiente ($h_{r,vid-amb}$). $R_{C,2}$ es la resistencia a la transferencia de calor entre el fluido y la placa de vidrio, para evaluarla se requieren los coeficientes de transferencia de calor por convección del fluido a la placa ($h_{c,f-vid}$) y por radiación del fluido a la placa ($h_{r,f-vid}$).

Para determinar los coeficientes de transferencia de calor por los mecanismos de conducción, convección y radiación, se emplearon relaciones empíricas reportadas por Duffie y Beckman [83].

4.2.2. Solución del modelo térmico

Considerando el modelo de capacitancia térmica concentrada (Ec. (4.2)) y definiendo los parámetros $T_{max} = T_{amb} + \frac{Q_e}{A_T U_L}$ [K] y $\tau_t = \frac{m C_p}{A_T U_L}$ [s], resulta:

$$\tau_t \frac{dT}{dt} + T = T_{max}, \quad (4.9)$$

T_{max} se refiere a la temperatura de operación máxima que alcanzará el sistema reaccionante y τ_t es una constante de tiempo, la cuál indica el tiempo necesario para que el sistema reaccionante alcance el equilibrio térmico.

¹Los coeficientes de transferencia de calor por conducción a través del aluminio y del acrílico están dados por la razón de la conductividad térmica y el espesor, del material correspondiente, $h_{c,alu} = \frac{k_{alum}}{\delta_{alum}}$ y $h_{c-acr} = \frac{k_{acr}}{\delta_{acr}}$.

La condición inicial para la solución de la ecuación diferencial (4.9) es para un $t = 0$ s, la temperatura del sistema reactante es el valor inicial, $T = T_0$. Con esto se llega a

$$T = T_{max} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_t}\right) \right] - T_0 \left[\exp\left(-\frac{t}{\tau_t}\right) \right], \quad (4.10)$$

La solución al modelo térmico, Ec. (4.10), pretende aproximar la evolución de la temperatura de operación del sistema reactante en función del tiempo.

4.2.3. Resultados del modelo térmico

En esta sección se muestran los resultados obtenidos de simulaciones del modelo térmico. El coeficiente de transferencia de calor global, U_L , se determinó empleando la metodología descrita en la Sección 4.2.1. Para lo anterior, se consideró: las temperaturas del ambiente (T_{amb}) de 296.15 K y la inicial del sistema reactante (T_0) de 298.15 K y las propiedades físico-químicas y ópticas de los materiales y de los fluidos (aire y sistema reactante). El valor de U_L es de $5.6834 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$.

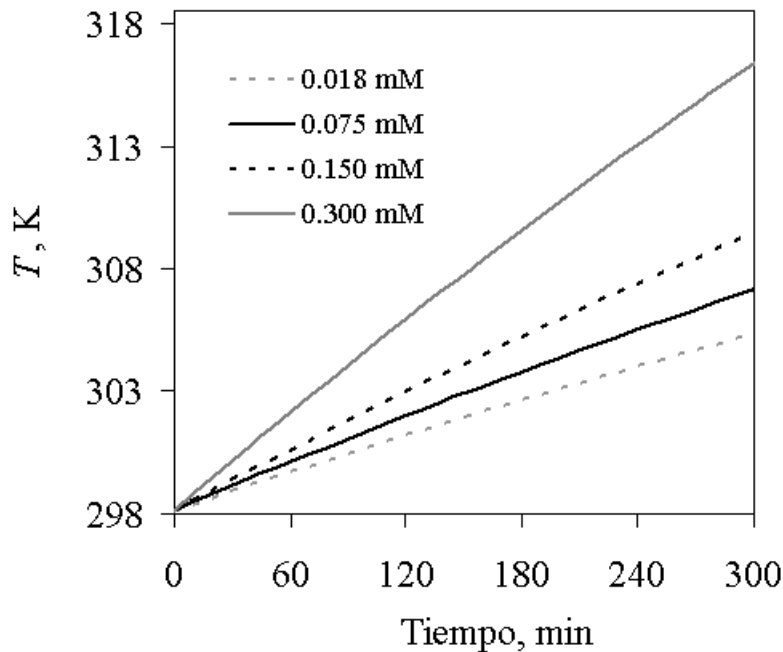


Fig. 4.3: Perfiles temporales de temperatura del sistema reactante durante 5 horas de reacción, empleando diferentes concentraciones de colorante AR69.

En la figura 4.3 se muestra los perfiles temporales de temperatura del sistema reactante, para las concentraciones de colorante AR69 de 0.018, 0.075, 0.150 y 0.300 mM. Es posible observar, que los perfiles presentan un comportamiento muy similar, y al incrementar la concentración de colorante AR69 la pendiente es más pronunciada. En particular, para una concentración de colorante de 0.018 mM, después de 5 horas de exposición a la radiación solar y a las lámparas, el incremento de temperatura es de aproximadamente 7 K.

La temperatura máxima que alcanza el sistema reactante (T_{max}) es influenciada por la concentración del colorante, ya que al estar presentes más moléculas de colorante, la cantidad de energía absorbida por el sistema es mayor. Por otro lado, la constante de tiempo del sistema reactante, τ_t , no se ve afectada, permanece en el valor de 21.72 h. La temperatura máxima que alcanza el sistema reactante para las concentraciones de colorante de 0.018, 0.075, 0.150 y 0.300 mM, es de 333.18, 342.05, 353.13 y 386.83 K, respectivamente.

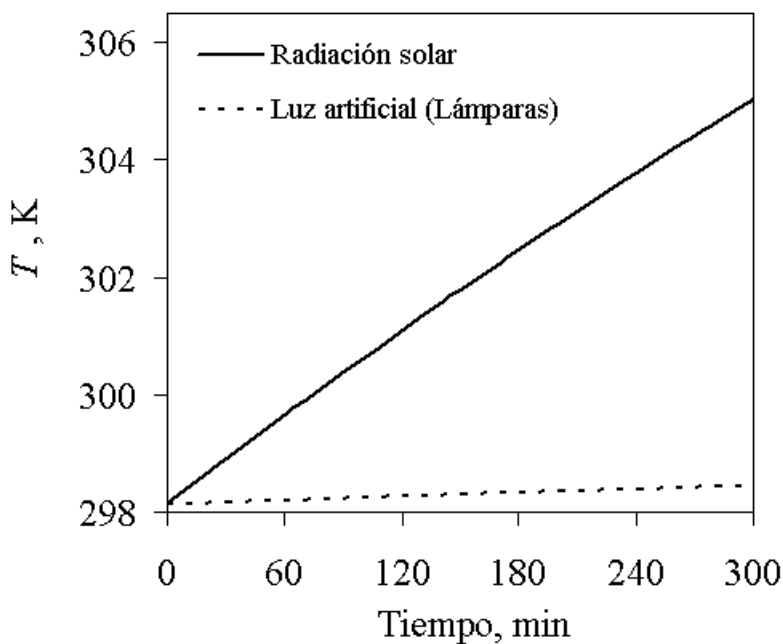


Fig. 4.4: Perfiles temporales de temperatura para el sistema reactante durante 5 horas de reacción empleando las fuentes de iluminación por separado.

En la figura 4.4 se muestra los perfiles temporales de temperatura del sistema reactante, para una concentración de colorante de 0.018 mM y usando las fuentes de iluminación por separado. Cuando se emplean por separado las fuentes de iluminación, la constante de tiempo del sistema reactante ($\tau_t = 21.72$ h) no se ve influenciado por la fuente, sólo la temperatura máxima del sistema. Como se puede observar, en la figura 4.4, el incremento

de temperatura del sistema reactante es originado principalmente por la radiación solar, ésto debido a que el espectro solar cubre todo el rango de absorción de las moléculas de colorante (ver Figs. 4.2 y 4.1), incrementándose la temperatura del sistema por la absorción de radiación. La T_{max} alcanzada cuando sólo se emplea radiación solar es de 331.64 K.

Por otra parte, el espectro de emisión de las lámparas es en la región UV cercano, cubriendo sólo la absorción de los grupos aromáticos de la molécula de colorante (ver Figs. 4.2 y 4.1). Por lo que, cuando se emplea luz artificial, la temperatura del sistema reactante se mantiene prácticamente constante, alcanzando una T_{max} de 299.68 K.

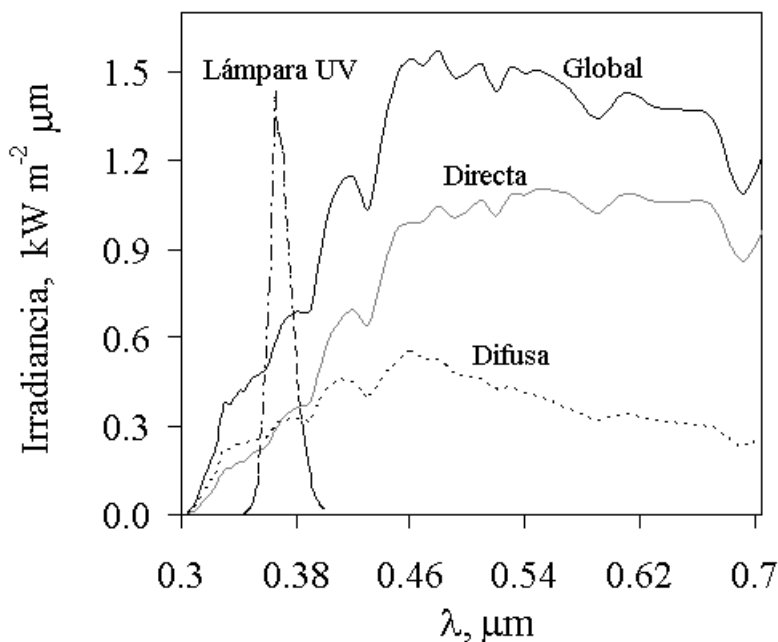


Fig. 4.5: Espectro solar estándar UV-Vis para una masa de aire de 1.5 [95] y espectro de emisión de la lámpara UV.

Es importante resaltar que el espectro de emisión de la lámpara es diferente al espectro de radiación solar. En la Fig. 4.5, se observa la comparación del espectro solar para una masa de aire de 1.5 [95] y el espectro de emisión de la lámpara, como se muestra la lámpara sólo emite en la región UV cercano, mientras que el espectro solar cubre toda la región UV Cercano-Vis.

4.3. Modelo radiativo

En el modelado de los fotorreactores, uno de los aspectos más importantes, es la evaluación de la distribución del campo radiativo. Sin embargo, la distribución de la energía radiativa no es uniforme en el espacio de reacción, por lo que la evaluación de ésta resulta compleja. La uniformidades se deben a la presencia de especies químicas, las cuales poseen propiedades ópticas que atenúan a la radiación [78]. El problema de transferencia radiativa se hace aún más complejo por el incremento significativo de reacciones fotocatalizadas por sólidos, adicionando efectos importantes de dispersión de radiación relacionados a heterogeneidades [82].

Los modelos de los fotorreactores empleando la teoría rigurosa de transferencia de radiación fueron desarrollados por primera vez en la década de los años 70. Irazoqui *et al.* (1976) [96] propusieron un camino sistemático para el problema de transferencia radiativa en fotorreactores. Por su parte, Stramigioli *et al.* (1978) [97] y Spadoni *et al.* (1978) [98] publicaron un estudio sobre reactores heterogéneos. A pesar de la existencia de éstas propuestas teóricas, las contribuciones en el área de transferencia de radiación eran escasas. Alfano *et al.* (1986-a) y (1986-b) [78, 82] publicaron un trabajo, de carácter crítico y comprensivo, en el cual se describen los diferentes modelos propuestos para la transferencia de radiación en sistemas reactantes homogéneos y heterogéneos. Hasta la fecha, en el modelado de los reactores fotocatalíticos, existe la necesidad de una mejor comprensión del problema para el desarrollo de una investigación más exhaustiva, ya que el empleo de sistemas heterogéneos cada vez se incrementa.

Para la evaluación de la distribución del campo de radiación en el espacio de los fotorreactores, es fundamental estudiar a detalle el balance de energía radiativa, el cuál se describe por la Ecuación de Transferencia Radiativa (ETR).

4.3.1. Ecuación de Transferencia Radiativa

Para la derivación de la ETR se considera un haz de radiación de intensidad I_λ en un volumen de control alrededor de un punto \mathbf{r} , propagándose en un medio absorbente, emisor y dispersor. El medio se caracteriza por un coeficiente de absorción espectral κ_λ y un coeficiente de dispersión espectral σ_λ , en una dirección dada $\hat{\mathbf{s}}$ (ver Fig. 4.6) [92].

El haz de radiación será atenuado debido los fenómenos de absorción y dispersión de radiación por la materia contenida en el medio [91 – 93, 99]. Esta atenuación es caracterizada por el coeficiente de extinción espectral del medio β_λ , el cuál es el resultado de la suma de κ_λ y σ_λ . Por otra parte, la intensidad del haz es incrementada debido a la emisión de radiación por la materia y a una fracción de radiación, proveniente de otras direcciones $\hat{\mathbf{s}}'$,

que se dispersa en la dirección de interés \hat{s} . La probabilidad de dispersión entre dos direcciones dadas \hat{s}' y \hat{s} es dada por la función de fase $\Phi_\lambda(\hat{s}', \hat{s})$. Haciendo un balance de estos fenómenos en un volumen de control se puede llegar a la Ec. (4.11) [92, 99].

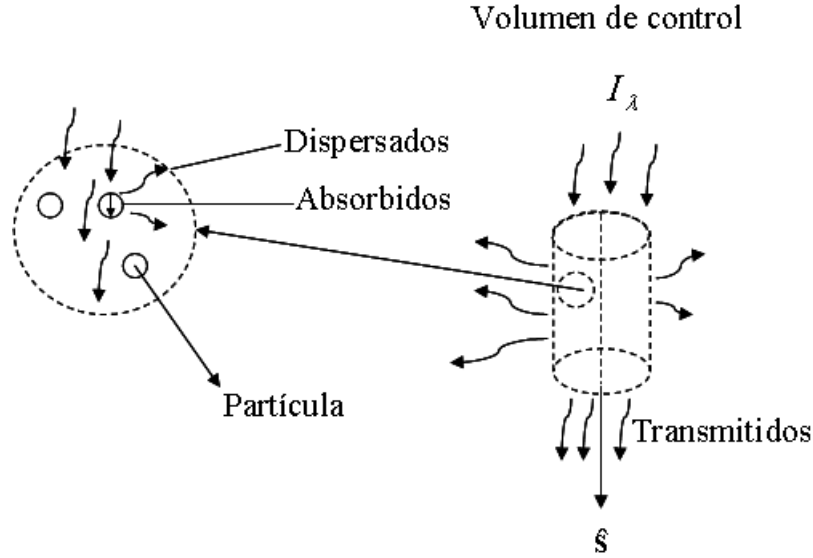


Fig. 4.6: Propagación de radiación en un medio participativo.

$$\hat{s} \nabla I_\lambda(\mathbf{r}, \hat{s}) = \kappa_\lambda I_{b\lambda}(\mathbf{r}) - \beta_\lambda I_\lambda(\mathbf{r}, \hat{s}) + \frac{\sigma_\lambda}{4\pi} \int_{4\pi} \Phi_\lambda(\hat{s}', \hat{s}) I_\lambda(\mathbf{r}, \hat{s}') d\Omega', \quad (4.11)$$

En los procesos fotocatalíticos, debido a las temperaturas a las que ocurren, el término de emisión de radiación es despreciable comparado con los demás, por lo que la ecuación (4.11) resulta

$$\hat{s} \nabla I_\lambda(\mathbf{r}, \hat{s}) = -\beta_\lambda I_\lambda(\mathbf{r}, \hat{s}) + \frac{\sigma_\lambda}{4\pi} \int_{4\pi} \Phi_\lambda(\hat{s}', \hat{s}) I_\lambda(\mathbf{r}, \hat{s}') d\Omega', \quad (4.12)$$

La ETR, Ec. (4.12), es una ecuación integro-diferencial con 5 variables independientes, tres para las coordenadas espaciales y dos angulares para la dirección de propagación. Por su naturaleza, la ETR resulta complicada de resolver.

La ETR ha sido resuelta usando métodos numéricos, como el Método de Ordenadas Discretas (MOD) [4, 14, 30, 100] y simulaciones Monte Carlo (MC) [25, 36, 101]. Sin embargo, ambas metodologías requieren de grandes cantidades de cálculos computacionales y no

proveen fórmulas analíticas. Por esta razón, desde el punto de vista práctico, es conveniente contar con métodos simplificados que permitan obtener soluciones analíticas. Entre los métodos analíticos aproximados que existen para solucionar la ETR, se ubican a los modelos de 2 y 6 flujos [102, 103], o el Método de Aproximación P1, los cuales permiten obtener soluciones analíticas a los problemas y considerar el efecto de dispersión múltiple. El Método de Aproximación P1 se puede aplicar a diferentes geometrías. Esta aproximación ha sido empleada en el modelado de diversos prototipos de reactores fotocatalíticos [69, 101, 104, 105] y será usada en el presente trabajo.

4.3.2. Descripción del modelo radiativo

Para determinar la distribución del campo de radiación dentro del RFHP, se resolvió la ecuación de transferencia radiativa considerando un medio reactante participativo absorbente y dispersor, mediante el método de Aproximación P1 (ver Apéndice A).

El método de la Aproximación P1 simplifica el término integral de la ETR suponiendo que la intensidad de la radiación es casi isotrópica. La expresión resultante es la Ecuación de Difusión de Radiación:

$$\nabla^2 G_\lambda(\mathbf{r}) = k_{d,\lambda}^2 G_\lambda(\mathbf{r}), \quad (4.13)$$

donde $G_\lambda(\mathbf{r})$ se refiere a la radiación incidente, la cual es la intensidad en un punto \mathbf{r} integrada sobre todas las direcciones, Ec. (4.14), y $k_{d,\lambda}$ es el coeficiente de difusión espectral, Ec. (4.15).

$$G_\lambda(\mathbf{r}) = \int_{4\pi} I_\lambda(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{s}}) d\Omega, \quad (4.14)$$

$$k_{d,\lambda} = \sqrt{3\kappa_{T,\lambda}\beta_\lambda(1 - \omega_\lambda g_\lambda)}, \quad (4.15)$$

$\kappa_{T,\lambda}$ es el coeficiente de absorción total (Ec. 4.15), éste permite cuantificar la radiación absorbida por parte de las especies i que participan en el proceso, Ec. 4.16 [106, 15].

$$\kappa_{T,\lambda} = \sum_{i=1}^i \kappa_{i,\lambda}^* C_i, \quad (4.16)$$

En la ecuación (4.15) aparece el albedo de dispersión (ω_λ) y el parámetro de asimetría (g_λ). El albedo (ω_λ) es la fracción de fotones dispersados respecto a la capacidad de atenuar los

fotones, Ec. (4.17). Por su parte g_λ caracteriza la forma de la función de fase, Ec. (4.18); valores positivos ($0 < g_\lambda \leq 1$) indican predominio de la dispersión hacia-adelante, mientras que para valores negativos ($-1 \leq g_\lambda < 0$) predomina la dispersión hacia-atrás.

$$\omega_\lambda = \frac{\sigma_\lambda}{\beta_\lambda}, \quad (4.17)$$

$$g_\lambda = \frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} \Phi_\lambda(\hat{\mathbf{s}}' \cdot \hat{\mathbf{s}})(\hat{\mathbf{s}}' \cdot \hat{\mathbf{s}}) d\Omega', \quad (4.18)$$

La ecuación (4.13) es una ecuación diferencial parcial lineal de segundo orden, la cuál requiere para su solución una condición de frontera en toda la superficie que limita el espacio de solución. La condición de frontera de Marshak es una condición aproximada pero físicamente plausible que se usa comúnmente con la Aproximación P1. Representa la continuidad de flujo radiativo. La Ec. (4.19) es una condición de tercer tipo aplicada a fronteras semitransparente, su deducción se explica detalladamente en Apéndice B.

$$(1 - \rho_{1,\lambda})G_\lambda(\mathbf{r}) - \left(\frac{2(1 + 3\rho_{2,\lambda})}{3\beta_\lambda(1 - \omega_\lambda g_\lambda)} \right) \hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla G_\lambda(\mathbf{r}) = 4q_{ent,\lambda}, \quad (4.19)$$

donde $\hat{\mathbf{n}}$ es el vector unitario normal a la frontera, $q_{ent,\lambda}$ es el flujo radiativo de entrada y $\rho_{i,\lambda}$ es el i -ésimo momento de la función de reflectancia de la superficie (Ec. (4.20)).

$$\rho_{i,\lambda} = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \rho_\lambda(\cos \theta) \cos^i \theta \sin \theta d\theta, \quad (4.20)$$

La solución de la ecuación (4.13) permite obtener la distribución del campo de radiación en el espacio de reacción para el RFHP. Las dos fuentes de iluminación que generan el campo radiativo fueron analizadas por separado.

4.3.3. Solución del modelo radiativo

Para el sistema heterogéneo reactante, compuestos por moléculas del colorante AR69 disueltas en el agua y partículas de catalizador TiO_2 dispersas en el sistema, el coeficiente de absorción total está dado por la Ec. (4.21).

$$\kappa_{T,\lambda} = C_{col} \kappa_{col,\lambda}^* + C_{cat} \kappa_{cat,\lambda}^*, \quad (4.21)$$

El RFHP tiene una geometría rectangular y éste se expone a la irradiancia solar UV por la parte superior (ver. Fig. 2.2). Por lo que, para la componente solar, la Ec (4.13) se resuelve para sistema de coordenadas rectangulares Ec. (4.22).

$$\frac{\partial^2 G_\lambda}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 G_\lambda}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 G_\lambda}{\partial z^2} = k_{d,\lambda}^2 G_\lambda, \quad (4.22)$$

La irradiancia solar es uniforme en la parte superior del reactor y las propiedades radiativas de la placa de vidrio muestran una dependencia direccional sólo con el ángulo cenital (θ). Se considera que la radiación incidente muestra sólo dependencia en la coordenada y . Ignorando la dependencia en x y z , ya que es mucho más débil que en y y por simplicidad. Además, se procuró que la incidencia fuera casi vertical. Por lo anterior, la ecuación (4.22) se reduce a una ecuación diferencial ordinaria lineal homogénea de segundo orden, Ec. (4.23), cuya solución está dada por la ecuación (4.24).

$$\frac{d^2 G_\lambda}{dy^2} = k_{d,\lambda}^2 G_\lambda, \quad (4.23)$$

$$G_\lambda(y) = C_1 \exp(-k_{d,\lambda}y) + C_2 \exp(k_{d,\lambda}y), \quad (4.24)$$

Para la componente de luz artificial, la radiación es emitida por las lámparas (ver Fig. 2.5), para lo cual la ecuación (4.13) se resuelve para un sistema de coordenadas cilíndricas, Ec. (4.25).

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial G_\lambda}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 G_\lambda}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 G_\lambda}{\partial z^2} = k_{d,\lambda}^2 G_\lambda, \quad (4.25)$$

Las lámparas tienen simetría cilíndrica, por lo que existe independencia en θ y que es lo suficientemente larga para que los efectos de sus extremos sean despreciados, se puede considerar que no existe dependencia con respecto al eje z . Por lo tanto, sólo se considera dependencia en la coordenada radial y la ecuación (4.25) se reduce a la ecuación (4.26), la cuál tiene la forma de la Ecuación Modificada de Bessel. La solución está dada en la ecuación (4.27).

$$\frac{d^2 G_\lambda}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dG_\lambda}{dr} - k_{d,\lambda}^2 G_\lambda = 0, \quad (4.26)$$

$$G_\lambda(r) = C_3 I_0(k_{d,\lambda}r) + C_4 K_0(k_{d,\lambda}r) \quad (4.27)$$

donde I_0 y K_0 son la Funciones de Bessel Modificadas de orden cero de primer y segundo tipo, respectivamente [107]. La primera de éstas funciones no tiene significado físico en el presente caso, ya que predice un incremento de radiación con la distancia de la lámpara, por lo que no puede estar presente en la solución. Por lo tanto $C_3 \equiv 0$

Sustituyendo las soluciones, Ec. (4.24) y Ec. (4.27) en la condición de frontera de Marshak (Ec. (4.19))se puede obtener el valor de cada coeficiente.

$$C_1 = \frac{4q_{ent-sol,\lambda} - C_2(A_\lambda - k_{d,\lambda}B_\lambda)}{(A_\lambda + k_{d,\lambda}B_\lambda)}, \quad (4.28)$$

$$C_2 = \frac{4q_{ent-sol,\lambda}(A_\lambda - k_{d,\lambda}B_\lambda)}{(A_\lambda + k_{d,\lambda}B_\lambda)^2 \exp(2k_{d,\lambda}L) - (A_\lambda - k_{d,\lambda}B_\lambda)^2}, \quad (4.29)$$

$$C_4 = \frac{4q_{ent-lamp,\lambda}}{A_\lambda K_0(k_{d,\lambda}R) + k_{d,\lambda}B_\lambda K_1(k_{d,\lambda}R)}, \quad (4.30)$$

donde:

$$A_\lambda = (1 - 2\rho_{1,\lambda}),$$

$$B_\lambda = \frac{2(1 + 3\rho_{2,\lambda})}{3\beta_\lambda(1 - \omega_\lambda g_\lambda)},$$

Para la componente de luz artificial (lámparas), el flujo de radiación entrante, $q_{ent-lamp,\lambda}$, está dado por el producto de dos veces el primer momento de la función de transmitancia de la superficie de vidrio-pyrex y la irradiación espectral de cada lámpara, $q_{\lambda,0}$ (ver Fig. 2.3), Ec. (4.31).

$$q_{ent-lamp,\lambda} = 2q_{0,\lambda}\tau_{1,\lambda}, \quad (4.31)$$

Para la componente solar, el flujo de radiación entrante, $q_{ent-solar,\lambda}$, se obtiene por la siguiente expresión

$$q_{ent-solar,\lambda} = 2q_0\tau_{1,\lambda}f_\lambda, \quad (4.32)$$

donde q_0 es la irradiancia solar UV, medida por el sensor UV, $\tau_{1,\lambda}$ es el primer momento de la función de transmitancia de la superficie (Ec. (4.33)), y f_λ es una función normalizada

del espectro solar estándar para una masa de aire de 1.5 sobre el rango UV (Ec. (4.34)) [95].

$$\tau_{1,\lambda} = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \tau_{\lambda}(\cos \theta) \cos \theta \sin \theta d\theta, \quad (4.33)$$

$$f_{\lambda} = \frac{q_{\lambda,sol}(\lambda)}{\int_{0,3m}^{0,4\mu m} q_{\lambda,sol}(\lambda) d\lambda}, \quad (4.34)$$

donde $q_{\lambda,sol}$ es el flujo radiativo espectral solar UV, $W m^{-2} \mu m^{-1}$ (ver. Fig. 4.2).

La suma de las ecuaciones (4.24) y seis expresiones del tipo (4.27), cada una centrada en cada lámpara, permite obtener la cantidad de radiación que incide en cada punto del espacio de reacción, $G_{\lambda}(\mathbf{r})$ ($W m^{-2} \mu m^{-1}$).

4.3.4. Propiedades ópticas

Los momentos de las funciones de reflectancia $\rho_{1,\lambda}$ y $\rho_{2,\lambda}$ (Ec. (4.20)) y transmitancia $\tau_{1,\lambda}$ (Ec. (4.33)), para las superficies de vidrio común y pyrex fueron determinadas. Para esto, se consideró una superficie transparente (lámina de vidrio) rodeada por dos materiales dieléctricos, agua y aire, con índices de refracción n_{agua} y n_{aire} . La energía de los fotones incidentes depende de: reflexiones hacia atrás, absorción por la superficie y transmisión a través de la superficie [83, 92]. De la literatura se tomaron los valores de los índices de refracción de las superfie en cuestión [108, 109] y del medio [110]. Mientras que, la transmitancia espectral de la superficie se midió empleando espectroscopia UV-Vis-IR (Shimadzu mod. UV-3101 PC). En la figura 2.1 se muestran los valores de transmitancia medidos para cada supeficie.

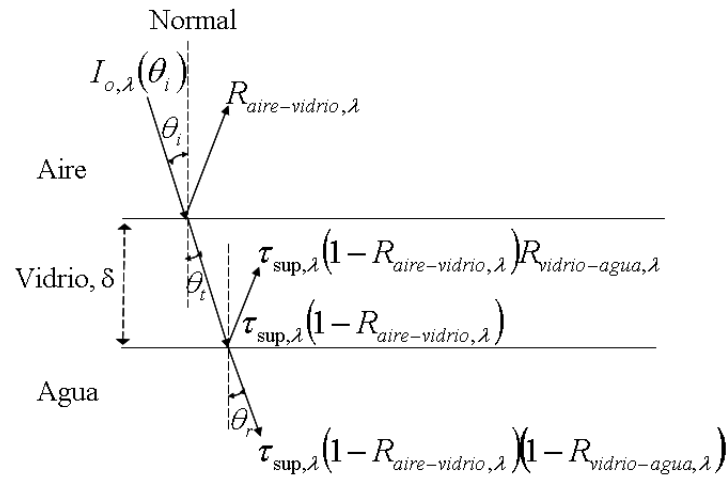


Fig. 4.7: Esquema de reflexiones múltiples en el sistema de aire-vidrio-agua.

En la Fig. 4.7 se ilustran los fenómenos ópticos que ocurren en el sistema, como reflexiones múltiples, absorción y transmisión de radiación. La superficie semi-transparente es una placa de un material, como vidrio, de espesor δ , y los dos materiales dieléctricos son aire y agua. Un haz de radiación de intensidad $I_{o,\lambda}(\theta_i)$ incide sobre la placa de vidrio, una parte de la energía del haz se refleja al medio (aire), $I_{o,\lambda}(\theta_i) R_{vidrio-aire,\lambda}$, y otra parte se transmite a través de la placa de vidrio a el agua, $I_{o,\lambda}(\theta_i) \tau_{sup,\lambda} (1 - R_{aire-vidrio,\lambda}) (1 - R_{vidrio-agua,\lambda})$. Al atravesar la placa de vidrio ocurren otras reflexiones, como se puede observar en la Fig. 4.7. El mecanismo de reflexiones múltiples se muestra en la Fig. 4.7.

A continuación se explica el procedimiento empleado para la determinación del i -ésimo momento de las funciones de reflectancia y transmitancia de la superficie. A incidencia normal se determina el valor del coeficiente de absorción de la superficie ($\kappa_{sup,\lambda}$), para cada valor de longitud de onda, empleando las relaciones de Fresnel en cada interfase y con los valores de transmitancia medidos experimentalmente. Una vez que se conoce $\kappa_{sup,\lambda}$, mediante la ley de Snell se determinan los ángulos de refracción en cada interfase y con ello el coeficiente de transmisión de la superficie ($\tau_{sup,\lambda}$). Posteriormente, con las relaciones de Fresnel se evalúan las reflexiones en cada interfase, para cada valor de θ ($0-90^\circ$) y para cada valor de longitud de onda. Con estos valores y con $\tau_{sup,\lambda}$ y empleando las expresiones para las reflexiones múltiples tomadas de Duffie y Beckman (1991) [83], se calculan los valores de reflectancia y transmitancia de la superficie, $\rho_\lambda(\cos \theta)$ y $\tau_\lambda(\cos \theta)$, respectivamente. Finalmente, se evalúan los momentos de las funciones de reflectancia ($\rho_{1,\lambda}$ y $\rho_{2,\lambda}$) y transmitancia ($\tau_{1,\lambda}$) para la superficie. Para integrar respecto al ángulo de incidencia θ se emplea un método numérico de integración. Este procedimiento es el mismo para evaluar los momentos de las funciones de reflectancia y transmitancia de cada superficie.

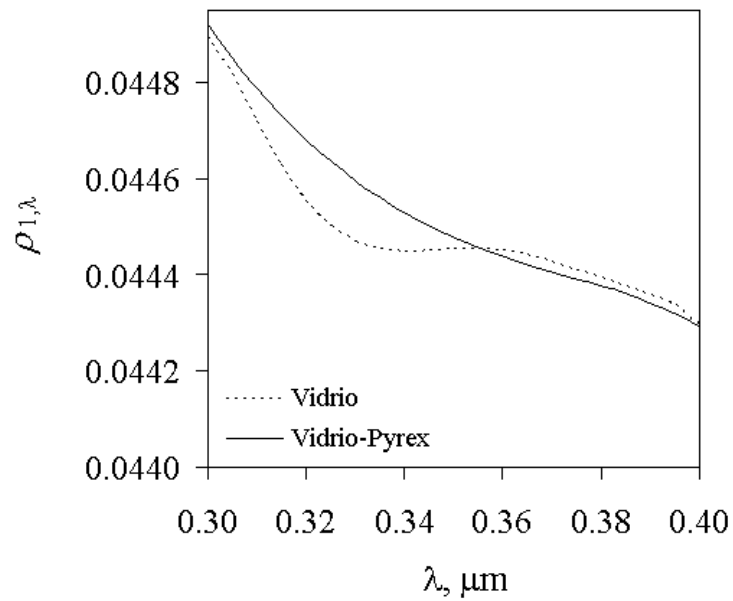


Fig. 4.8: Primer momento de la función de reflectancia, $\rho_{1,\lambda}$, en función de la longitud de onda, para el vidrio común y pyrex.

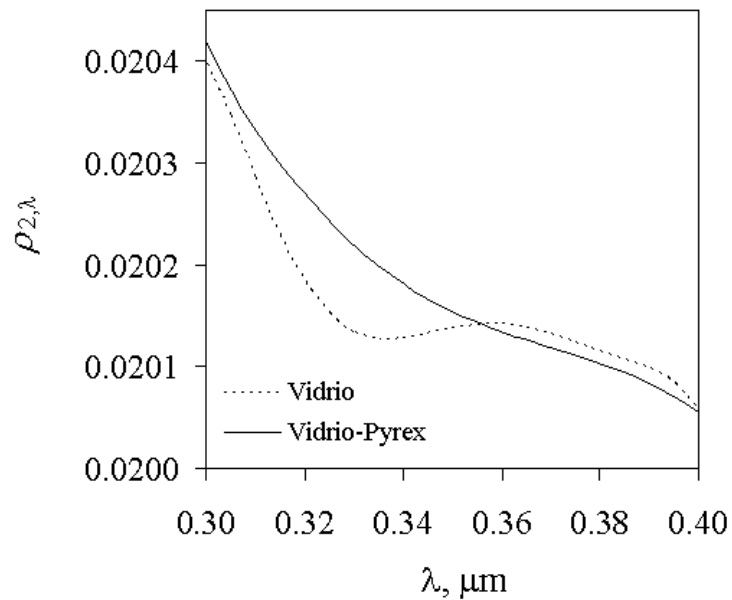


Fig. 4.9: Segundo momento de la función de reflectancia, $\rho_{2,\lambda}$, en función de la longitud de onda, para el vidrio común y pyrex.

En las figuras 4.8 y 4.9 se muestran las funciones de reflectancia de la superficie ($\rho_{1,\lambda}$ y $\rho_{2,\lambda}$) en función de la longitud de onda (λ), respectivamente, para las distintas superficies. Mientras que en la figura 4.10 se muestra la función de transmitancia de la superficie ($\tau_{1,\lambda}$) en función de λ , para las distintas superficies.

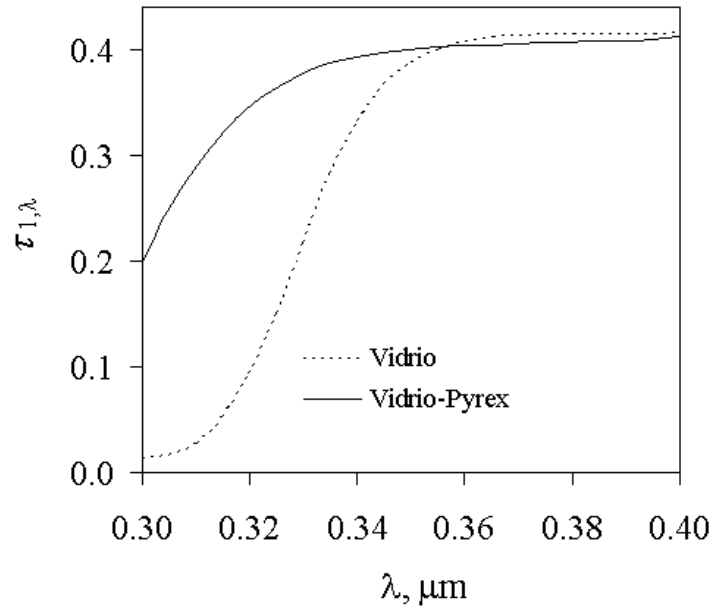


Fig. 4.10: Primer momento de la función de transmitancia, $\tau_{1,\lambda}$, para las distintas superficies (vidrio común y pyrex).

Las soluciones Ecs. (4.24) y (4.27), como se observa, están en función no sólo de las propiedades de los materiales de construcción del reactor, sino también de las propiedades ópticas del catalizador TiO_2 y del colorante AR69. En la literatura se han reportado las propiedades ópticas de diferentes muestras comerciales del catalizador TiO_2 , entre éstas Degussa P25 [8, 111]. Los valores de los coeficientes específicos de absorción, dispersión y extinción espectrales del TiO_2 Degussa P25, así como el parámetro de asimetría se tomaron de Satuf *et al.* (2005) [111] (ver Fig. 4.11). El valor del coeficiente específico de absorción del colorante antraquinónico se muestra en la Fig. 4.1.

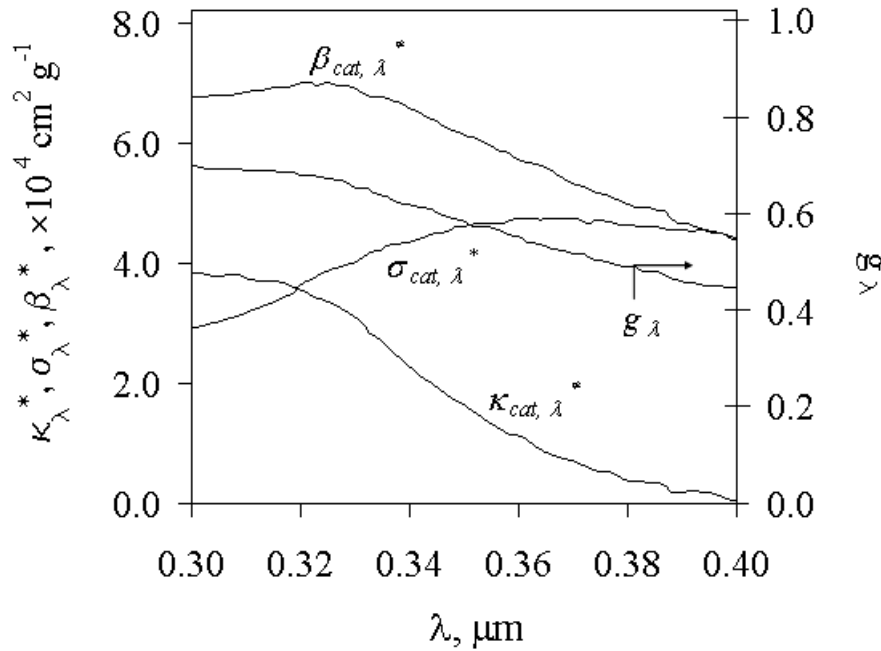


Fig. 4.11: Propiedades ópticas del catalizador TiO₂ Degussa P25 [111].

4.3.5. Evaluación de la cantidad de fotones absorbidos

En el modelado de fotorreactores es importante determinar la distribución del campo de radiación, debido a que éste tiene un efecto importante en la cinética de degradación. En relación a esto, la velocidad volumétrica local de absorción de fotones (VVLAF), denotada por $e_{L,\lambda}(\mathbf{r}, t)$, es definida [13, 14, 82, 98, 100]. Para determinar la VVLAF, se evalúa la potencia radiativa absorbida para cada especie i de sistema reactante heterogéneo por unidad de volumen y de longitud de onda, $Q_{abs,\lambda}(\mathbf{r})$, a través de la Ec. (4.35) [112].

$$Q_{abs,\lambda}'''(\mathbf{r}) = \kappa_{i,\lambda} G_{\lambda}(\mathbf{r}), \quad (4.35)$$

En particular, para el sistema reactante heterogéneo en cuestión, los fotones absorbidos por el colorante AR69 no contribuyen al proceso de degradación, ya que experimentalmente no se observó la fotólisis del colorante (ver Fig. 3.10). La absorción de fotones sólo produce el calentamiento de la suspensión.

Por esta razón, la VVLAF se evalúa sólo en términos de la radiación absorbida por las partículas de catalizador. Ésta es proporcional al número de pares $e^{-} - h^{+}$, los cuáles son

generados en el seno de la partícula de catalizador, y son responsables de llevar a cabo las reacciones químicas oxido-reducción. Para este caso, la VVLAF es la cantidad de moles de fotones (o Einstein, E) absorbidos por las partículas de catalizador por unidad de volumen y tiempo, en un punto dado dentro del reactor. Considerando que la energía de un fotón es dada por $E_\lambda = hc/\lambda$, donde h es la constante de Planck, y c es la velocidad de la luz. La VVLAF ($\text{E m}^{-3} \text{ s}^{-1}$) se escribe como [100]

$$e_L(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{hcN_A} \int_{0,3\mu\text{m}}^{0,4\mu\text{m}} \kappa_{cat,\lambda} G_\lambda(\mathbf{r}) \lambda d\lambda, \quad (4.36)$$

donde el producto $\kappa_{cat,\lambda} G_\lambda(\mathbf{r})$ da la potencia absorbida por las partículas de TiO_2 por unidad de volumen de la suspensión y unidad de longitud de onda, N_A es el número de Avogadro.

En la ecuación (4.36), la VVLAF es una función del tiempo, ya que la radiación local $G_\lambda(\mathbf{r})$ muestra dependencia temporal debido a que el flujo radiativo entrante, particularmente de la fuente de radiación solar y la concentración de colorante dependen del tiempo.

Integrando la ecuación (4.36) sobre el volumen total del RFHP, V_{RFHP} , y dividiendo por el mismo volumen, así como elevando la VVLAF a un exponente p se obtiene

$$e_{abs,p}(t) = \frac{1}{V_{RFHP}} \int_{V_{RFHP}} e_L^p(\mathbf{r}, t) dV_{RFHP}, \quad (4.37)$$

El superíndice p al que está elevada la VVLAF puede tener dos valores 0.5 y 1.0 (Ec. (4.37)). $e_{abs,p}$ es un parámetro de energía radiativa de orden p . Este parámetro se relaciona con el parámetro óptico de la velocidad de reacción definido en Cuevas y col. [105], más no es idéntico.

La necesidad de definir este parámetro en términos de un exponente p proviene de la dependencia de la velocidad de reacción con respecto a la VVLAF. De acuerdo con el modelo cinético propuesto por Alfano *et al.* (1997) [13] y Cabrera *et al.* (1997) [14] para el proceso de fotocatalisis heterogénea, la velocidad de reacción tiene una dependencia de un orden de 0.5, respecto VVLAF (Ec. 4.36), cuando los flujos radiativos son muy altos, mientras que cuando los flujos radiativos son bajos, muestra una dependencia de primer orden.

Cuando $p=1.0$, la Ec. (4.37) es idéntica a la cantidad de moles de fotones absorbidos por las partículas de catalizador por unidad de volumen y unidad de tiempo.

Es importante resaltar que en la Ec. (4.37), para un orden $p=0.5$, la cinética de reacción no depende de la raíz cuadrada de la energía absorbida globalmente sino depende de la raíz cuadrada de la energía absorbida localmente, en otras palabras la integral de la raíz cuadrada de la VVLAF.

4.3.6. Flujo radiativo a través de una pared

Una cantidad de interés es el flujo radiativo a través de una pared del reactor, proveniente del interior del mismo. El flujo radiativo que llega a la pared desde el interior del reactor es obtenido por la expresión

$$q_{pared,\lambda} = \int_{\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{s}} \leq 0} I_{\lambda}(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{s}})(\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{s}}) d\Omega, \quad (4.38)$$

Para usar la expresión del flujo radiativo, Ec. (4.38), ésta debe estar en términos de la radiación incidente $G_{\lambda}(\mathbf{r})$. Para esto se emplean las expresiones resultantes del Método de Aproximación P1, de la intensidad ((A.6)) y del flujo radiativo ((A.13)).

4.3.7. Resultados del modelo radiativo

En esta sección se muestran los resultados de simulaciones del modelo teórico de transferencia radiativa, empelando simultáneamente ambas fuentes de iluminación. En estas simulaciones se consideró un espectro estándar, para una masa de aire de 1.5, para la radiación solar global (Fig. 4.2) [95] y el espectro de emisión de la lámpara UV (Fig. 2.3). El flujo de fotones suministrado proveniente de la radiación solar y de las lámparas fue de 3.4452×10^{-5} y 3.6554×10^{-5} E s⁻¹, respectivamente.

En las figuras 4.12 y 4.13 se muestra la distribución de la VVLAf en una sección transversal del reactor. Esta cantidad es simulada como una función de las coordenadas (x,y), debido a que se consideró que la irradiancia solar es uniforme sobre la cubierta de reactor (placa de vidrio), y debido a que la potencia emisiva de las lámparas puede ser considerada igual sobre toda la longitud de reactor (independiente de la coordenada z). Además, las lámparas tiene la suficiente longitud como para que los efectos finales sean despreciados.

Para las simulaciones se consideraron dos casos, un sistema heterogéneo y un sistema heterogéneo reactante. El primer sistema consiste sólo de una suspensión acuosa de partículas de catalizador (Fig. 4.12), y el segundo esta formado por una mezcla de colorante AR69 de concentración 18.36 μM y partículas de catalizador (Fig. 4.13). Para ambos sistemas, tres diferentes concentraciones de catalizador fueron usadas, 0.005, 0.012 y 0.050 g L⁻¹.

Como se puede observar en los gráficos de contornos para los sistemas heterogéneo y heterogéneo reactante, Figs. 4.12 y 4.13, respectivamente, los valores de VVLAf son notablemente menores para el segundo, donde está presente el colorante, en comparación con el primero. Ésto debido a que el colorante absorbe radiación, lo cual reduce el número de moles de fotones disponibles para ser absorbidos por el catalizador [69].

Para un sistema heterogéneo, la distribución de VVLAf es relativamente uniforme en el espacio de reacción a concentraciones de catalizador de 0.005 y 0.012 g L^{-1} (Figs. 4.12-(a) y 4.13-(b)), mientras que para el sistema heterogéneo reactante esto ocurre solamente a la concentración de catalizador de 0.005 g L^{-1} , debido a la influencia que presenta el colorante (Fig. 4.13-(a)). Conforme la concentración de catalizador se incrementa (Figs. 4.12 y 4.13) la cantidad de moles de fotones absorbidos también se acrecenta y la distribución de VVLAf varía abruptamente. Debido a la presencia de una mayor cantidad de partículas de catalizador, el coeficiente de absorción total del sistema se eleva (Figs. 4.12-(c) y 4.13-(c)), por lo que los fotones que entran al reactor, provenientes de ambas fuentes de iluminación, se atenúan rápidamente con la profundidad del mismo.

En particular, en el sistema heterogéneo y para una concentración de catalizador de 0.05 g L^{-1} (ver Fig. 4.12-(c)), como se puede observar para la componente solar, el 60 % de los fotones que entran se atenúan a una distancia de 0.02 m , y a una distancia de 0.05 m , los fotones se han atenuado por completo. Lo propio ocurre para la componente artificial, prácticamente todos los fotones que entran se atenúan a una distancia radial de 0.05 m , aproximadamente. Por otra parte, para un sistema heterogéneo reactante y una concentración de catalizador de 0.05 g L^{-1} , tanto para la componente artificial como la solar, el 100 % de los fotones se han atenuado a una distancia de 0.04 m . En ambos sistemas se observa que los fotones no viajan grandes profundidades en el espacio del reacción y como resultado se observan valores de VVLAf de cero en algunas partes del reactor.

A altas concentraciones de catalizador, el sistema es ópticamente opaco, es decir existen espacios en el reactor, en los que no se llevaría a cabo la activación del catalizador y por tanto, tampoco degradación del colorante. Esto potencialmente produciría que el desempeño del reactor se reduzca drásticamente.

A pesar del efecto negativo mencionado previamente, una concentración alta de catalizador favorece el proceso de adsorción, lo cual es positivo dado que las reacciones fotocatalíticas son prácticamente o en su totalidad superficiales. Es decir, para que ocurra la reacción se necesita que la molécula a degradar este adsorbida en la superficie del catalizador, donde puede interactuar con las especies oxidantes generadas.

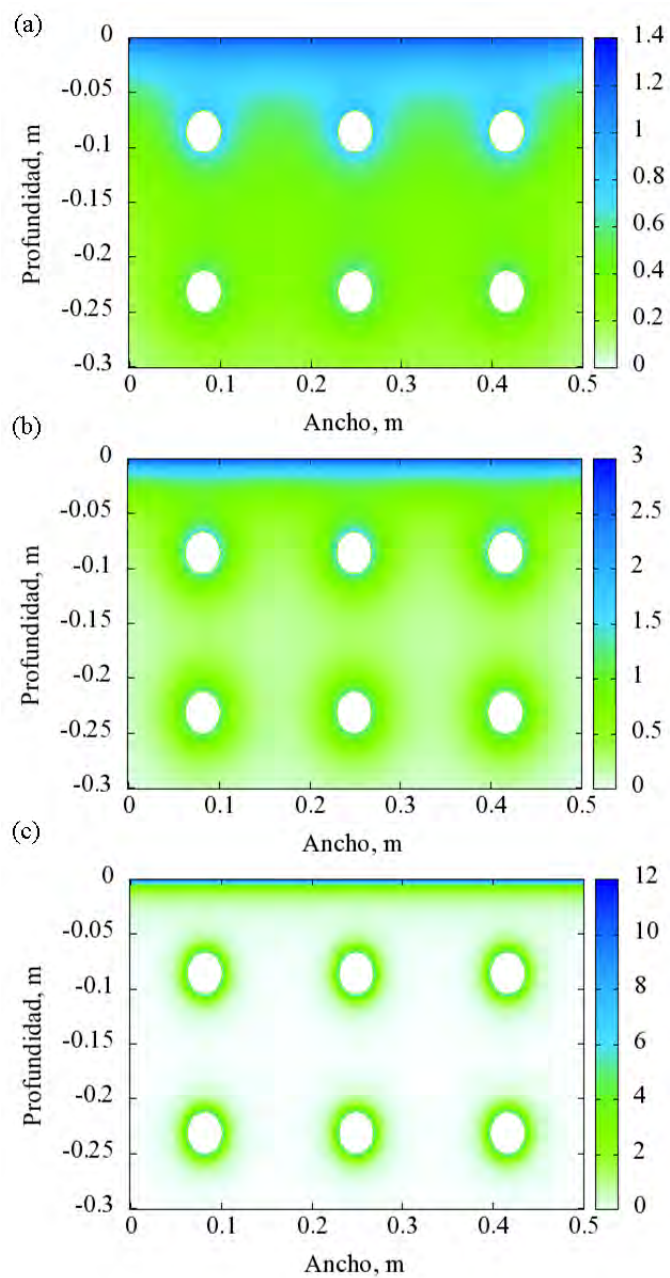


Fig. 4.12: Distribución de la velocidad volumétrica local de absorción de fotones (VVLAF) para un sistema heterogéneo para tres diferentes concentraciones de catalizador TiO_2 : (a) 0.005 , (b) 0.012 y (c) 0.050 g L^{-1} .

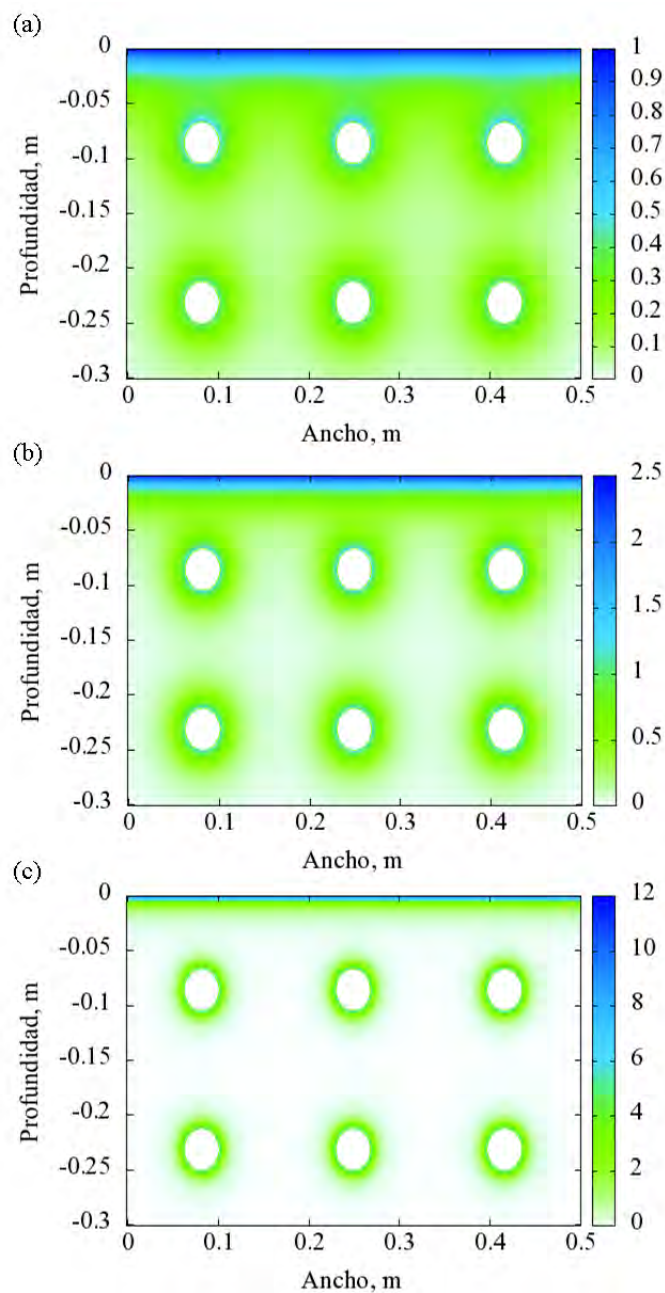


Fig. 4.13: Distribución de la velocidad volumétrica local de absorción de fotones (VVLAF) para un sistema heterogéneo reactante empleando una concentración de colorante AR69 de $18.36 \mu\text{M}$ y tres diferentes concentraciones de catalizador TiO_2 : (a) 0.005 , (b) 0.012 y (c) 0.050 g L^{-1} .

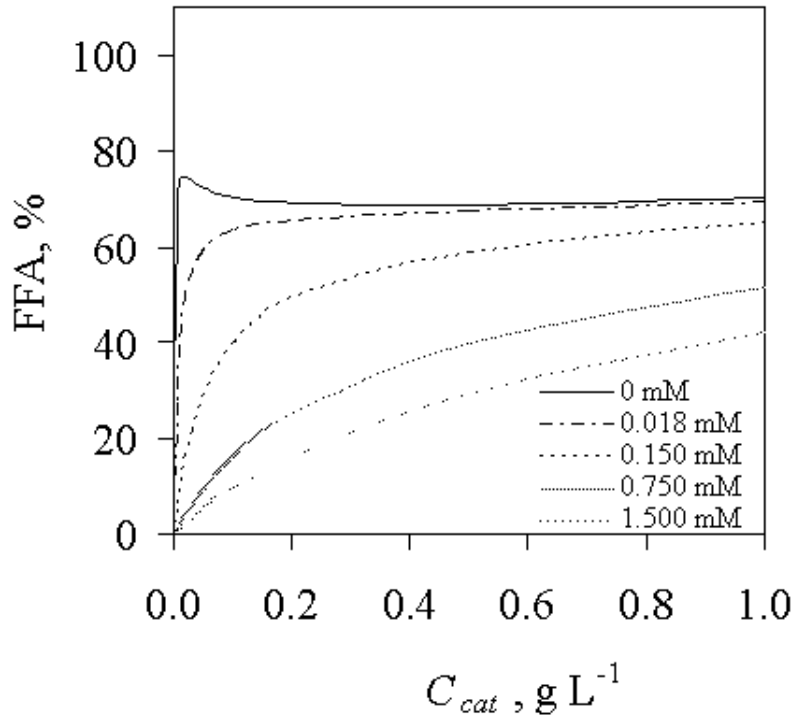


Fig. 4.14: Perfiles de la fracción de fotones absorbidos (FFA) en función de la concentración de catalizador para diferentes concentraciones de AR69.

Para determinar un parámetro que permitiera obtener una eficiencia cuántica del sistema heterogéneo reactante, se calculó la razón de los fotones absorbidos por el catalizador (Ec. (4.37), para un valor de $p=1.0$) respecto a los moles de fotones suministrados. Es necesario recordar que los fotones absorbidos por el colorante no participan en la reacción, por lo que sólo se toman en cuenta en la cantidad $G_{\lambda}(\mathbf{r})$. La figura 4.14 muestra la fracción de fotones absorbidos (FFA) como función de la concentración de catalizador, para diferentes concentraciones de colorante antraquinónico AR69. Como se puede observar en esta figura, existen diferentes comportamientos dependiendo de la concentración del colorante. Sin embargo, en todos los casos existe un incremento asintótico de la FFA al incrementar la concentración de catalizador. Lo anterior indica que al existir una mayor cantidad de partículas de TiO_2 se absorbe una mayor cantidad de fotones, hasta que se alcanza la saturación del sistema por debajo del 100 % [101, 104, 113]. La saturación se produce debido a que una parte de la radiación es absorbida por el colorante y la otra es dispersada; parte de la radiación dispersada se regresa hacia las fuentes de iluminación (dispersión hacia atrás) limitando el máximo de la fracción de radiación que puede ser absorbida. En particular, concentraciones de partículas suficientemente altas para alcanzar un valor muy alto de la

FFA, también implica que la radiación no viaja muy profundo dentro del reactor, como se observó en las figuras 4.12-(c) y 4.13-(c).

Para valores pequeños de concentración de AR69 (0.018 mM), el incremento de la FFA llega a ser asintótico a una concentración de catalizador alrededor de 0.1 g L^{-1} . Para altos valores de concentraciones de AR69, el perfil de la FFA no ha alcanzado los valores de la saturación. El incremento en la concentración del AR69 reduce la cantidad de radiación absorbida por el catalizador, retrasando la aparición del régimen asintótico.

En ausencia de colorante ($0 \mu\text{M}$), cuando en el sistema sólo existen partículas de catalizador, la FFA alcanza un máximo a una concentración de catalizador de 0.03 g L^{-1} y después disminuye, alcanzando rápidamente la saturación (ver Fig. 4.14). Para este caso, el perfil de la FFA tiene un comportamiento diferente, por lo que se dará una explicación detallada.

Para explicar el máximo observado en el perfil obtenido en ausencia de moléculas de colorante, fueron realizadas simulaciones empleando por separado las fuentes de iluminación, es decir sólo radiación solar y sólo lámparas y empleando sólo partículas de catalizador. Los resultados se muestran en la figura 4.15. Como se puede observar, cuando sólo se emplea como fuente de iluminación radiación solar, al incrementar la concentración de catalizador se incrementa el porcentaje de la FFA. Sin embargo, cuando sólo se usan lámparas como fuente de iluminación, este máximo se observa, lo que indica que su origen proviene de las lámparas.

Este comportamiento diferente en el perfil de la FFA, cuando el sistema sólo emplea lámparas, se podría atribuir a un efecto también asociado con la radiación dispersada hacia atrás. Cuando la concentración de partículas es alta, la radiación no se propaga grandes profundidades en el interior del volumen de reacción. Por lo tanto, en esta situación la mayoría de la radiación proveniente de la lámpara es absorbida o dispersada por las partículas que están relativamente cerca de la envolvente de la lámpara (el tubo de vidrio, dentro del cuál está la lámpara). Parte de la radiación dispersada va hacia atrás (radiación retrodispersada) y alguna fracción de ésta podría ser interceptada por la lámpara. La probabilidad de que ocurra este fenómeno es mayor con el incremento de la concentración de catalizador, ya que en tal caso, los eventos de dispersión ocurren muy cerca de la lámpara, que a su vez proyecta un ángulo sólido mayor con respecto a estos puntos de dispersión. Por lo tanto, cuando aumenta la concentración por encima del valor crítico (0.03 g L^{-1}) se puede esperar que la FFA sea reducida debido a este efecto. Esto debe ocurrir hasta que las partículas son tantas que la dispersión ocurre en las fronteras, y una reducción mayor de la FFA debido a la dispersión hacia atrás no es posible. Por otra parte, la razón por la cual no se observaría un máximo en los perfiles de la FFA cuando está presente el colorante (ver Fig. 4.14), es porque predomina el fenómeno de absorción, más que el de dispersión.

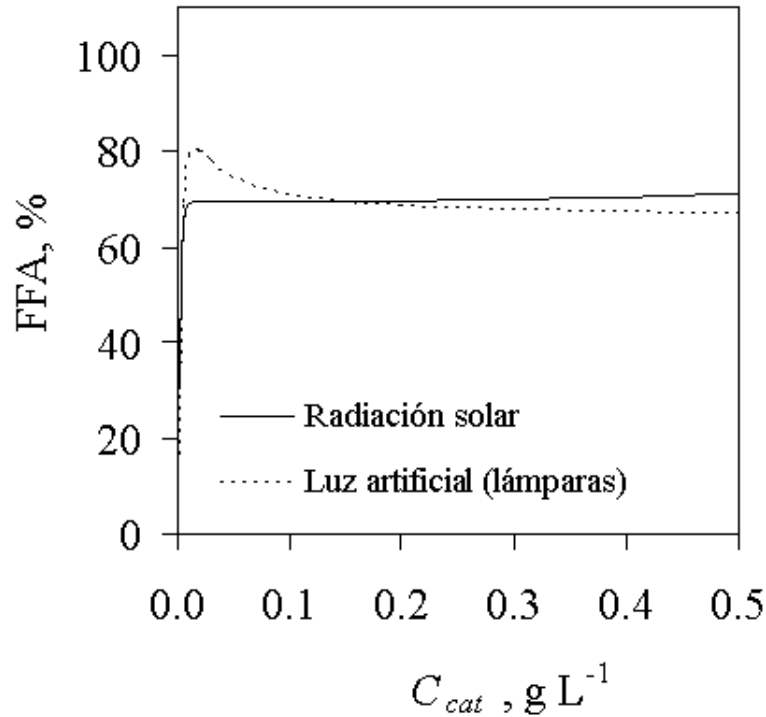


Fig. 4.15: Perfiles de la fracción de fotones absorbidos (FFA) en función de la concentración de catalizador, empleando sólo lámparas UV y sólo radiación solar.

Con la finalidad de verificar, que el máximo observado en el perfil de la FFA se debe a la radiación dispersada hacia atrás, se determinó la cantidad de fotones retrodispersados hacia las lámparas, a partir del modelo, Ec (4.38). El procedimiento es el siguiente: La ecuación (A.6) se sustituye en la ecuación (4.38), que determina el flujo radiativo en la pared. Como resultado se tiene una expresión en términos de $G_{\lambda}(\mathbf{r})$ y $\mathbf{q}_{\lambda}(\mathbf{r})$; posteriormente se reemplaza en dicha expresión, las expresiones para $G_{\lambda}(\mathbf{r})$ (Ec. (4.27)) y para $\mathbf{q}_{\lambda}(\mathbf{r})$ (Ec. (A.13)). Como resultado se obtienen los fotones que regresan a la lámpara.

Los resultados se presentan en la figura 4.16, aquí se presenta una vez más el perfil de la FFA, el perfil de la fracción de fotones retrodispersados (FFRD) hacia la lámpara, y el perfil de la suma de la fracción de fotones absorbidos y retrodispersados (FF(A+RD)). Como se puede observar, en el perfil de la FF(A+RD) se aprecia que la reducción que existe en el perfil de la FFA, para concentraciones de catalizador superiores a 0.03 g L^{-1} , se ve compensado por la radiación retrodispersada.

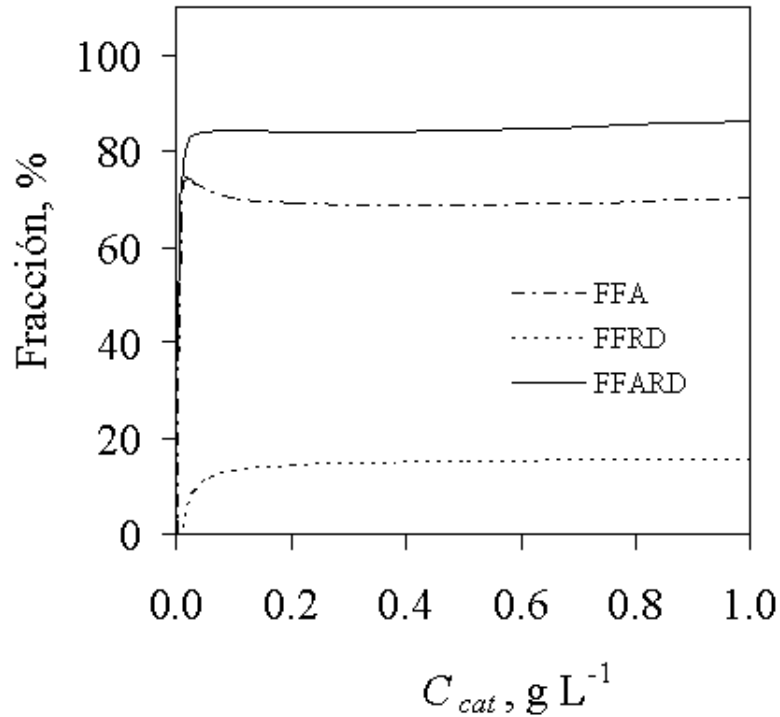


Fig. 4.16: Perfiles de la fracción de fotones absorbidos (FFA), retrodispersados (FFRD) y totales (FF(A+RD)) en función de la concentración de catalizador.

Es importante enfatizar, que el modelo de Aproximación P1 no funciona bien a bajas profundidades ópticas (la profundidad óptica se define como el producto del coeficiente de extinción y la distancia a la fuente de iluminación). Por lo anterior, todos los procesos que ocurren cerca de la envoltura de la lámpara no son descritos con gran exactitud por el modelo, incluyendo la radiación retrodispersada. De hecho, cuando la concentración de colorante es cero y la concentración de catalizador es alrededor del máximo del perfil de la FFA, la profundidad óptica dentro del reactor es del orden de la unidad. Por esta razón no se puede esperar demasiada exactitud en la región donde ocurre el máximo y una verificación del fenómeno descrito contra un modelo de transferencia radiativa más exacto que la Aproximación P1 puede ser necesaria en futuros trabajos.

4.4. Modelo cinético

En sistemas heterogéneos, la propuesta de un modelo cinético resulta ser compleja, por los procesos que tienen lugar (difusión interna y externa, adsorción y desorción, y reacción) [11]. El modelo cinético de un sistema heterogéneo reactante puede formularse de acuerdo al método de Langmuir-Hinshelwood, que lo simplifica a tres etapas: adsorción, reacción y desorción. Para obtener un modelo cinético que se aproxime al comportamiento real se supone que todas las etapas se efectúan a la misma velocidad o bien que una de ellas es la etapa controlante. El esquema de una reacción fotocatalítica, descrito en la tabla 1.1, está determinado por una reacción en cadena, que contemplan a las tres etapas y el modelo cinético Langmuir-Hinshelwood ha sido empleado para describir a este tipo de reacciones [87, 114].

4.4.1. Descripción del modelo cinético

El modelo cinético se propone de acuerdo con el modelo de Langmuir-Hinshelwood, considerando que etapa de reacción superficial controla el mecanismo de la velocidad total de reacción.

En un reactor con operación hidrodinámica intermitente, debido al buen mezclado, las variables son uniformes espacialmente, la única variable independiente es el tiempo [84]. La ecuación del balance de materia para cada componente de reacción puede ser escrita para el volumen total del reactor por la Ec. (4.39) [60, 76].

$$-\frac{dC_{col}}{dt} = \frac{1}{V_{RFHP}} r_{col}, \quad (4.39)$$

La cantidad de energía radiativa absorbida por el catalizador y la concentración de catalizador juegan un papel muy importante en las reacciones fotocatalíticas. La velocidad de reacción, r_j , puede ser expresada como el producto de varias funciones, concentración inicial del contaminante j , $C_j(0)$, concentración del catalizador, C_{cat} , y de un parámetro de energía radiativa de orden p $e_{abs,p}$, Ec. (4.40) [26].

$$r_j = f_1(C_j^m(0)) f_2(C_{cat}^n) f_3(e_{abs,p}), \quad (4.40)$$

Los exponentes m y n y el subíndice p , representan los órdenes de dependencia.

En la literatura se han reportado relaciones empíricas entre la velocidad inicial de decoloración y la concentración de TiO_2 , encontrando que el valor del exponente n es menor a la

unidad, para algunos colorantes estudiados y para concentraciones de catalizador menores a 1.0 g L^{-1} [66].

En particular, para la velocidad de decoloración del AR69, se considera que la reacción se efectúa principalmente en la superficie del catalizador. Por lo que, la velocidad de decoloración es proporcional a la concentración de moléculas de colorante adsorbidas sobre la superficie de catalizador TiO_2 y a un parámetro de energía radiativa de orden p , Ec. (4.41).

$$-\frac{dC_{col}}{dt} = k_p C_{col,ads} e_{abs,p}(t), \quad (4.41)$$

donde $C_{col,ads}$ es la concentración del colorante adsorbido sobre la superficie del TiO_2 y k_p es la constante cinética aparente de reacción, para un orden p . El volumen total del reactor, V_{RFHP} , se consideró en el cálculo del parámetro de energía radiativa de orden p , Ec. (4.37).

Para evaluar la concentración de colorante adsorbido, el modelo de adsorción de Langmuir fue empleado. A continuación se muestra el procedimiento.

Modelo de adsorción de Langmuir

El modelo de Langmuir generalmente se emplea para datos en solución [115]. Este modelo considera que, la superficie del catalizador contiene sitios de adsorción, el área por sitio está dada por σ^o , cada molécula adsorbida interactúa sólo con un sitio y no con varios y la adsorción está limitada a mono-capas [116, 115, 79]. El modelo de Langmuir aplicado al sistema reactante catalizador TiO_2 -colorante está dado por la Ec. (4.42).

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{max} K C_{col,eq}}{1 + K C_{col,eq}}, \quad (4.42)$$

donde $C_{col,eq}$ es la concentración de colorante adsorbido en equilibrio, Γ (mol g^{-1}) es la cantidad de colorante adsorbido por cada gramo de catalizador TiO_2 y Γ_{max} (L mol^{-1}) es el valor de saturación de Γ y K (L mol^{-1}) es la constante de equilibrio de adsorción.

Para valores de $C_{col,eq}$ bajos, el denominador de la Ec. (4.42) prácticamente es la unidad, ya que $K C_{col,eq} \ll 1.0$. En tal caso, el modelo de Langmuir se reduce a un modelo lineal con una pendiente $\Gamma_{max} K$, Ec. (4.43).

$$\Gamma = \Gamma_{max} K C_{col,eq}, \quad (4.43)$$

Si Γ y $C_{col,eq}$, se definen como $\Gamma = \frac{C_{col,ads}}{C_{cat}}$, y $C_{col,eq} = C_{col} - C_{col,ads}$, reemplazando éstos en la Ec. (4.43) resulta

$$\frac{C_{col,ads}}{C_{cat}} = \Gamma_{max} K (C_{col} - C_{col,ads}), \quad (4.44)$$

Reareglando la Ec. (4.44) se obtiene la cantidad de colorante adsorbido sobre la superficie del catalizador, Ec. (4.45).

$$C_{col,ads} = C_{col} \frac{\Psi C_{cat}}{1 + \Psi C_{cat}}, \quad (4.45)$$

donde $\Psi = K\Gamma_{max}$ ($L g^{-1}$) se denomina parámetro de adsorción.

4.4.2. Solución del modelo cinético

Una vez que se conoce la concentración de colorante adsorbido, $C_{col,ads}$ Ec. (4.45), ésta se reemplaza en la Ec. (4.41), obteniendo

$$-\frac{dC_{col}}{dt} = k'_p C_{col} e_{abs,p}(t), \quad (4.46)$$

donde k'_p ($m^{3p} E^{-p} s^{(p-1)}$) es un parámetro cinético de orden p dependiente de la concentración de catalizador, el cual está dado por

$$k'_p = k_p \frac{\Psi_p C_{cat}}{1 + \Psi_p C_{cat}}, \quad (4.47)$$

La solución al modelo cinético de la Ec. (4.46), se obtiene integrando esta ecuación con respecto al tiempo. Como resultado se tiene una expresión que determina la evolución de la concentración del colorante AR69.

$$\ln \frac{C_{col}(0)}{C_{col}(t)} = k'_p E_{a,p}(t), \quad (4.48)$$

donde $C_{col}(0)$ es la concentración del colorante a un tiempo cero (concentración inicial), y

$$E_{a,p}(t) = \int_0^t e_{abs,p}(t) dt, \quad (4.49)$$

$E_{a,p}(t)$ es un parámetro de acumulación de energía radiativa de orden p , desde el comienzo de la reacción hasta un tiempo (t), con unidades de $E^p m^{-3p} s^{1-p}$.

El modelo cinético, Ec. (4.48), describe el decaimiento exponencial de la concentración del colorante antraquinónico AR69 como una función del parámetro de acumulación de energía radiativa, para un orden p .

Es importante enfatizar que el volumen del RFHP se considera constante en el tiempo, debido a que el volumen extraído por las muestras es despreciable comparado con el volumen total.

A partir de esta Sección, por simplicidad, para denotar $p=1.0$ y $p=0.5$ se emplearán los subíndices L y RC , respectivamente.

Capítulo 5

Ajuste a los modelos teóricos

Para determinar si los modelos teóricos propuestos en el Capítulo 4 describen el comportamiento del proceso de decoloración mediante fotocatalisis heterogénea, se efectuaron una serie de corridas experimentales, las cuales se explicaron detalladamente en el Capítulo 3. En este capítulo se presenta el ajuste de los modelos teóricos a los resultados experimentales. En particular, en el caso del modelo cinético, el ajuste fue realizado para los diferentes parámetros estudiados, concentración de catalizador, fuente de iluminación, adición de agente oxidante y carga del reactor y esto permitió evaluar parámetros cinéticos importantes en las reacciones fotocatalíticas.

5.1. Ajuste al modelo térmico

Estudios experimentales sobre la dependencia de la velocidad de reacción de degradación de compuestos orgánicos con la temperatura se han llevado a cabo desde el año de 1970. Varios investigadores han establecido evidencia experimental para la dependencia de la actividad fotocatalítica en la temperatura. Generalmente, el incremento de la temperatura incrementa la recombinación de los portadores de carga (Ec. (1.6)) y al proceso de adsorción y desorción de las especies reactantes (Ecs. (1.2)-(1.5)), dando como resultado un decremento en la actividad fotocatalítica [10].

Para el caso particular de la degradación fotocatalítica del colorante AR69, el sistema experimenta un incremento de temperatura por la absorción de radiación en el sistema reactante, debido a sus propiedades ópticas y térmicas. Para evaluar este incremento en la temperatura se realizó un balance de energía térmica (Ec. (4.2)). Con la finalidad de observar si el modelo térmico predice el incremento de temperatura del sistema, éste fue comparado con los resultados experimentales de la temperatura del fluido.

Para obtener los resultados teóricos, los valores de la irradiancia UV-Vis, componentes directa y difusa, se insertaron en el modelo. El procedimiento para obtener los resultados se describe a continuación: Primero se determinó la cantidad de energía absorbida por el sistema Q_e , Ec (4.5), empleando los valores para los coeficientes de absorción específicos promedio para las componentes de la radiación solar (difusa y directa) y para la lámpara UV, así como los valores de la transmitancia del vidrio, para la componente directa y difusa de la radiación solar y para la componente artificial. Posteriormente, se determinó el valor del coeficiente de transferencia de calor global, U_L , mediante el Método de Resistencia Térmica, Ec. (4.6) [83], tomando en cuenta dos resistencias en paralelo: la transferencia de calor a través de las paredes y a través de la superficie superior. Una vez que se calculó los valores Q_e y U_L , fueron determinados T_{max} y τ_t . Éstos últimos valores y la temperatura inicial del sistema reactante fueron introducidos en el modelo, Ec (4.10) y de esta forma se evaluó la temperatura del sistema reactante.

La comparación entre los resultados determinados con el modelo, Ec (4.10) y los resultados medidos experimentalmente se realizó para tres corridas experimentales distintas. Se consideraron dos corridas con adición de aire realizadas el día 17 de Abril y 25 de Junio del 2008, donde la concentración de colorante fue de $18.36 \mu\text{M}$ y la concentración de catalizador de 0.100 y 1.0 g L^{-1} y una corrida, llevada a cabo el día 26 de Junio del 2008, en la que la concentración de colorante y catalizador fueron de $18.36 \mu\text{M}$ y 0.100 g L^{-1} , respectivamente y sin adición de agente oxidante. Los resultados de las comparaciones se muestran en las Figs. 5.1, 5.2 y 5.3.

Los valores de los parámetros del modelo térmico, Ec. (4.10), obtenidos fueron $T_{max}=337.27 \text{ K}$ y $\tau_t=21.76 \text{ h}$, y el valor del coeficiente de transferencia de calor global, U_L de 5.68 W

$\text{m}^{-2} \text{K}^{-1}$, para la corrida experimental del día 17 de Abril del 2008. Mientras que, para la corrida experimental del día 25 de Junio del 2008, los valores de los parámetros del modelo térmico, Ec. (4.10), obtenidos son $T_{max}=332.90 \text{ K}$ y $\tau_i=21.82 \text{ h}$, y el valor del coeficiente de transferencia de calor global, U_L de $5.66 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$.

Para la corrida experimental del día 26 de Junio del 2008, los valores de los parámetros del modelo térmico, Ec. (4.10), obtenidos fueron $T_{max}=330.74 \text{ K}$ y $\tau_i=21.27 \text{ h}$, y el valor del coeficiente de transferencia de calor global, U_L de $5.81 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$.

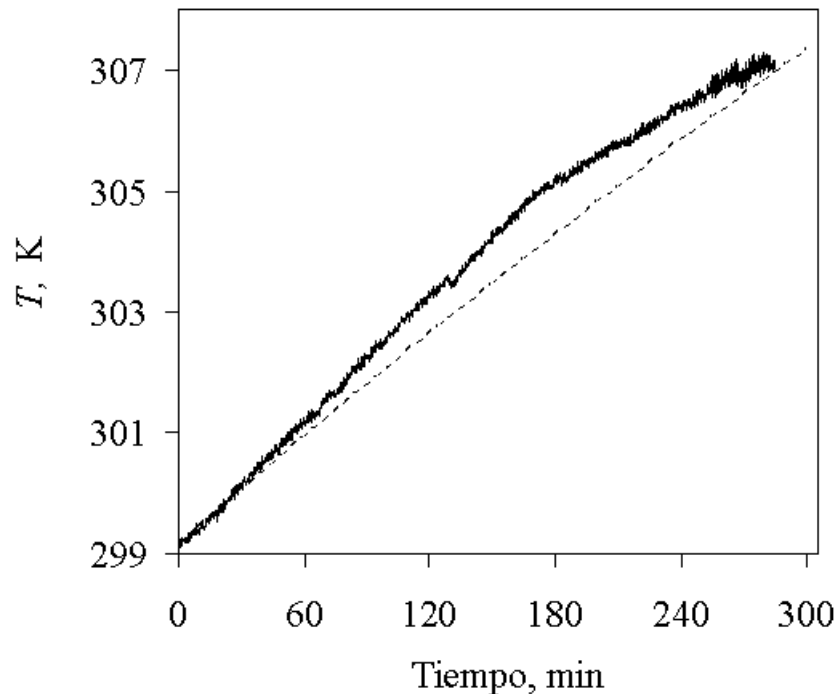


Fig. 5.1: Perfil de temperatura experimental (línea continua) y teórico (línea punteada), para la corrida experimental de 17 de Abril de 2008.

En las figuras 5.1, 5.2 y 5.3 se observa que en los primeros minutos de reacción, el perfil temporal de temperatura teórico y el experimental se translanan, esto es debido a que los valores de irradiancia solar no son tan altos y la temperatura del ambiente y del sistema reactante prácticamente no varían. Sin embargo, después de los primeros 60 minutos de reacción, cuando los índices de irradiancia se incrementan, se observa una diferencia entre el perfil de temperatura temporal teórico y experimental (ver Figs. 5.1, 5.2 y 5.3). El perfil temporal de temperatura medido experimentalmente, está por encima del teórico, para las tres corridas experimentales. Lo anterior indica que las pérdidas de energía,

por los fenómenos de conducción, convección y radiación, son menores a las predichas teóricamente. Ésto se puede atribuir a suposiciones hechas en el cálculo de U_L .

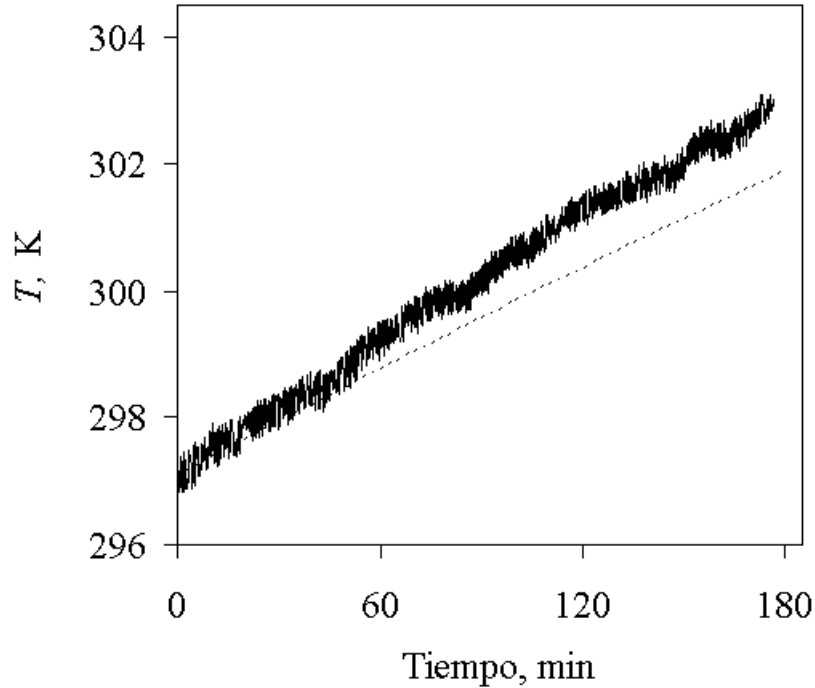


Fig. 5.2: Perfil de temperatura experimental (línea continua) y teórico (línea punteada), para la corrida experimental de 25 de Junio de 2008.

En las Figs. 5.1 y 5.2 se observa que la diferencia que existe entre el perfil de temperatura temporal experimental y teórico es del orden de $\Delta T = 1$ K. Mientras que para la corrida del 26 de Julio del 2008, la diferencia máxima entre los perfiles de orden de $\Delta T = 2$ K. Ésto es debido que en esta corrida experimental no se emplearon burbujas de aire, las cuales permiten la homogeneización del sistema. Y entonces el uso del modelo de capacitancias concentradas es menos adecuado.

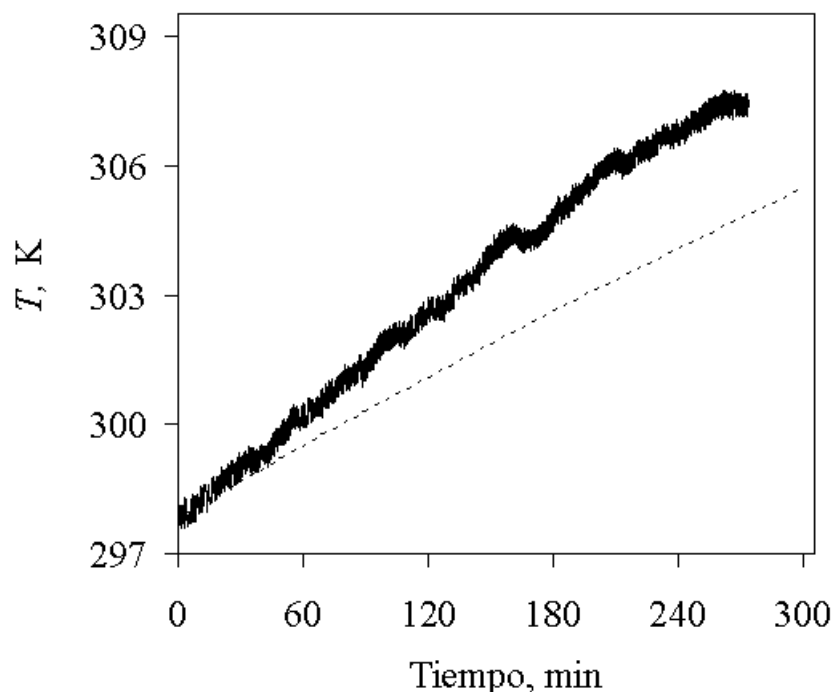


Fig. 5.3: Perfil de temperatura experimental (línea continua) y teórico (línea punteada), para la corrida experimental de 26 de Junio de 2008.

Para las tres corridas (ver Figs. 5.1, 5.2 y 5.3), el incremento total de temperatura del sistema reactante es menor de $\Delta T = 10$ K, para 5 horas de reacción. Como se explicará en la Sección 5.2.1, este incremento de temperatura no presenta gran influencia en el proceso de adsorción y desorción de las especies participantes. Por lo que, para el caso particular, considerado en el presente trabajo, un incremento en la temperatura de $\Delta T = 10$ K no afecta la actividad fotocatalítica.

5.2. Ajuste al modelo cinético

El modelo cinético teórico desarrollado en la Sección 4.4, describe la decoloración del colorante AR69 mediante el proceso de fotocatalisis heterogénea, en el reactor fotocatalítico híbrido de prueba (RFHP). El modelo considera las etapas de activación del catalizador, adsorción del colorante sobre la superficie de catalizador, y reacción superficial. Por otra parte, una serie de corridas experimentales, para la degradación fotocatalítica del AR69, se llevaron a cabo en el RFHP (ver Cap. 3). Los parámetros estudiados fueron: concentración

de catalizador, fuente de iluminación, adición de agente oxidante, y carga del fotorreactor. La concentración inicial de colorante fue de $18.36 \mu\text{M}$, ésta se mantuvo fija para las corridas experimentales. Para estudiar la influencia que presenta la concentración de catalizador, ésta fue variada en el rango de 0.030 a 1.0 g L^{-1} . Mientras que, para el análisis de los parámetros fuente de iluminación y adición de agente oxidante, la concentración de catalizador fue de 0.100 g L^{-1} . En relación a la carga del reactor, dos concentraciones de catalizador fueron estudiadas 0.030 y 0.100 g L^{-1} .

5.2.1. Proceso de adsorción

La adsorción de compuestos en fase sólida constituye la base de un número de procesos medioambientales, como la remoción de contaminantes en fase líquida (acuosos) [117]. El uso de catalizadores sólidos en los procesos de oxidación involucran la transferencia de la molécula contaminante de la fase fluida a la fase sólida, en estos sistemas el proceso de adsorción juega un papel importante [85, 86, 118]. De acuerdo con la literatura, los compuestos que son adsorbidos fuertemente sobre la superficie del semiconductor son degradados en forma más rápida en el proceso fotocatalítico [117].

Para encontrar los parámetros del modelo de adsorción, los datos experimentales obtenidos son expresados en términos de una isoterma de adsorción aparente, en la cuál la cantidad de colorante modelo adsorbido a una temperatura dada por unidad de masa de TiO_2 es graficada en función de la concentración de colorante en equilibrio [115, 116].

La parte experimental para determinar la isoterma de adsorción aparente fue llevada a cabo en la oscuridad (ausencia de radiación solar y artificial), a un valor de pH de 3.0 y para dos temperaturas (32 y 40°C). Los experimentos fueron realizados en una cámara de vidrio, con una capacidad de 1 L, las concentraciones de colorante antraquinónico fue variada en un intervalo de 0.012 a $0.075 \mu\text{M}$ y la concentración de catalizador TiO_2 se fijó en 0.1 g L^{-1} . El procedimiento experimental consistió en colocar la solución de colorante en la cámara; el valor del pH fue ajustado empleando una solución de ácido sulfúrico al 5 % y el catalizador fue agregado. La cámara fue sellada y continuamente agitada en un baño. Una vez que se alcanzó el equilibrio de adsorción (después de 24 horas), el sólido fue removido de las muestras por centrifugación a 4000 rpm por 4 minutos. Finalmente, cada muestra fue analizada por espectrofotometría a la longitud de onda característica del colorante.

La cantidad de colorante adsorbido en el catalizador fue determinada por un balance de masa. En la figura 5.4 se muestran los resultados experimentales de la isoterma de adsorción aparente del colorante AR69 sobre la superficie de TiO_2 para las dos diferentes temperaturas (32 y 40°C).

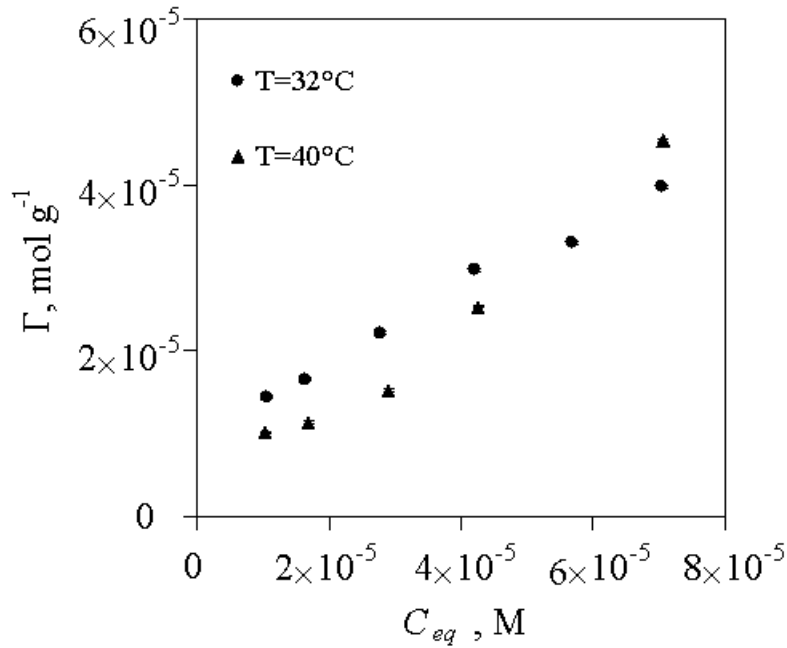


Fig. 5.4: Isotherma de adsorción aparente del colorante AR69 sobre la superficie del TiO₂, para dos diferentes temperaturas.

Una vez que se reúnen completamente los datos experimentales se aplica el modelo de Langmuir para representar la isoterma, (Ec. (4.42)). Para un manejo más simple del modelo de Langmuir, éste se linealiza (Ec. (5.1)) [87]. La ordenada el origen es el inverso del valor de la cantidad de colorante máxima adsorbida por la masa de catalizador (Γ_{max}), mientras que la pendiente es el inverso del producto de la constante de equilibrio K y de Γ_{max} .

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{max}} + \frac{1}{\Gamma_{max}K} \frac{1}{C_{col,eq}}, \quad (5.1)$$

En la Fig. 5.5 se muestra el ajuste del modelo de Langmuir linealizado a los resultados experimentales. Como se puede observar, el ajuste del modelo de Langmuir (Ec. (5.1)) a los datos experimentales presentan valores del coeficiente de correlación de 0.98 y 0.94, para una temperatura de 32 y 40°C, respectivamente. Para un temperatura de 32°C se obtiene el mejor ajuste.

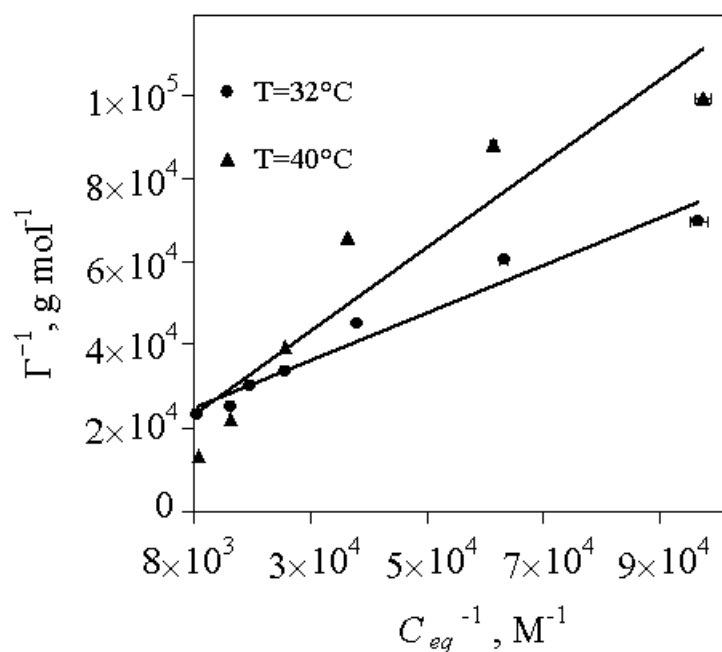


Fig. 5.5: Ajuste al modelo de adsorción de Langmuir, para ambas temperaturas.

En la tabla 5.1 se muestran los valores de los parámetros de adsorción determinado mediante el ajuste Γ_{max} y K , para ambas temperaturas.

Tabla 5.1: Valores de los parámetros del proceso de adsorción.

Parámetro	32±0.2 °C	40±0.2 °C
Γ_{max} ($\mu mol g^{-1}$)	49.39±0.40	66.20±1.46
K ($L \mu mol^{-1}$)	0.036±0.001	0.015 ±0.001
R	0.98±0.001	0.94±0.004

Como se puede observar, los valores de Γ_{max} y K son del mismo orden para ambas temperaturas. Estos parámetros son muy útiles al aplicar el modelo cinético teórico que se propuso, Ec (4.46).

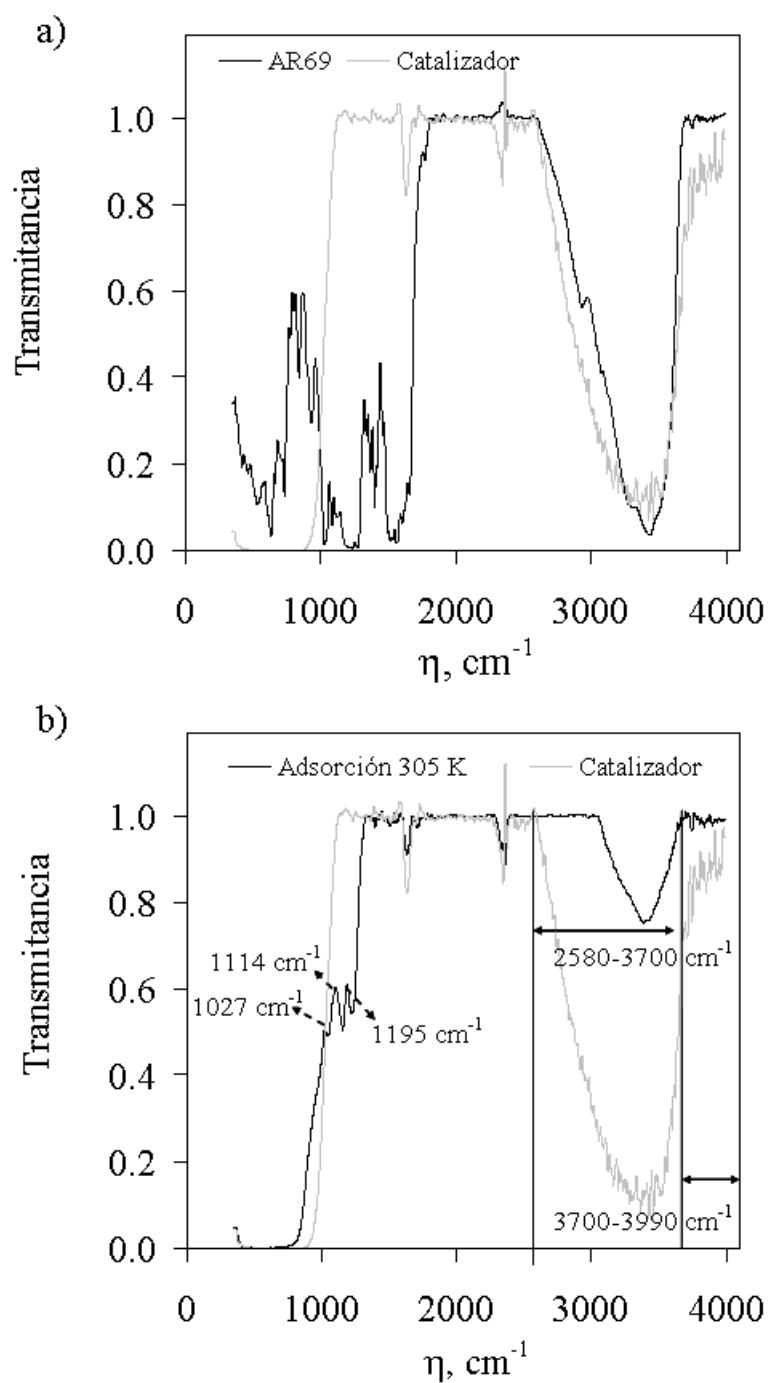


Fig. 5.6: Espectros FTIR para: (a) Colorante AR69 y TiO_2 , y (b) Adsorción del colorante AR69 sobre la superficie de TiO_2 comparado con catalizador TiO_2 .

Para el estudio de la cinética de reacción, es importante conocer qué grupo funcional del contaminante modelo es el que se adsorbe sobre el catalizador. Por lo que, el estudio del proceso de adsorción se acompaña con un análisis de FTIR. En la literatura se han reportado estudios de FTIR para diferentes colorantes [65, 70, 87]. En particular, en este trabajo se realizó el análisis de FTIR al proceso de adsorción del colorante AR69 sobre la superficie del TiO₂.

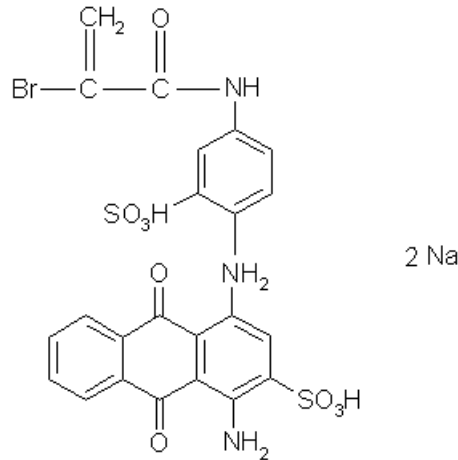
En la figura 5.6-(a) se muestra el espectro FTIR para una muestra de catalizador TiO₂ y una de colorante AR69. Por otra parte, en la figura 5.6-(b) se muestra el espectro FTIR para una muestra colectada durante el proceso de adsorción, éste espectro es comparado con una muestra del TiO₂. En esta figura se pueden apreciar los picos de las especies que se adsorben sobre la superficie del TiO₂.

En la tabla 5.2 se muestran los grupos funcionales a los que corresponden los picos de transmitancia resaltados en la figura 5.6-(b).

Tabla 5.2: Transmitancia de los diferentes grupos funcionales [119].

$\eta \text{ cm}^{-1}$	Grupo funcional
1130-1080	SO ₄ ²⁻ , Ión sulfato (VI)
1140-1075	RSO ₄ ⁻ M ⁺ , Sal aril sulfato primaria
1195-1175	Na, Sal de sodio
1200-1185	Ar-SO ₂ -R
1250-1140	SO ₃ ²⁻ , Ión sulfato (IV) asimétrico

De acuerdo con los resultados obtenidos del análisis FTIR, el grupo funcional encargado de adsorberse sobre la superficie del TiO₂ es el grupo sulfato, grupo auxocromo de la molécula de colorante AR69 (ver Fig. 5.7). Estos resultados concuerdan con lo reportado en la literatura [65, 87].



Azul Reactivo 69

Fig. 5.7: Estructura química del AR69 [71, 72].

La adsorción particular de este grupo puede explicarse de la siguiente manera: Los grupos sulfatos están en las posiciones extremas de la molécula, por lo que al adsorberse, ésta permanece perpendicular ó oblicua a la superficie del TiO_2 , permitiendo la orientación óptima, y con ello una mono-capa adsorbida.

5.2.2. Evaluación de los parámetros

El modelo cinético teórico (Ec. (4.48)) fue ajustado a los resultados experimentales, lo que permitió evaluar el parámetro cinético de orden p , k'_p , para cada corrida experimental. Este parámetro contiene los valores de la constante cinética de orden p (k_p) y del parámetro de adsorción de orden p (Ψ_p). Para el ajuste se consideró una dependencia lineal ($p=1$) y de raíz cuadrada ($p=0.5$), respecto a la VVLA. Por simplicidad, para $p=1.0$ y $p=0.5$ se emplean los subíndices L y RC , respectivamente.

El procedimiento del ajuste contempla dos etapas. La primera etapa (ver Fig. 5.8), consistió en determinar el parámetro de energía radiativa de orden p , correspondiente a cada uno de los tiempos de muestreo. Este parámetro está en términos de un exponente p que proviene de la dependencia de la velocidad de reacción con respecto a la VVLA y se está dado por la Ec. (4.37). Recordando la ecuación:

$$e_{abs,p}(t) = \frac{1}{V_{RFHP}} \int_{V_{RFHP}} e_L^p(\mathbf{r}, t) dV_{RFHP}, \quad (5.2)$$

Si $p=1$, se utiliza la VVLAF

$$e_L^I(\mathbf{r}, t) = e_L(\mathbf{r}, t),$$

Si $p=0.5$, se usa la raíz cuadrada de la VVLAF

$$e_L^{RC}(\mathbf{r}, t) = \sqrt{e_L(\mathbf{r}, t)},$$

El parámetro de energía radiativa de orden p fue promediado en el volumen total del RFHP y evaluado para cada concentración de colorante en un tiempo t , $C_{col}(t)$, correspondiente a la muestra experimental. Las unidades del parámetro de energía radiativa dependen del orden p y son $E^p \text{ m}^{-3p} \text{ s}^{-p}$. Para evaluar este parámetro, los datos experimentales de concentración del AR69 e irradiancia solar en función del tiempo de reacción fueron introducidos en el modelo radiativo. Además, fueron incluidos los valores de los parámetros ópticos de catalizador TiO_2 Degussa P25, tomados de Satuf y col. [111] y del colorante AR69. Adicionalmente se emplearon los espectros de la radiación solar (Fig. 4.2) y de la lámpara (Fig. 2.3), para determinar la cantidad de radiación que llega al espacio de reacción, proveniente de las lámparas y del sol (Ecs. (4.31) y (4.32)), para cada longitud de onda (λ) y para cada tiempo (t). Con esta información de entrada, la ETR fue resuelta por el Método de Aproximación P1, para ambas fuentes de iluminación (Ecs. (4.24) y (4.27)). Los resultados de la solución de la ETR fueron empleados para el cálculo de Velocidad Volumétrica Local de Absorción de Fotones (VVLAF); dado que la radiación es policromática, los valores de VVLAF fueron integrados numéricamente sobre el intervalo de longitud de onda de 0.300 a 0.400 μm (Ec. (4.36)). Finalmente, fue determinado el parámetro de energía radiativa de orden p (Ec. (4.37)).

Para el estudio del efecto de la concentración de catalizador, el ajuste se realizará para ambas dependencia respecto a la VVLAF ($p = 1.0$ y $p = 0.5$). Para los efectos de fuente de iluminación, adición de O_2 y carga del RFHP, se empleará el orden de dependencia que represente lo obtenido experimentalmente, cuando se estudió el efecto de la concentración de catalizador.

La segunda etapa del ajuste consistió en calcular el parámetro cinético k'_p . Para este propósito, el parámetro de energía radiativa de orden p ($e_{abs,p}(t)$) fue integrado numéricamente sobre el tiempo, obteniendo el parámetro de acumulación de energía radiativa de orden p , Ec. (4.49), para cada intervalo de tiempo de la muestra. Entonces, el modelo cinético, Ec. (4.48) fue ajustado con los resultados experimentales de la concentración de colorante. De los datos de la concentración de colorante como una función del parámetro de acumulación de energía radiativa de orden p , fue determinado el valor de k'_p .

Para todo el procedimiento anterior fue desarrollado un Programa en Fortran 90. El diagrama de flujo se muestra en la figura 5.8. El diagrama de flujo incluye las dos etapas

anteriormente descritas. Para las integraciones numéricas se empleó la Regla Trapezoidal Múltiple.

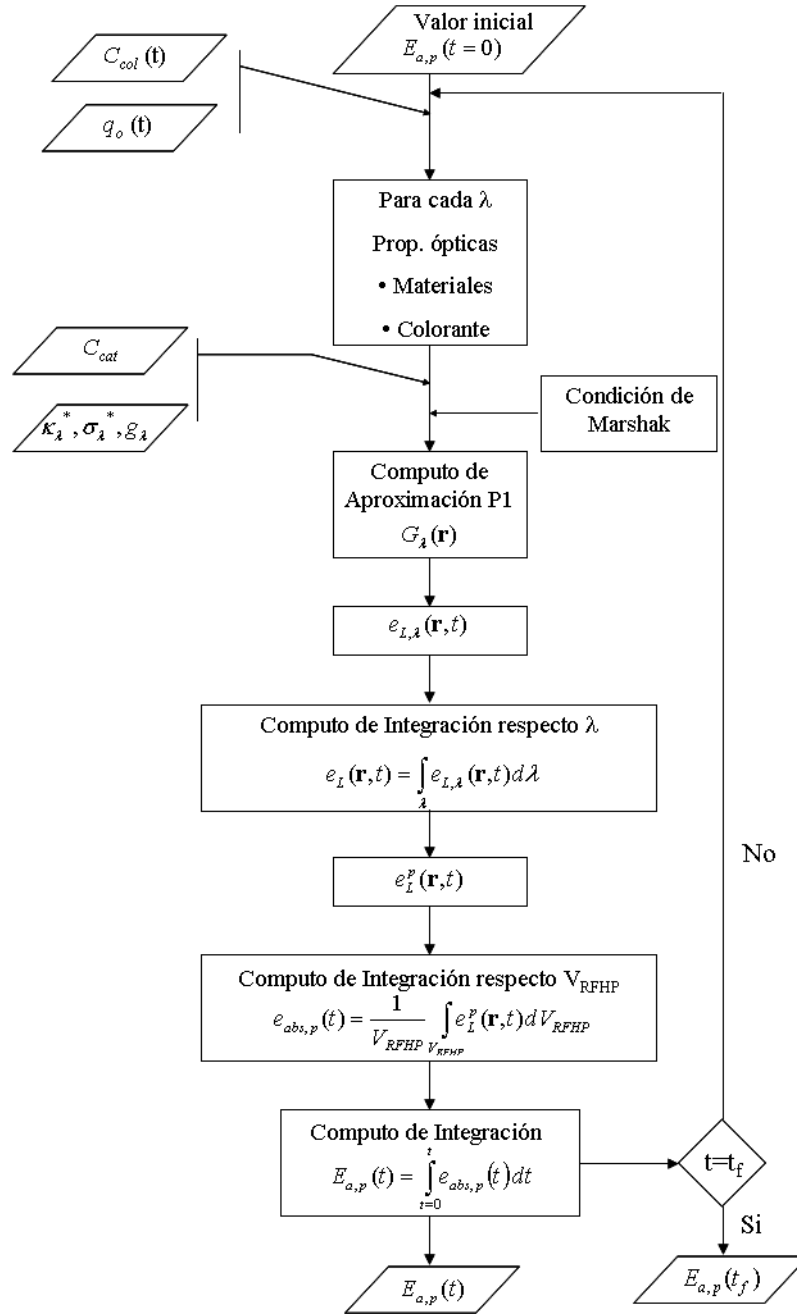


Fig. 5.8: Diagrama de flujo para el ajuste del modelo teórico a los resultados experimentales.

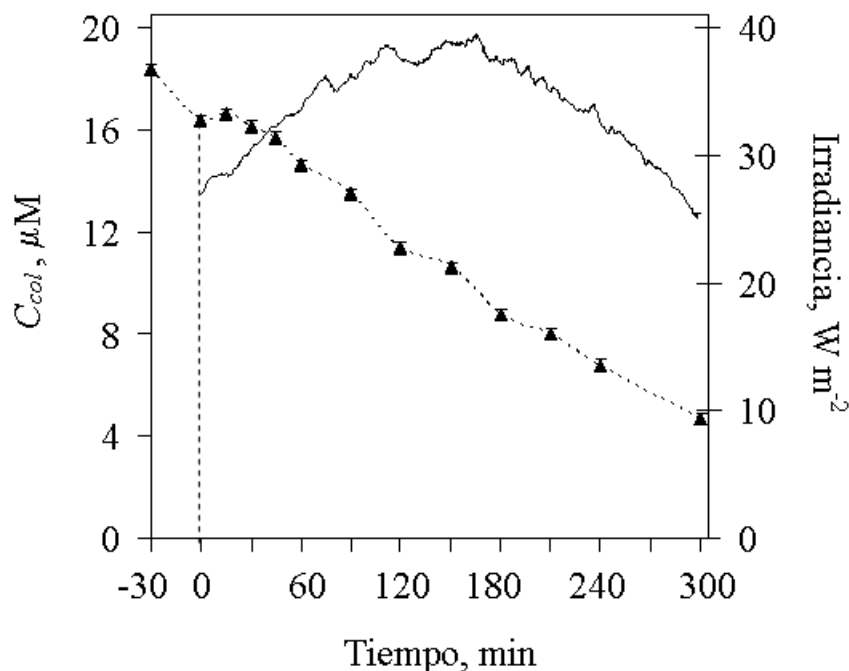


Fig. 5.9: Perfil temporal de la decoloración de AR69 y de la irradiancia UV, durante el periodo de reacción, para una concentración de catalizador de 0.2 g L^{-1} .

En la figura 5.9 se muestra un ejemplo de los datos de entrada al programa, para el caso particular de la degradación fotocatalítica del AR69, empleando una concentración de catalizador de 0.200 g L^{-1} , realizado el día 25 de Abril del 2008. Los datos experimentales fueron leídos de archivos mediante una subrutina. Es importante destacar que el ajuste del modelo teórico a los resultados experimentales fue realizado para cada corrida experimental, y el programa tiene un tiempo de ejecución de 24 horas aproximadamente, para cada corrida.

A continuación se muestran los resultados obtenidos del ajuste de los modelos teóricos a los resultados experimentales.

Concentración del catalizador, TiO_2

En las figuras 5.10 y 5.11 se muestran los ajustes de los resultados experimentales con el modelo cinético, para una dependencia lineal y raíz cuadrática respecto la VVLA, respectivamente, para las diferentes concentraciones de catalizador. Como se puede observar, en la mayoría de los casos, los datos fueron correlacionados aceptablemente con ambas dependencias.

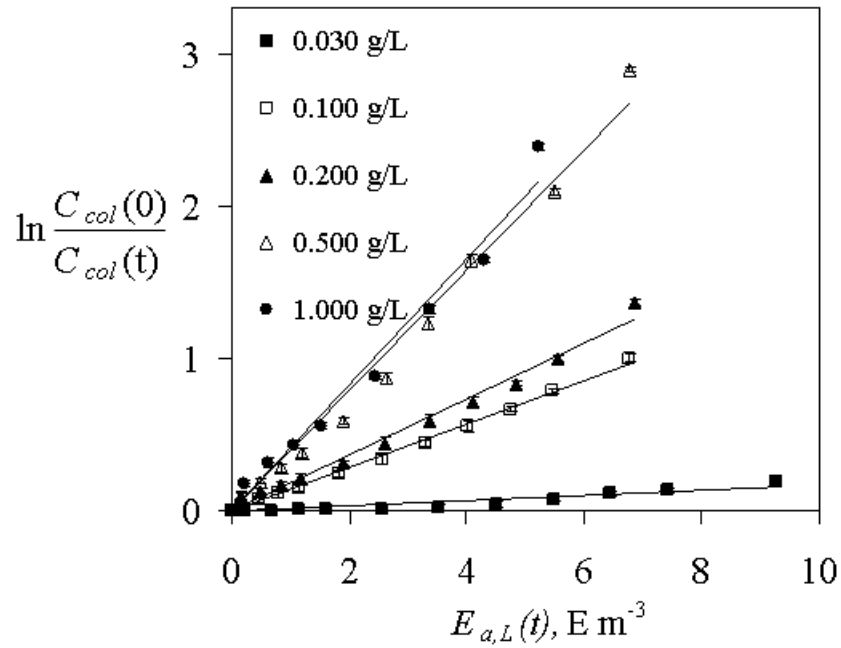


Fig. 5.10: Ajuste del modelo cinético a los resultados experimentales para las diferentes concentraciones de catalizador, considerando una dependencia lineal respecto la VVLAF .

Para una dependencia lineal respecto la VVLAF, $E_{a,L}(t)$ se conoce como la densidad de moles de fotones absorbidos acumulados (DFAA).

El parámetro k'_p se calcula como la pendiente del ajuste lineal (Fig. 5.10) y de raíz cuadrada (Fig. 5.11), respecto a la VVLAF, del modelo cinético a los datos experimentales, Ec. (4.48). En la tabla 5.3 se muestran los valores del parámetro cinético k'_p , para las diferentes concentraciones de catalizador.

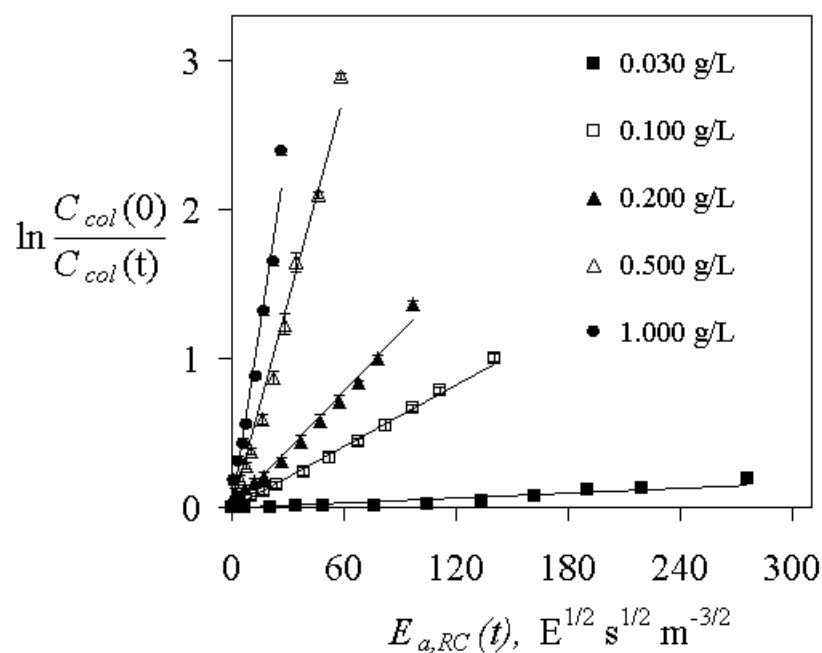


Fig. 5.11: Ajuste del modelo cinético a los resultados experimentales para las diferentes concentraciones de catalizador, considerando una dependencia de raíz cuadrada respecto la VVLAF .

Tabla 5.3: Valores del parámetro cinético k'_p , para las diferentes concentraciones de catalizador.

$C_{cat}, \text{g L}^{-1}$	$k'_L, \text{m}^3 \text{E}^{-1}$	R	$k'_{RC}, \text{m}^{\frac{3}{2}} \text{E}^{-\frac{1}{2}} \text{s}^{-\frac{1}{2}}$	R
0.030	0.016 ± 0.003	0.93 ± 0.05	0.0005 ± 0.0001	0.93 ± 0.05
0.100	0.142 ± 0.006	0.998 ± 0.001	0.0069 ± 0.0003	0.998 ± 0.001
0.200	0.183 ± 0.006	0.993 ± 0.001	0.013 ± 0.0004	0.994 ± 0.001
0.500	0.395 ± 0.008	0.992 ± 0.002	0.046 ± 0.001	0.993 ± 0.002
1.000	0.413 ± 0.006	0.988 ± 0.001	0.081 ± 0.001	0.988 ± 0.001

En las figuras 5.12 y 5.13 se presentan los valores del parámetro k'_p en función de la concentración de catalizador, para una dependencia lineal y raíz cuadrática respecto a VVLAf, respectivamente.

En la figura 5.12, para una dependencia lineal respecto de VVLAf, se puede observar que el valor del parámetro k'_L se incrementa con la concentración de catalizador, hasta una concentración de TiO_2 de 0.5 g L^{-1} . Para una concentración de catalizador de 1.0 g L^{-1} , el parámetro cinético prácticamente no cambia respecto al obtenido a 0.5 g L^{-1} . Este fenómeno indica que el sistema comienza a saturarse de partículas de catalizador. A partir de la saturación, un incremento de la concentración de catalizador prácticamente no aumenta la velocidad de degradación fotocatalítica del AR69.

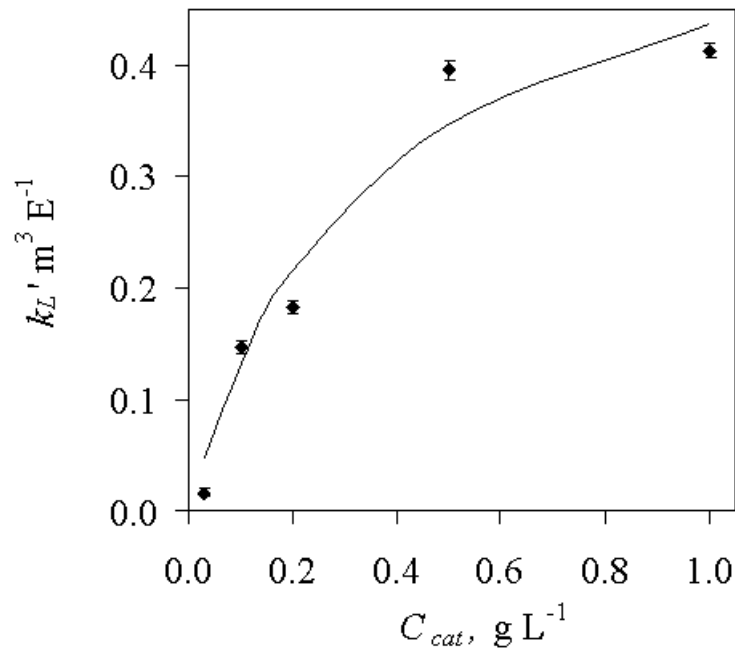


Fig. 5.12: Valores del parámetro cinético k'_L en función de la concentración de catalizador.

En la figura 5.13, para una dependencia de raíz cuadrada respecto de VVLAf, se observa que el valor del parámetro k'_{RC} se incrementa linealmente con la concentración de TiO_2 .

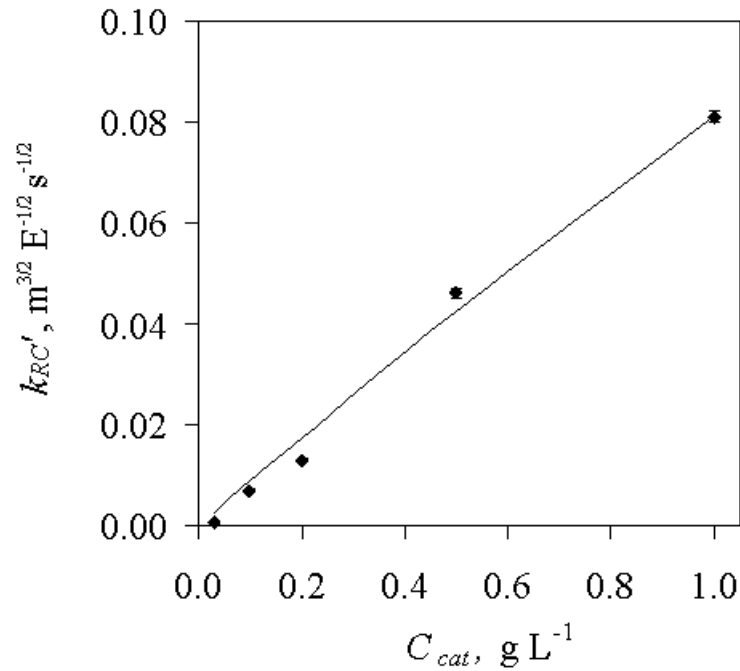


Fig. 5.13: Valores del parámetro cinético k'_{RC} en función de la concentración de catalizador.

Los valores de la constante cinética aparente de primer orden, k_p , y el parámetro de adsorción, Ψ_p , fueron obtenidos del ajuste del modelo, Ec. (4.47), a los datos del parámetro k'_p en función de la concentración de catalizador, C_{cat} , para la dependencia respecto de la VVLAF de $p=1$ y $p=0.5$.

El ajuste del modelo, Ec. (4.47), con los resultados mostrados en las figuras 5.12 y 5.13), muestra coeficientes de correlación cercanos a la unidad, para ambos casos. Del ajuste fueron obtenidos los valores de la constante cinética aparente de primer orden y del parámetro de adsorción. En la tabla 5.4 se muestran los valores de la constante cinética aparente de primer orden k_L y k_{RC} y los valores del parámetro de adsorción Ψ_L y Ψ_{RC} , para una dependencia lineal y de raíz cuadrada respecto a la VVLAF.

Tabla 5.4: Valores de las constantes cinéticas.

	k_p	Ψ_p	R
$p=L$	$0.588 \pm 0.003 \text{ m}^3 \text{ E}^{-1}$	$2.89 \pm 0.08 \text{ L g}^{-1}$	0.978 ± 0.0001
$p=RC$	$0.94 \pm 0.08 \text{ m}^{3/2} \text{ E}^{-1/2} \text{ s}^{-1/2}$	$0.095 \pm 0.009 \text{ L g}^{-1}$	0.995 ± 0.0004

Para una dependencia de orden $p = 0.5$, el valor del parámetro cinético k'_{RC} muestra una dependencia lineal respecto a la concentración de catalizador. Lo que indica que conforme se aumenta la concentración de catalizador se incrementa la velocidad de decoloración del AR69 (Ec. (4.47)). Por lo anterior, el sistema aún no alcanza la saturación de catalizador.

Los resultados obtenidos del ajuste de los modelos teóricos con los resultados experimentales, para diferentes concentraciones de catalizador y empleando una dependencia lineal y raíz cuadrática, respecto a la VVLAF, muestran coeficientes de correlación muy cercanos a la unidad. Sin embargo, es importante elegir con cual dependencia, respecto a la VVLAF, se trabajará para el ajuste de los resultados de fuente de iluminación, adición de O_2 y carga del reactor.

Las concentraciones de radiación que emplea el RFHP son bajas, ya que no se empleó ningún sistema de concentración que implique la colección de altos flujos radiativos. Por lo que, una dependencia lineal respecto a la VVLAF sería lo esperado. Además es importante destacar, que una dependencia lineal respecto VVLAF describe la saturación de catalizador, este fenómeno se observó en los resultados experimentales obtenidos en la etapa de adsorción. En la Fig. 3.9, en la etapa de adsorción, se muestra que para concentraciones de catalizador superiores a 0.5 g L^{-1} se ha alcanzado la saturación de catalizador. Mientras que, un incremento en la concentración de catalizador de 0.5 a 1.0 g L^{-1} no se incrementa la velocidad de decoloración de manera notable. Todo esto favorece la hipótesis de la dependencia lineal.

De acuerdo a lo anterior, en el ajuste de los modelos teóricos a los resultados experimentales, para los efectos de fuente de iluminación, adición de O_2 y carga del RFHP, se empleará una dependencia lineal respecto a la VVLAF.

Fuente de iluminación

El RFHP emplea como fuente de iluminación radiación solar y luz artificial (lámparas). Considerando este hecho, se estudió la influencia que presenta el empleo sólo de radiación solar o luz artificial (lámparas), durante la degradación fotocatalítica.

Las condiciones y los resultados experimentales fueron descritos en las Secciones 3.1 y 3.2.1, respectivamente. Los datos experimentales fueron ajustados a los modelos teóricos (Ec. (4.48)) como se detalló en la Sección 5.2.2. La figura 5.14 muestra los resultados obtenidos del ajuste para ambas fuentes de iluminación, para una dependencia lineal respecto a la VVLAF. Como se puede observar, los datos correlacionan aceptablemente con una función lineal, para ambas fuentes de iluminación.

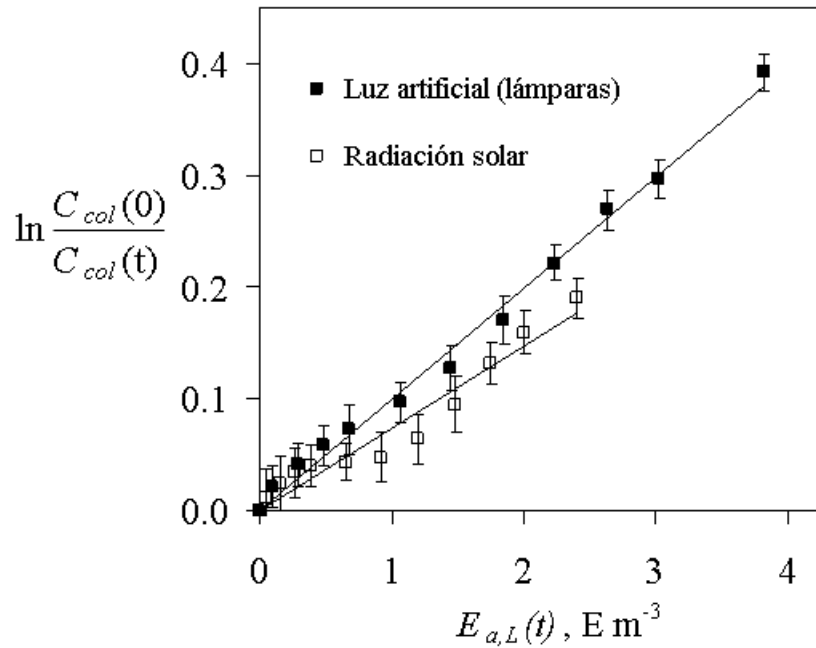


Fig. 5.14: Ajuste del modelo cinético a los resultados experimentales, para una dependencia lineal respecto la VVLAF, empleando por separado las fuentes de iluminación.

Tabla 5.5: Parámetro cinético k' , para ambas fuentes de iluminación.

	$k'_L, m^3 E^{-1}$	R
Radiación solar	0.073 ± 0.013	0.97 ± 0.02
Luz artificial	0.0998 ± 0.0075	0.996 ± 0.003

En la figura 3.12 se presenta el flujo de fotones suministrado proveniente de la radiación solar durante el tiempo del experimento. Mientras que el flujo suministrado por las lámparas fue de $3.6554 \times 10^{-5} E s^{-1}$. Como se mencionó en la Sección, el flujo de fotones entrante al sistema reactante, cuando se emplea radiación solar es menor que el suministrado por las lámparas. Al entrar un menor flujo de fotones, la cantidad de energía absorbida por las partículas de catalizador es menor y con esto la velocidad de decoloración es más baja. En la tabla 5.5 se muestran los valores de k'_L , cuando sólo se emplean lámparas y sólo radiación solar.

Con la finalidad de analizar la influencia que presenta el uso de la radiación solar o de las lámparas, como fuente de iluminación, en la degradación fotocatalítica, se determinó la fracción de fotones absorbidos por el catalizador acumulados (FFAC) en función del tiempo de reacción, para cada experimento en el que se empleó sólo radiación solar o sólo lámparas. La FFAC se calculó como la razón entre la cantidad de fotones absorbidos por el catalizador acumulados para un tiempo t y los fotones que entran al sistema reactante para el mismo tiempo t . En la Fig. 5.15 se muestra el perfil de la fracción de fotones absorbidos acumulados, para los experimentos en los que sólo se utilizó radiación solar y sólo lámparas.

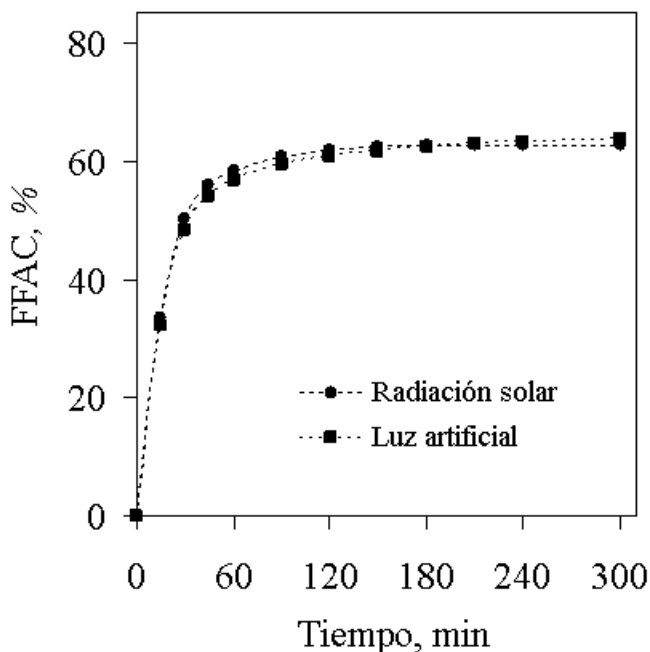


Fig. 5.15: Fracción de fotones absorbidos por el catalizador acumulados (FFAC) en función del tiempo de reacción, para los experimentos en los que sólo se utilizó radiación solar y sólo lámparas.

Como se puede observar en la figura 5.15, los perfiles de la FFAC prácticamente se trasladan. Este resultado es interesante, ya que se esperaba que la FFAC fuera mayor con el empleo de radiación solar debido a que el espectro cubre un intervalo más amplio de longitudes de onda (0.300 a 0.400 μm) respecto al espectro de emisión de lámparas UV (0.350 a 0.390 μm). Para explicar esto se analizan el espectro de emisión de la lámpara y el espectro solar para una masa de aire de 1.5 [95], así como las propiedades ópticas del catalizador TiO_2 Degussa P25 [111] y del colorante AR69 (ver Fig. 5.16).

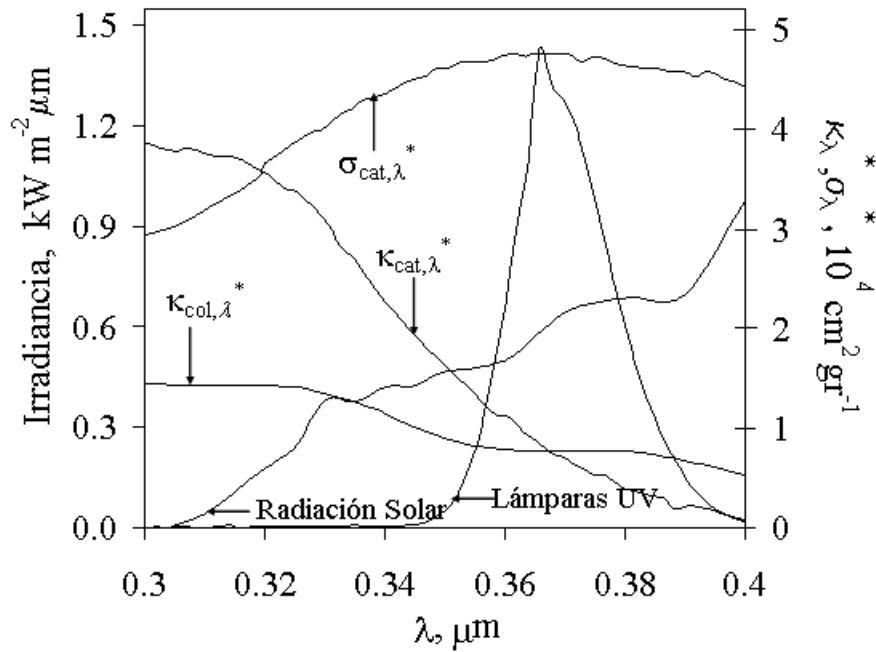


Fig. 5.16: Comparación de las propiedades ópticas del sistema heterogéneo reactante ($\kappa_{col,\lambda}^*$, $\kappa_{cat,\lambda}^*$ y $\sigma_{cat,\lambda}^*$) con los espectros de las fuentes de iluminación, radiación solar y lámparas.

El espectro de emisión de la lámpara (ver Fig. 2.3) es muy diferente al espectro solar (ver Fig. 4.2). Una comparación de éstos y de las propiedades ópticas de las partículas de catalizador y colorante se muestra en la figura 5.16. Como se mencionó con anterioridad, el espectro solar cubre un intervalo más amplio de longitudes de onda (0.300 a 0.400 μm) respecto al espectro de emisión de lámparas UV (0.350 a 0.390 μm). Esto incluye el intervalo de longitudes de onda de 0.300 a 0.330 μm , en el cual se presentan los valores más altos del coeficiente específico de absorción del catalizador y del colorante. La absorción de radiación por las moléculas de colorante influyen de manera negativa en la velocidad de decoloración, ya que disminuye la cantidad de radiación disponible para ser absorbida por el catalizador. Este fenómeno óptico explica el porque en el perfil de la FFAC, cuando se emplea radiación solar, no se refleja que el espectro solar cubra un rango más amplio de longitudes de onda. Las dos fuentes están siendo absorbidas en igual proporción por el catalizador (ver Fig. 5.15). Una posible explicación, es que la distribución producida por las lámparas sea un poco mejor. Pero falta información para una afirmación categórica.

Adición de agente oxidante

Uno de los factores determinantes en la fotocatalisis heterogénea es la adición de agentes oxidantes como peróxido de hidrógeno (H_2O_2) u oxígeno (O_2) en la solución de agua contaminada. La función del agente oxidante es capturar los electrones foto-generados y evitar la recombinación del par de carga electrón-hueco, la cual genera un decremento de la eficiencia cuántica del sistema [13, 14]. Con el objetivo de asegurar la presencia del agente oxidante, se burbujeó aire al reactor, como se detalló en la Sección 3.1. Esto tiene el beneficio adicional de mejorar el mezclado, cuando se emplean concentraciones altas de catalizador. Para concentraciones de catalizador TiO_2 de 0.030 y 0.100 g L^{-1} , las partículas se mantienen en suspensión por el proceso de recirculación de la solución. Sin embargo, a valores de concentración de catalizador superiores, el proceso de recirculación es insuficiente para mantener las partículas de TiO_2 suspendidas en la mezcla y es notorio el proceso de sedimentación de éstas cuando no se inyectan burbujas de aire.

Para evaluar el efecto de adición de aire, como fuente de oxígeno, algunos experimentos fueron llevados a cabo sin burbujeo. Las condiciones experimentales se describieron en la Sección 3.1.

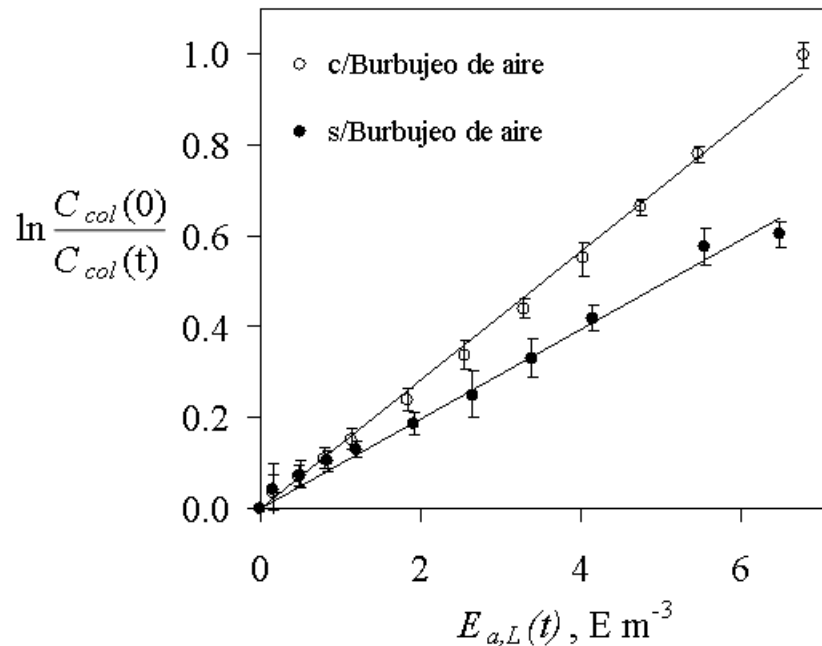


Fig. 5.17: Ajuste del modelo cinético a los resultados experimentales, para una dependencia lineal respecto la VVLAf, con y sin burbujeo de aire.

En la figura 5.17 se muestra el ajuste del modelo teórico con los resultados experimentales para una dependencia lineal respecto de la VVLAF. Como se puede observar, la cantidad de la densidad de fotones absorbidos acumulados, en ambos casos es comparable. Sin embargo, la pendiente es más pronunciada cuando se suministra O_2 , lo que indica que la velocidad de decoloración del AR69 se incrementa. Esto debido a que el burbujeo de aire permite un buen mezclado y la adición constante de O_2 como agente oxidante.

En la tabla 5.6 se muestra los valores de parámetro k'_L , para los casos con y sin burbujeo de aire. El valor de k'_L cuando se burbujea O_2 es mayor, como se observar en la tabla 5.6.

Tabla 5.6: Parámetro cinético k'_p , para el estudio de la influencia de la adición de aire.

Burbujeo	$k'_L, m^3 E^{-1}$	R
con	0.142 ± 0.006	0.998 ± 0.001
sin	0.098 ± 0.008	0.995 ± 0.007

En la Fig. 5.17 se observa que en ausencia de burbujeo de aire, no existe decoloración en la última hora de reacción, aún cuando la cantidad de la densidad de fotones absorbidos acumulados, $E_{a,L}(t)$, se incrementó en ese periodo. Este comportamiento se relaciona con el agotamiento del oxígeno disuelto en el sistema reactante, podría deberse a que con el incremento de temperatura, por la absorción de radiación por parte del sistema reactante durante la reacción fotocatalítica, el oxígeno escapa del sistema. En tal situación las cargas que migran hacia la superficie se recombinan con lo que las especies oxidantes (HO^\cdot) disminuyen considerablemente, influyendo negativamente en el proceso de decoloración.

Carga del RFHP

En la Secciones 3.1 y 3.2.1 se explicaron detalladamente la metodología experimental y los resultados obtenidos al estudiar una carga de 60 L, para dos diferentes concentraciones de catalizador 0.030 y 0.100 g L^{-1} . Los resultados experimentales fueron comparados con los obtenidos para una carga de 110 L. En esta Sección se muestra el ajuste de los modelos teóricos con los resultados experimentales, para una carga de 60 L, así como la comparación con una carga de 110 L.

En la figura 5.18 se muestra el ajuste del modelo teórico con los resultados experimentales. Como se puede observar, el ajuste sigue una función lineal para las concentraciones de

catalizador de 0.030 y 0.100 g L⁻¹, con valores del coeficiente de correlación cercano a la unidad, para ambos casos.

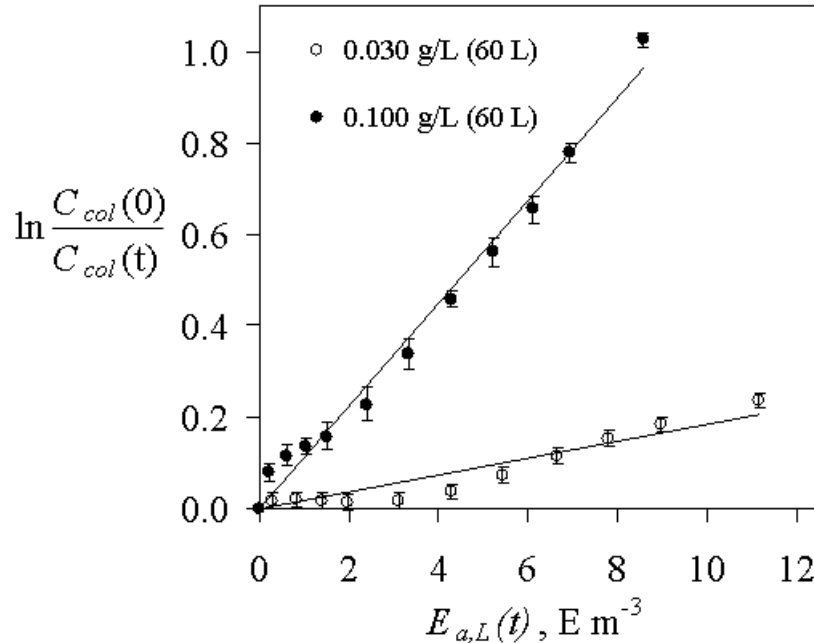


Fig. 5.18: Ajuste del modelo cinético a los resultados experimentales, para una carga de reactor de 60 L y empleando dos diferentes concentraciones de catalizador.

Los valores del parámetro k'_L se muestran en la tabla 5.7, para una carga de reactor de 60 y 110 L y concentraciones de catalizador de 0.030 y 0.100 g L⁻¹.

En la tabla 5.7 se muestran los valores del parámetro cinético k'_L , para dos diferentes cargas del RFHP y para dos diferentes concentraciones de catalizador. Para una concentración de TiO₂ de 0.030 g L⁻¹, para 60 y 110 L, la velocidad de reacción es lenta y la desviación que existe en el valor del parámetro cinético, para ambas cargas, es tal que impide observar si existe algún efecto por la carga en la velocidad de reacción. Mientras que, para una concentración de TiO₂ de 0.100 g L⁻¹, se observa que la velocidad de reacción es mayor para una carga de 110 L. Para una concentración de catalizador de 0.100 g L⁻¹, el incremento del parámetro cinético k'_L , para un carga de 110 L, se puede atribuir a los efectos desproporcionados de suministro de flujo fotónico, por parte de ambas fuentes de iluminación y la relación de la carga de 60 a 110 L.

Tabla 5.7: Parámetro cinético k'_L , para el estudio de la influencia de la carga del reactor.

Carga 60 L.		
C_{cat} g L ⁻¹	k'_L , m ³ E ⁻¹	R
0.030	0.018±0.002	0.95±0.02
0.100	0.112±0.004	0.995±0.001
Carga 110 L.		
C_{cat} g L ⁻¹	k'_L , m ³ E ⁻¹	R
0.030	0.016±0.003	0.93±0.05
0.100	0.142±0.006	0.998±0.001

Para finalizar, en este capítulo se mostró que los modelos teóricos describen adecuadamente el comportamiento del proceso de degradación fotocatalítica del AR69, para cada efecto estudiado, concentración de catalizador TiO₂, fuente de iluminación, adición de O₂ y carga del reactor. El modelo cinético que fue empleado para el ajuste de los resultados experimentales, presenta una dependencia lineal respecto a la VVLAF. Una dependencia lineal puede ser empleada para el sistema en cuestión, ya que los flujos fotónicos no son altos y los resultados experimentales son descritos por los modelos teóricos. Es importante destacar, que el trabajar con dependencia lineal facilita el manejo de los modelos.

El estudio de los diferentes efectos que influyen en el proceso de degradación fotocatalítica y el ajuste de los modelos teóricos con los resultados experimentales permitieron determinar parámetros cinéticos (la constante cinética aparente de reacción de primer orden, k y el parámetro de adsorción, Ψ). Estos parámetros cinéticos serán utilizados en el siguiente capítulo para el diseño y construcción del Reactor Fotocatalítico Híbrido.

Capítulo 6

Reactor Fotocatalítico Híbrido

En el este Capítulo se presentan los parámetros para el diseño y la construcción del Reactor Fotocatalítico Híbrido (RFH). Se denomina híbrido debido a que emplea como fuente de iluminación radiación solar y luz artificial (lámparas).

En el Capítulo 2 fueron descritos los principales parámetros que se usaron para el diseño y la construcción del Reactor Fotocatalítico Híbrido de Pruebas (RFHP). Para este reactor se resolvió un modelo térmico para evaluar la temperatura del sistema reactante, un modelo de transferencia radiativa para determinar la distribución del campo de radiación en el espacio de reacción y se propuso un modelo cinético para el proceso de decoloración del colorante AR69. Además, en el RFHP se llevó a cabo la degradación fotocatalítica del colorante antraquinónico AR69. Los resultados experimentales y teóricos obtenidos en el RFHP permiten el diseño y la construcción de un Reactor Fotocatalítico Híbrido mejor fundamentado.

6.1. Parámetros de Diseño para Reactor Fotocatalítico Híbrido

Los principales parámetros de diseño para el Reactor Fotocatalítico Híbrido (RFH) son los mismos que los establecidos para el Reactor Fotocatalítico Híbrido de Pruebas (RFHP). A continuación se exponen éstos:

- El RFHP emplea, como fuente de iluminación, radiación solar y luz artificial (lámparas), esto permite operar las 24 horas.
- En el RFHP aprovecha tanto la componente directa como la difusa, de la radiación solar.
- Para la captación de la irradiancia solar no se emplea ningún sistema de concentración.
- La carga del RFHP es de 110 L de mezcla reactante.
- El catalizador está suspendido en la solución contaminante.
- Los materiales de construcción del RFHP son de bajo costo.
- El RFHP no debe ocupar una área mayor que 1 m².
- La operación hidrodinámica del RFHP es tipo intermitente con recirculación.

El RFH es un reactor en suspensión con operación hidrodinámica tipo intermitente con recirculación, emplea como fuente de iluminación radiación solar y luz artificial (lámparas), la carga del reactor es de 110 L y el reactor debe tener área menor o igual que 1 m². Al igual que el RFHP, el nuevo diseño también fusiona las características de un reactor fotocatalítico solar de placa plana y un reactor fotocatalítico de luz artificial, en el cual las lámparas se distribuyen en el espacio de reacción.

Además de considerar los parámetros establecidos anteriormente, para el diseño del RFH se dispone de información teórica y experimental, por lo que se realizó un estudio más detallado de los siguientes parámetros:

- Mezclado. Para lograr un eficiente mezclado se analizaron los rotores radiales y axiales, empleados en sistemas gas-líquido-sólido, con el objetivo de determinar si en el RFH se puede emplear.

- Fuente de iluminación artificial (lámparas). El flujo radiativo suministrado al reactor tiene influencia en la velocidad de reacción, como consecuencia de la absorción de radiación por las partículas de catalizador. Para estudiar este efecto se analizaron 2 diferentes lámparas UV. Con el empleo del modelo de transferencia radiativa se determinó la fracción de fotones absorbidos en función de la concentración de catalizador, para el RFHP, los resultados se presentan en la Sección 6.1.2.
- Mejorar el aprovechamiento de la fuente de iluminación. En relación a la fuente de iluminación artificial se utilizó prácticamente toda la longitud de la lámpara. Para una carga de 110 L, esto implica que la longitud del reactor se incremente y la profundidad de éste disminuya, respecto al RFHP y por ende aumente el área de exposición a la radiación solar para este nuevo diseño.
- Evaluar la profundidad efectiva de penetración de la radiación en el RFH. De acuerdo con los resultados teóricos obtenidos (ver Sección 4.3.7), para una concentración de catalizador del orden de 0.050 g L^{-1} , los fotones son absorbidos muy cerca de las fronteras de la fuente de iluminación. Por lo que se analizó la profundidad de penetración de la radiación, tanto para la componente solar como para la componente artificial, considerando un sistema heterogéneo reactante. Para estas simulaciones se empleó el modelo de transferencia radiativa y los resultados se presentan en la Sección 6.1.3.
- Distribución del flujo radiativo. Una vez que se evaluó la profundidad de penetración de la radiación, se proponen 5 diferentes configuraciones para el diseño del RFH, considerando una carga de 110 L y un sistema heterogéneo reactante. Para cada configuración se realizaron simulaciones de distribución de flujo radiativo empleando el modelo de transferencia radiativa, Sección 6.1.4.
- Simulaciones teóricas-emperimentales. Se simularon experimentos de 20 horas para las diferentes configuraciones. Cada experimento considera en el día radiación solar y por la noche luz artificial (lámparas). Para estas simulaciones se emplearon resultados experimentales de la variación de la concentración del colorante (C_{col}) en función de la energía radiativa acumulada entrante en el sistema reactante (E_{acum}) y los modelo teóricos de transferencia radiativa y el cinético. Los resultados permitieron obtener perfiles temporales de decoloración y de energía acumulada entrante en el sistema reactante, para las 20 horas de reacción. Con esta información se determinó la mejor configuración para el diseño del RFH (ver Sección 6.1.4).
- Efecto de la la variabilidad de la radiación solar ante las condiciones climáticas. Para la configuración del diseño del RFH, se simularon experimentos bajo un día despejado y uno nublado, así como un día en el cual el RFH use solamente luz artificial. Esto permite analizar si el RFH funciona adecuadamente en días en los que los índices de

radiación son bajos y variables debido a la presencia de nubes, así como en días en los cuales las condiciones climáticas no permitirían operar con radiación solar, por lo que sólo se usarían lámparas. Los resultados permitieron obtener perfiles temporales de decoloración y de energía radiativa acumulada entrante en el sistema reactante, para las 20 horas de reacción (ver Sección 6.2.1).

6.1.1. Requerimientos de mezclado

El mezclado es importante en los reactores para lograr la uniformidad de la temperatura y concentración de las especies, en el volumen del reactor. El mezclado implica la unión de dos o más fases, ó dos fluidos distribuidos en ellos mismos. En las suspensiones sólido-líquido, el mezclado tiene una aplicación importante. Las partículas sólidas en un líquido generan una suspensión densa, en la cual las partículas sedimentan si no se mezclan por algún medio. Los sólidos pueden mantenerse en suspensión mediante la recirculación o con el empleo de rotores axiales [84]. Mientras que en un sistema gas-líquido-sólido, en el cual la fase líquida es la fase continua donde el gas está disperso y el sólido suspendido, se emplean rotores radiales para el mezclado [84].

De acuerdo a lo reportado en la literatura, para el sistema que se estudia, el cual está constituido por un sistema gas-líquido-sólido, el empleo de un rotor radial es la mejor opción para el mezclado. Sin embargo, dado a que en el espacio de reacción se distribuye una serie de lámparas y a que la profundidad de reactor no es lo suficientemente grande (ver Fig. 6.22) no se puede emplear dicho sistema. Por otra parte, el empleo de un difusor ha demostrado experimentalmente que es una alternativa viable, el cual permite mantener suspendidas las partículas de catalizador y dispersar el gas en la fase líquida. Por lo anterior se usará un difusor que será alimentado mediante un compresor de aire. Los detalles del difusor fueron descritos en la Sección 2.2.2 (ver Fig. 2.10).

6.1.2. Fuente de iluminación artificial

En los reactores fotocatalíticos, cuando la fuente de iluminación es luz artificial, para determinar la distribución del campo de radiación en el espacio de reacción se requiere conocer el espectro de emisión de la lámpara, así como la forma y el tamaño de la misma.

Las lámparas UV comerciales pueden clasificarse en lámparas UV de descarga de mercurio y fluorescentes. Las lámparas UV de descarga de mercurio de presión alta y media emiten altas intensidades de radiación UV. Estas lámparas son comúnmente usadas en aplicaciones ambientales. Este tipo de lámparas no son apropiadas en la fotocatálisis heterogénea con TiO_2 , debido a que la eficiencia cuántica de las reacciones fotocatalíticas disminuye cuando los valores de intensidad de radiación incidente son altos. Además, el costo de las lámparas

y el sistema de balastos es exagerado [18]. En un reactor fotocatalítico, la eficiencia máxima para la utilización de los fotones se obtiene usando fuentes de radiación UV diluidas, como lámparas de arco de mercurio de baja presión o fluorescentes [42].

La región ultravioleta (UV) del espectro electromagnético se refiere a toda la radiación con longitud de onda de 0.010 a 0.400 μm [92]. La región UV Cercana se divide en las bandas UVA, UVB y UVC, las cuales se ubican de 0.315 a 0.400, 0.280-0.315 y 0.200 a 0.280 μm , respectivamente. La región que comprende de 0.010 a 0.200 μm se denomina ultravioleta de vacío. Los rayos emitidos en la región UVB son más peligrosos para los seres vivos que los emitidos en la región UVA.

En la figura 6.1 se muestran los espectros de emisión de diferentes lámparas UV que fueron estudiadas en el presente trabajo. Las lámparas UV son de 40 W y corresponden a los modelos UVA-340, UVB-313EL y UV-LLN (General Electric).

La lámpara UVA-340 emite en un intervalo de longitud de onda de 0.300 a 0.400 μm , con un máximo en 0.340 μm . De 0.315 a 0.340 μm son los rayos UVA de longitud de onda corta, mientras que el intervalo de 0.345 a 0.400 μm se emplea para los efectos de luz negra (ver Fig. 6.1). La lámpara UVB-313EL emite en la región UVA y UVB, de 0.270 a 0.370 μm , mientras que la lámpara UV-LLN emite en la región de 0.340 a 0.400 μm , y su máximo se ubica en 0.366 μm .

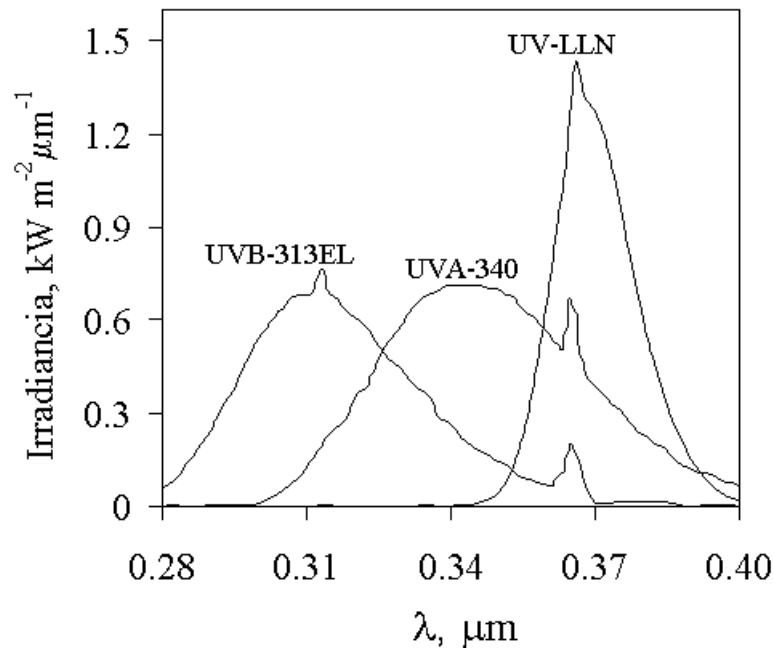


Fig. 6.1: Espectro de emisión de las diferentes lámparas UV.

En la Fig. 6.1 se observa que las lámparas UVA-340 y UVB-313EL cubren un intervalo más amplio de longitudes de onda respecto a la lámpara UV-LLN, la cual fue empleada para la degradación fotocatalítica del AR69. Esto las hace atractivas, ya que cubren el intervalo donde el coeficiente específico de absorción de catalizador TiO_2 muestra los valores más altos (ver Fig. 4.11). Lo anterior podría tener un efecto importante en la cantidad de fotones absorbidos por las partículas de catalizador. Para estudiar el efecto del empleo de las lámparas UVA-340 y UVB-313EL se realizaron simulaciones que permitieron determinar la Fracción de Fotones Absorbidos, FFA (el procedimiento se detalla en la Sección 4.3.7), para ambas lámparas. Los resultados muestran que la FFA presenta el mismo comportamiento que el observado para la lámpara UV-LLN, en todos los casos estudiados (ver Fig. 4.14). Los valores de la FFA empleando las lámparas UVA-340 y UVB-313EL presentan un incremento de aproximadamente un 7 %, en todos los casos, respecto a los valores obtenidos con la lámpara UV-LLN. Este incremento no es significativo, considerando que el espectro de emisión es muy diferente. Además dada la región del espectro donde emiten las lámparas UVA-340 y UVB-313EL, se requiere que éstas estén contenidas en cámaras, ya que el tipo más mortífero de cáncer de piel se atribuye a los rayos UVB y UVA de onda corta. El Reactor Fotocatalítico Híbrido emplea como fuente de iluminación radiación solar y lámparas, lo que implica que éste esté expuesto a la radiación solar y no pueda mantenerse aislado para el uso de lámparas que requieran cámaras. Por lo tanto, éstas no podrían ser usadas como fuente de iluminación artificial.

Por lo anterior, la lámpara UV-LLN se emplea como fuente de iluminación artificial en las simulaciones para el diseño del RFH y en la construcción del mismo. Esta lámpara ha demostrado buenos resultados experimentales. La lámpara UV-LLN fue descrita en la Sección 2.2.2.

6.1.3. Geometría

En la literatura se han reportado diversas geometrías para los reactores fotocatalíticos, como se detalló en el Capítulo 1. Cuando se tratan volúmenes grandes de solución contaminada, la configuración geométrica de los foto-reactores se complica, principalmente porque la radiación se atenúa a profundidades ópticas pequeñas, lo que implica que éstos requieran grandes extensiones de terreno. Li Puma y Po (2003) y (1999) [18, 42] han reportado aspectos geométricos entre la fuente de iluminación y el reactor que se consideran en la construcción de un foto-reactor.

En el presente trabajo se presenta el diseño de un Reactor Fotocatalítico Híbrido para una carga de 110 L. Uno de los parámetros para el diseño es que éste ocupe una área menor o igual que 1 m^2 de superficie. La geometría del Reactor Fotocatalítico Híbrido (RFH) es un paralelepípedo, esta geometría permite distribuir en el espacio de reacción las lámparas y

captar radiación solar sin empleo de algún sistema de concentración. Las dimensiones del paralelepípedo se determinarán a continuación.

Longitud

La longitud del Reactor Fotocatalítico Híbrido se fijará por la longitud de la lámpara, considerando los efectos finales de la misma. Los efectos finales se refieren al decremento de la potencia emisiva en los extremos de la lámpara. Por lo anterior, cuando la longitud del reactor y de la lámpara son comparables se observa un decremento en la eficiencia del reactor [42].

En la literatura se ha reportado la medición de la distribución del flujo radiativo emitido por diferentes lámparas. Salaiques *et al.* (2002) [22] y Cuevas *et al.* (2007) [105] determinaron la distribución del flujo radiativo emitido por una lámpara azul de luz negra de 15 W (F15T8BLB 15 W) usando un Radiómetro Digital UVX. El procedimiento empleado por los autores se describe en [22]. De acuerdo a los resultados reportados por los autores, el flujo radiativo decae en extremos de la lámpara (a una distancia de aproximadamente 0.05 m, respecto a cada extremo). Lo anterior, se puede observar en la figura 6.2. Más aún de manera visual se aprecia una distancia similar a esta, en la cual la potencia emisiva es más débil en los extremos de las lámparas que se usaron.

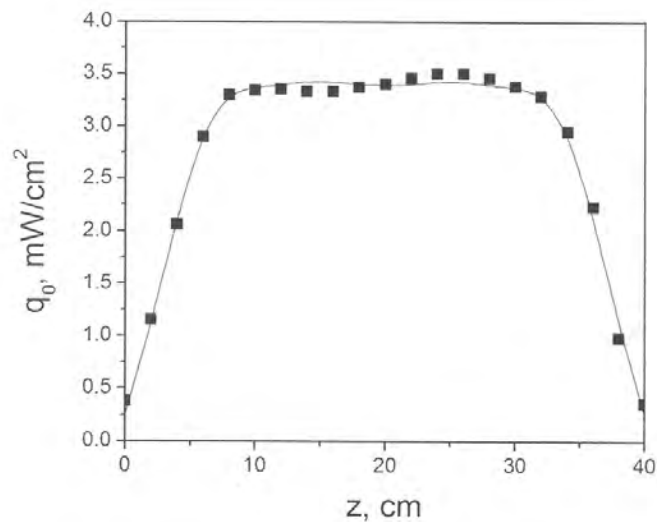


Fig. 6.2: Distribución de flujo radiativo de la lámpara (F15T8BLB 15 W, D=0.025 m y L=0.400 m) medido en la pared del tubo de vidrio [Tomada de Cuevas *et al.* (2007)[105]].

La lámpara UV-LLN tiene una longitud de 1.175 m. De esta longitud se dejarán fuera del espacio de reacción 0.175 m con con la finalidad de descartar los efectos finales. Además este espacio permitirá sujetar el tubo de vidrio, el cuál cubre la lámpara, a las paredes del reactor mediante la unión con anillos de acrílico y realizar la conexión de la lámpara. Por lo anterior, la longitud del reactor será de 1.0 m, este parámetro permanecerá fijo, sólo se variarán el ancho y la profundidad.

Profundidad

La profundidad del reactor es muy importante, tanto para la componente solar como para la artificial. Ésto, ya que la radiación se atenúa rápidamente debido a la absorción de fotones por partículas presentes en el sistema heterogéneo reactante.

Profundidad de penetración para la radiación solar

Para determinar la profundidad de penetración, para la componente solar, en el reactor se consideró un paralelepípedo (ver Fig. 2.2) y se determinó la distribución del flujo radiativo. Para ésto se consideró un sistema heterogéneo reactante, para una concentración de colorante AR69 de $18.36 \mu\text{M}$ y un intervalo de concentración de catalizador de 0.010 a 0.200 g L^{-1} . La distribución de flujo radiativo se determinó con el cálculo de la velocidad volumétrica local de absorción de fotones (VVLAf), el procedimiento para ésto fue el descrito en la Sección 4.3.5 y sólo se consideró la componente solar.

En la Fig. 6.3 se muestran perfiles normalizados de la VVLAf en función de la coordenada vertical del reactor, empleando una concentración de colorante de $18.36 \mu\text{M}$ y diferentes concentraciones de catalizador TiO_2 , para la componente solar. En esta figura se puede observar que para una concentración de catalizador de 0.020 g L^{-1} , el 80 % de la VVLAf se atenúa en los primeros 0.02 m. Mientras que para una concentración de catalizador de 0.100 g L^{-1} , el 80 % se atenúa a una distancia de 0.005 m.

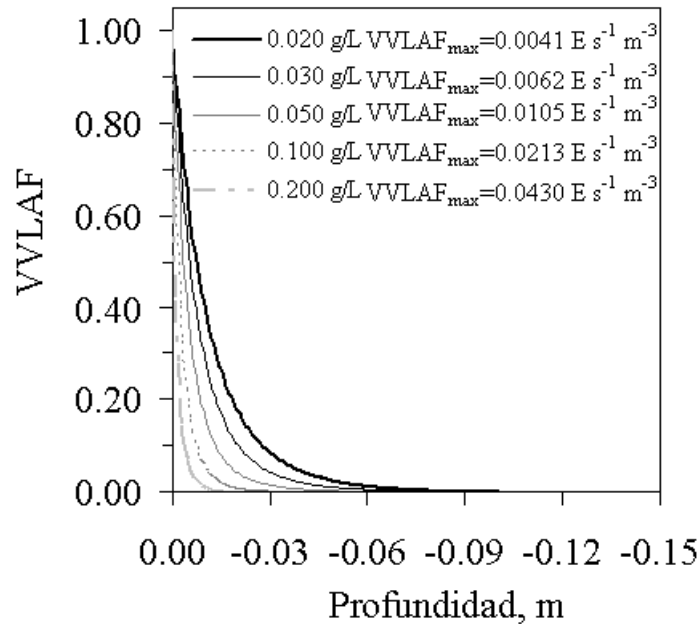


Fig. 6.3: Perfiles de la distribución de la VVLAf en función de la profundidad del reactor, para un sistema heterogéneo reactante con una concentración de colorante AR69 de $18.36 \mu M$ y para diferentes concentraciones de catalizador.

Profundidad de penetración para la luz artificial

Para estudiar el radio efectivo de penetración, se consideró la emisión de una sola lámpara UV-LLN, propagándose en un sistema heterogéneo reactante en un espacio de reacción cuya área es de 0.16×0.16 m. Se determinó la distribución de la VVLAf en el espacio de reacción, para una concentración de colorante AR69 de $18.36 \mu M$ y diferentes concentraciones de partículas de catalizador. Los resultados se muestran en la Fig. 6.4. Como se puede observar, para concentraciones de TiO_2 bajas de 0.005 y 0.010 g L^{-1} , la distribución de la VVLAf no es muy uniforme. Mientras que, al incrementar la concentración de catalizador de 0.030 a 0.100 g L^{-1} , la distribución de la VVLAf decae rápidamente en la frontera de la lámpara.

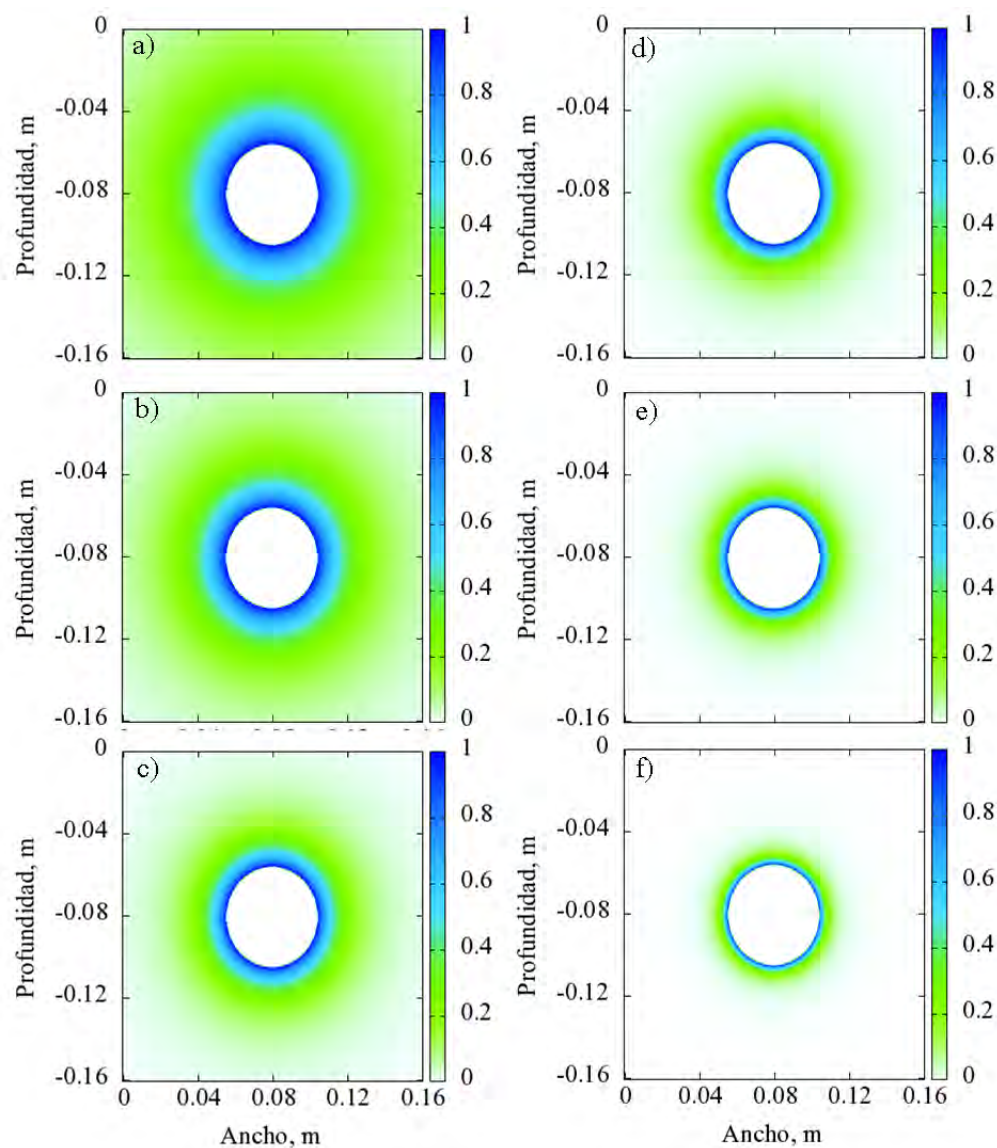


Fig. 6.4: Distribución normalizada de la VVLA, empelando sólo una lámpara y una concentración de colorante AR69 de $18.36 \mu\text{M}$ y diferentes concentraciones de catalizador: a) 0.005, b) 0.010, c) 0.020, d) 0.030, e) 0.050 y f) 0.100 g L^{-1} .

En la Fig. 6.5 se muestra el diámetro efectivo, en el cual se atenúa el 80 % de la VVLA, en función de la concentración de catalizador. Para determinar la VVLA se empleó una concentración de colorante de AR69 de $18.36 \mu\text{M}$. La línea punteada indica el diámetro de la lámpara.

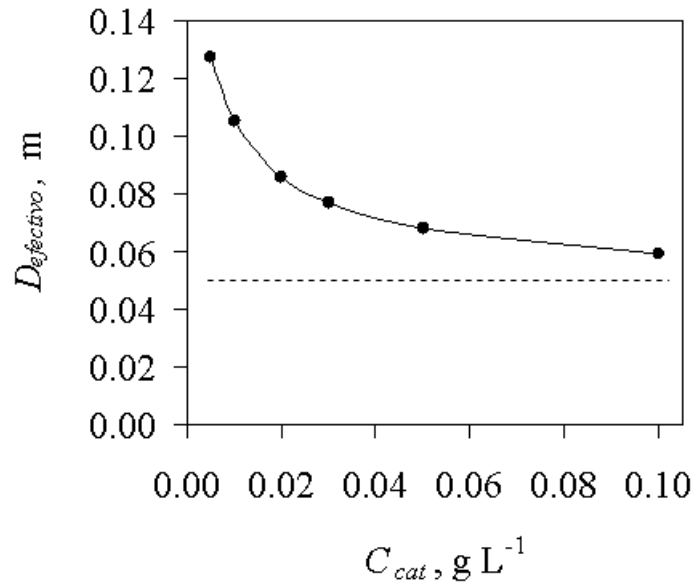


Fig. 6.5: Perfil del diámetro efectivo en función de la concentración de catalizador, para el 80 % de la atenuación de la VVLAf.

Como se puede observar para la fuente de iluminación artificial, al incrementar la concentración de catalizador de 0.010 a 0.030 g L^{-1} , el diámetro efectivo decrece exponencialmente tendiendo al diámetro de la lámpara. Mientras que para la fuente de iluminación solar, los resultados indican que para una concentración de catalizador de 0.100 g L^{-1} y de colorante 18.36 μM , la profundidad de penetración de los fotones es de aproximadamente 0.02 m y a profundidades mayores, el sistema es ópticamente opaco. Éstos resultados indican que la profundidad óptica del reactor, para ambas fuentes de iluminación, no debe ser mucho mayor a 0.02 m, tal como lo reporta Alfano *et al.* (2000) [38].

Ancho

Los resultados obtenidos, en relación a la profundidad de penetración para la componente solar y artificial, demuestran que la distribución de la VVLAf es atenuada a profundidades pequeñas, cuando se emplean moléculas de colorante y concentraciones de catalizador altas (ver Figs. 6.3 y 6.4).

De acuerdo a lo anterior, la longitud de RFH se incrementó a 1.0 m, respecto al RFHP, lo que implica que la profundidad del reactor disminuirá. Considerando que el diámetro efectivo de la lámpara es pequeño, el efecto de distribuirlas en una o en dos filas no es tan importante desde el punto de vista radiativo. Esto en principio facilita el diseño de

reactores menos profundos, si las lámparas se distribuyen en una sola fila. Por lo que, para la propuesta del Reactor Fotocatalítico Híbrido se analizará un paralelepípedo con una fila de 6 lámparas. Se jugará con las dimensiones ancho y profundidad de paralelepípedo, manteniendo fija la cantidad de lámparas y la carga (110 L), aspectos empleados en el diseño del RFHP. A continuación se presentan las simulaciones realizadas para diferentes configuraciones propuestas para el diseño del RFH, para esto se emplearán los resultados teóricos y experimentales obtenidos en el RFHP.

6.1.4. Simulaciones para el diseño del Reactor Fotocatalítico Híbrido

En esta Sección se muestra la distribución de la VVLA_F en el espacio de reacción, para diferentes dimensiones del reactor. En las simulaciones se consideró un sistema heterogéneo reactante, para una concentración de catalizador TiO₂ de 0.030 g L⁻¹ y una concentración de moléculas de colorante AR69 de 18.36 μM, estas concentraciones fueron seleccionadas para que la profundidad óptica del sistema no resulte demasiado baja.

En la tabla 6.1 se muestran las especificaciones de ancho y profundidad de las diferentes configuraciones.

Tabla 6.1: Dimensiones de las diferentes configuraciones.

Configuración	Profundidad, m	Ancho, m	Área de exposición, m ²
RFHP	0.300	0.500	0.333
C1	0.200	0.500	0.500
C2	0.180	0.555	0.555
C3	0.160	0.625	0.625
C4	0.140	0.714	0.714
C5	0.120	0.833	0.833

La distribución de las lámparas en el espacio de reacción se puede apreciar en la Fig. 6.6.

Distribución de la VVLAf en las diferentes configuraciones geométricas

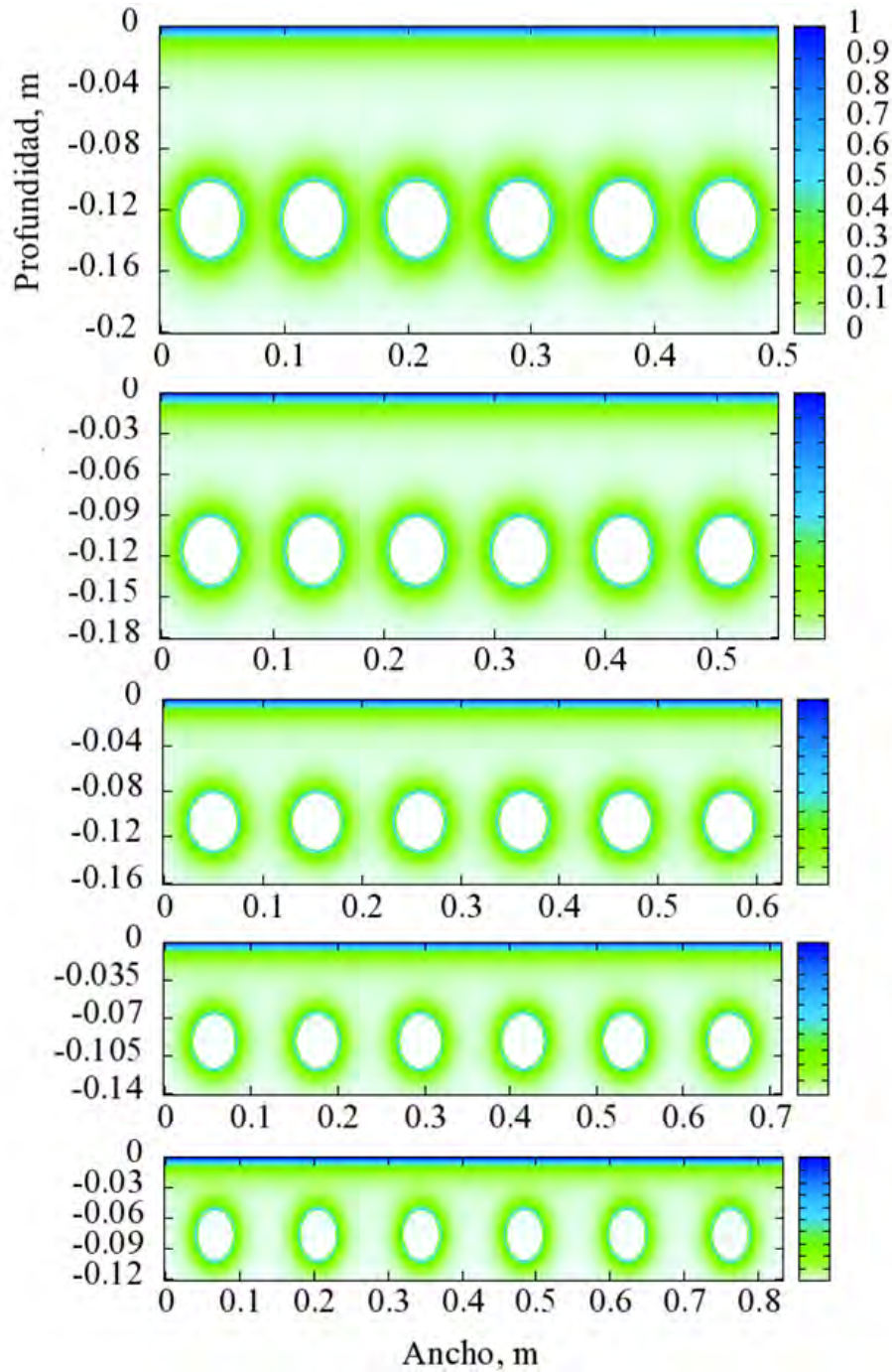


Fig. 6.6: Distribución normalizada de la VVLAf, en las distintas configuraciones, para una concentración de colorante de $18.36 \mu\text{M}$ y de catalizador de 0.030 g L^{-1} .

En la Fig. 6.6 se muestra la distribución normalizada de la VVLA, para las diferentes configuraciones, empleando un sistema heterogéneo reactante, para una concentración de colorante de $18.36 \mu\text{M}$ y una concentración de catalizador de 0.030 g L^{-1} .

Es importante destacar que en las simulaciones el ancho del RFH se incrementa en cada configuración (ver Fig. 6.6).

Simulaciones teórico-experimentales, para las diferentes configuraciones

En esta Sección se describen las simulaciones teórico-experimentales que fueron realizadas con la finalidad de seleccionar la configuración del reactor para el diseño del RFH. Las simulaciones se realizaron para las 5 configuraciones detalladas en la tabla 6.1 y para la configuración del RFHP (ver Fig 2.4). Se consideró una concentración de partículas de catalizador de 0.100 g L^{-1} y una concentración inicial de colorante de $18.36 \mu\text{M}$.

De la parte experimental (ver Capítulo 3), se tomó un experimento en particular. El experimento, efectuado el día 17 de Abril del 2008, en el cual se empleó una concentración de catalizador de 0.100 g L^{-1} y una concentración inicial de colorante de $18.36 \mu\text{M}$. De este experimento se obtuvo la información del perfil temporal de decoloración (ver Fig. 3.9) y la variación de radiación solar incidente con el tiempo. Con los resultados experimentales fue posible determinar la cantidad de energía radiativa entrante acumulada por unidad de volumen del sistema, E_{acum} (E m^{-3}), proveniente de ambas fuentes de iluminación, para cada intervalo de tiempo.

La cantidad de energía radiativa entrante acumulada para cada intervalo de tiempo es una variable, ya que la radiación solar cambia a lo largo del día. El procedimiento para el cálculo de la E_{acum} consiste en dos etapas: en la primera se determinan los espectros transmitidos normalizados, tanto para la componente solar como la artificial, F_{sol} y F_{lamp} y el área efectiva de exposición a la radiación solar. El área efectiva de exposición, $A_{efec}(t)$ se determina para cada intervalo de tiempo, debido al movimiento aparente del sol. $A_{efec}(t)$ es la sustracción del área de exposición y la sombreada por las paredes del reactor, los datos de entrada son el día juliano ¹ y el tiempo solar. Para el cálculo de F_{sol} y F_{lamp} , se requiere los datos del flujo radiativo espectral para la componente solar y artificial, $q_{\lambda,sol}$ y $q_{\lambda,lamp}$, respectivamente, así como la transmitancia espectral del vidrio, τ_{λ} (ver Fig. 2.1). Para la componente solar se emplean los datos del espectro solar UV para una masa de aire de 1.5 (ver. Fig. 4.2) [95]. Con lo anterior se aplica la fórmula (6.1).

$$F_i = \frac{1 \times 10^{-9}}{N_A h c} \int_{0,3\mu\text{m}}^{0,4\mu\text{m}} \frac{\tau_{\lambda} q_{\lambda,i} d\lambda}{\int_{0,3\mu\text{m}}^{0,4\mu\text{m}} q_{\lambda,i} d\lambda}, \quad (6.1)$$

¹El día juliano es el número de días desde el día 1^{ro} de enero hasta el día en consideración.

donde el subíndice i indica la componente de iluminación.

La segunda etapa consiste en el cálculo de la cantidad de energía radiativa entrante acumulada. Para esto, los datos de irradiación a lo largo del día, $q_0(t)$ (ver Fig. 6.9) se introducen en el modelo y se determina la cantidad de energía radiativa entrante acumulada, E_{acum} . En la Fig. 6.7 se muestra el diagrama de flujo para el cálculo de la E_{acum} para cada intervalo de tiempo de reacción.

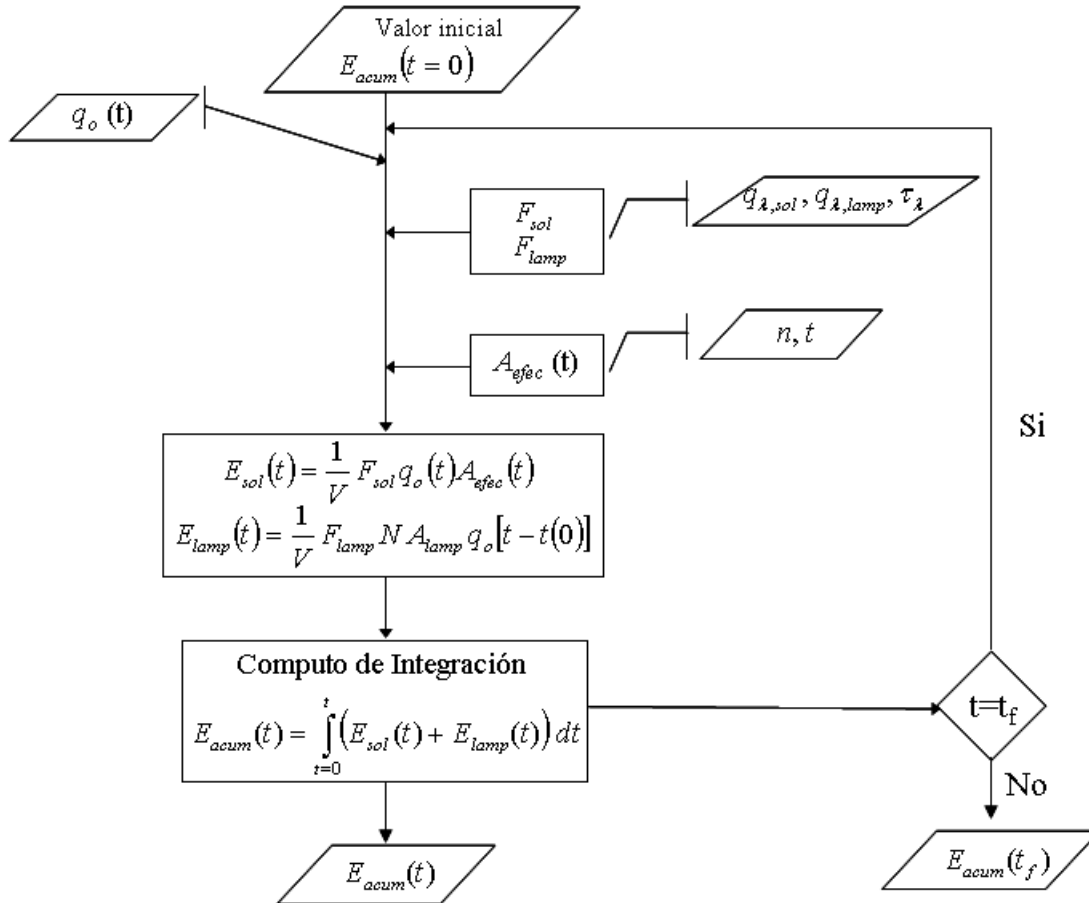


Fig. 6.7: Diagrama de flujo para el cálculo de la E_{acum} en cada intervalo de tiempo.

Una vez que se determinó la cantidad de energía radiativa entrante acumulada para cada intervalo de tiempo de reacción, se obtuvo el perfil de decoloración en función de la E_{acum} (ver la Fig 6.8). Mediante un ajuste exponencial de la variación de la concentración del colorante en función de la E_{acum} , se obtiene la expresión, Ec. (6.2).

$$C_{col} = C_{col}(0) \exp(-\alpha_{acum} E_{acum}), \quad (6.2)$$

donde $C_{col}(0)$ es la concentración inicial del colorante de $18.36 \mu\text{M}$ ($t=0$) y el parámetro de ajuste $\alpha_{acum}=0.0919 \text{ m}^3 \text{ E}^{-1}$.

Una vez que se conoce la expresión que permite determinar la concentración del colorante con información de energía radiativa entrante acumulada, esta se utiliza para hacer simulaciones simplificadas de la degradación fotocatalítica del AR69, para las distintas configuraciones (ver tabla 6.1). Las simulaciones fueron efectuadas para un tiempo de reacción de 20 horas, las fuentes de iluminación se emplearon por separado, las primeras 8 horas radiación solar y las 12 horas restantes luz artificial. Esto pensando en que el objetivo de principio del RFH es poder tener una operación continua durante las 20 horas.

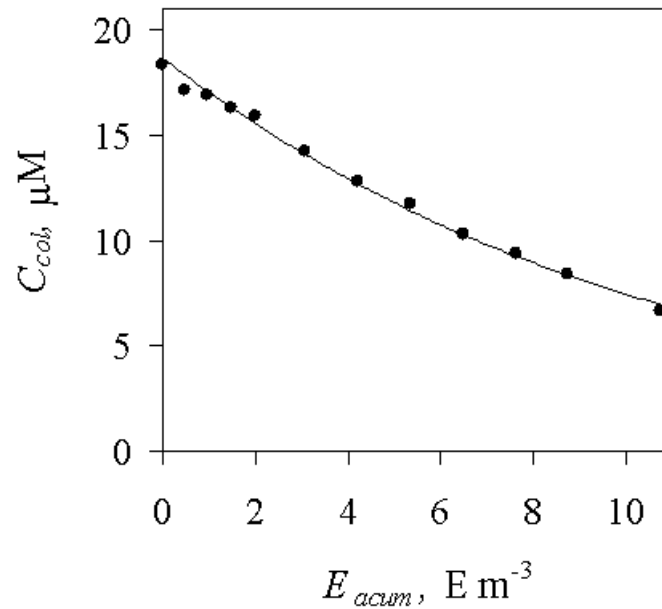


Fig. 6.8: Perfil de decoloración en función de la energía radiativa entrante acumulada, para el día 17 de Abril del 2008.

Para realizar las simulaciones teórico experimentales, para la diferentes configuraciones, se seleccionó un día despejado, el 25 de Mayo del 2008 (ver Fig. 6.9). Para este día en particular se calculó la cantidad de energía radiativa entrante acumulada (E_{acum}), para cada configuración. En la figura 6.10 se muestra la E_{acum} en función del tiempo, para las distintas configuraciones. En esta figura se incorporaron los resultados de la energía radiativa entrante acumulada para la configuración del RFHP, con el objetivo de realizar una comparación.

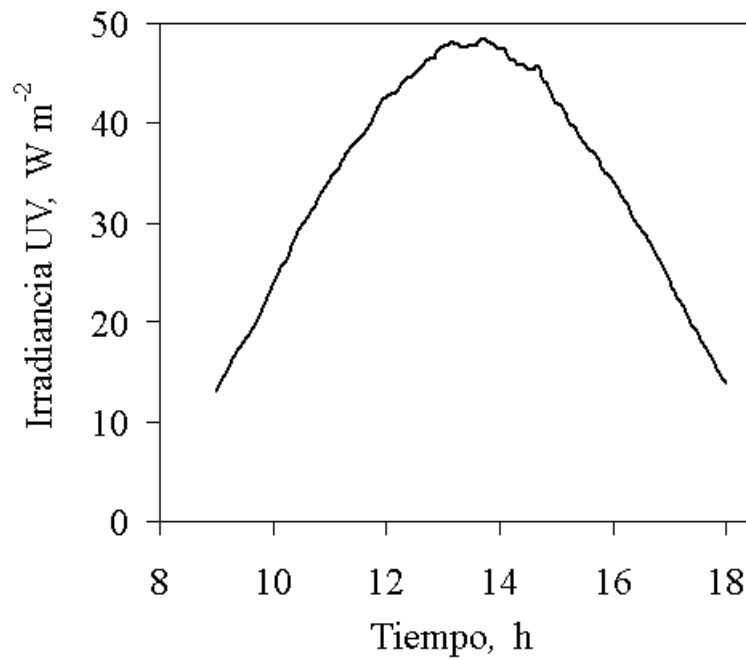


Fig. 6.9: Variación de la irradiancia solar UV en función del tiempo, para el día 25 de Mayo del 2008.

En la Fig 6.10 se observa que para las diferentes configuraciones, cuando se emplea la componente artificial (12 horas restantes), la pendiente tiene el mismo valor, ya que siempre se suministra la misma cantidad de energía radiativa, excepto en el caso del RFHP, en el cual el valor de la pendiente cambia. Esto se debe a que, para las otras configuraciones se aprovechó prácticamente toda la longitud útil de la lámpara, mientras que el RFHP no. Esto hace que la cantidad de energía radiativa entrante acumulada sea menor en esta última configuración. La forma del perfil la establece la componente solar, ya que al incrementar el ancho del reactor se incrementa el área de exposición y con ello la E_{acum} .

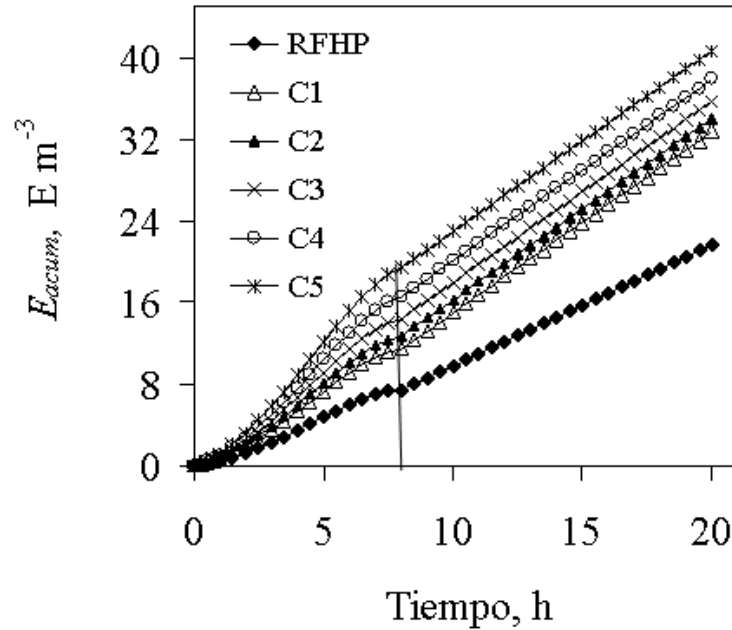


Fig. 6.10: Energía entrante acumulada en función del tiempo, para las distintas configuraciones.

Con la finalidad de observar la relación que existe entre la cantidad de energía radiativa absorbida por el sistema reactante y la cantidad de energía radiativa entrante al sistema, se determinó la fracción instantánea de fotones absorbidos en cada tiempo t (FIFA), para las diferentes configuraciones. Esta fracción es la razón entre la cantidad de fotones absorbidos por las partículas de TiO_2 y la cantidad de fotones entrantes al sistema. Para la evaluación de la cantidad de fotones absorbidos en cada instante de tiempo, para cada configuración se empleó el modelo de transferencia radiativa.

En la Fig. 6.11 se presentan los resultados obtenidos de la FIFA en función del tiempo de reacción. En los perfiles temporales de la FIFA, para las diferentes configuraciones se observa un incremento de ésta, debido a la disminución de la concentración de moléculas de colorante por la reacción fotocatalítica. Adicionalmente, en la Fig. 6.11 se puede observar que el porcentaje la FIFA es similar para las configuraciones en cuestión. Lo que indica que en cada instante de tiempo, la fracción de fotones absorbidos es prácticamente la misma, para todas las configuraciones. Esto se debe a que la profundidad de penetración efectiva de la radiación es pequeña comparada con las dimensiones de todas las configuraciones propuestas. Por lo tanto en todas ellas se alcanza prácticamente toda la absorción posible.

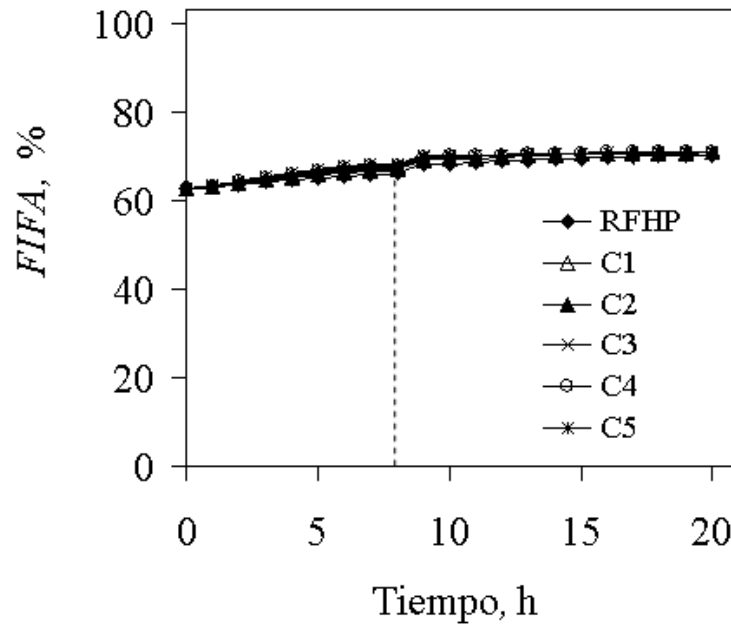


Fig. 6.11: Perfiles de la Fracción Instantánea de Fotones Absorbidos (FIFA) en función del tiempo, para las distintas configuraciones.

En la figura 6.12 se presentan las simulaciones de los perfiles de decoloración en función del tiempo, para las distintas configuraciones. Estos perfiles se determinaron empleando la Ec. (6.2). Para cada tiempo t , se calcula la concentración de colorante a partir de la cantidad de energía radiativa entrante acumulada desde el tiempo inicial t_0 al tiempo t .

El proceso de decoloración se ve favorecido con el incremento del área de exposición de la radiación solar, ya que se incrementa la cantidad de energía radiativa entrante acumulada (ver Fig. 6.12). El incremento de área de exposición favorece el proceso de decoloración. Sin embargo, se debe tener en cuenta que al incrementar el área de exposición se incrementa el espacio de suelo a utilizar. Por otro lado, también se disminuyó la altura del reactor, lo cual pasado cierto límite hace poco práctica su operación.

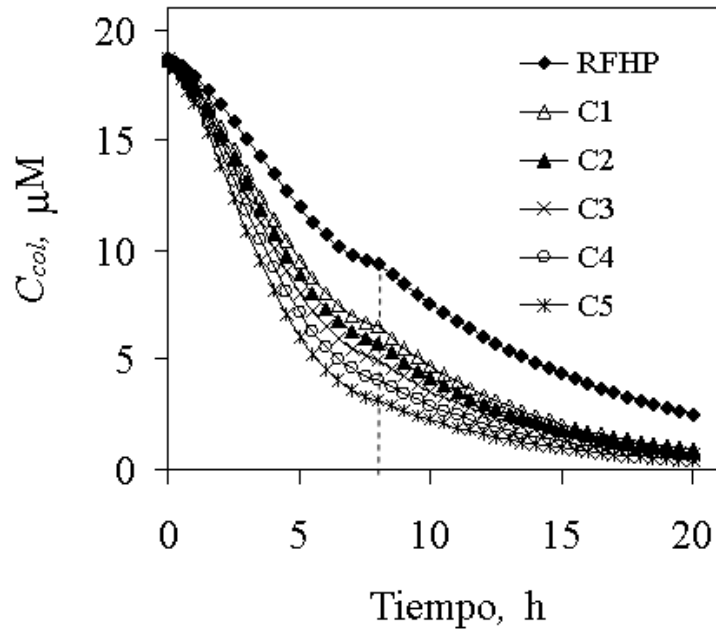


Fig. 6.12: Simulaciones de los perfiles temporales de decoloración, para las distintas configuraciones.

Para tener una idea del valor de la velocidad de decoloración, se determinó la velocidad de decoloración instantánea, r_{decol} . Para el cálculo de la r_{decol} , se consideró el modelo cinético propuesto, Ec. (4.46), para un orden $p=1$ respecto a la VVLA. Para cada tiempo t , se conoce la concentración de colorante (C_{col}) y la cantidad de moles de fotones absorbidos por las partículas de catalizador ($e_{abs,L}$). La velocidad de decoloración instantánea, r_{decol} , está dada por

$$r_{decol} = k'_L C_{col} e_{abs,L}(t), \quad (6.3)$$

donde el parámetro cinético k'_L ($\text{m}^3 \text{E}^{-1}$) está dado por

$$k'_L = k_L \frac{\Psi_L C_{cat}}{1 + \Psi_L C_{cat}}, \quad (6.4)$$

Los valores de los parámetros cinéticos k_L y Ψ_L se determinaron en el Capítulo 5. k_L y Ψ_L son $0.5879 \pm 0.0027 \text{ m}^3 \text{E}^{-1}$ y $2.8910 \pm 0.0804 \text{ L g}^{-1}$, respectivamente.

Empleando la expresión (6.3) se calculó la velocidad de decoloración instantánea para cada tiempo t , los resultados se presentan en la Fig. 6.13.

Los resultados de la velocidad de decoloración instantánea demuestran que ésta se favorece con el incremento de área de exposición para la componente solar. Mientras que para las 12 horas restantes, cuando se emplean lámparas, la velocidad de decoloración disminuye con el incremento de área, esto se atribuye a que la concentración del colorante disminuye considerablemente en la primera etapa de reacción.

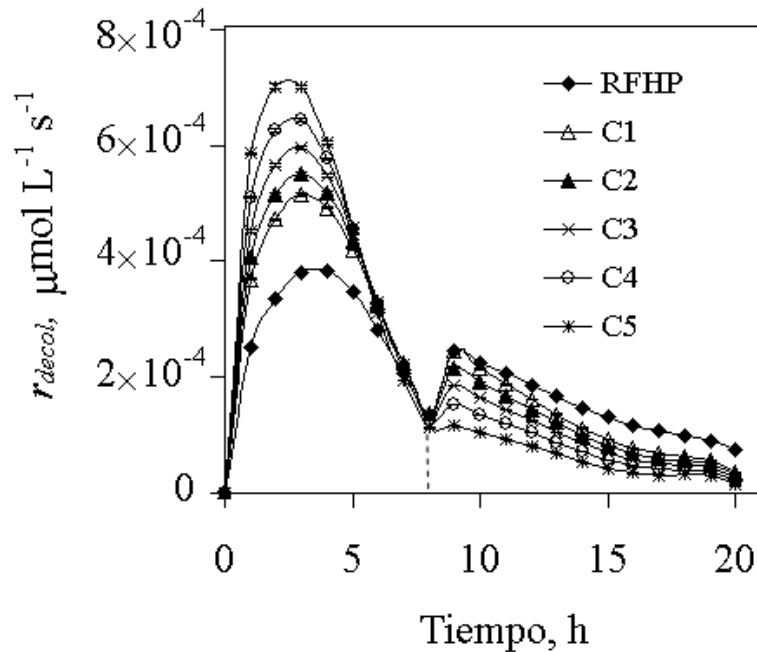


Fig. 6.13: Simulaciones de la velocidad de decoloración instantánea, para las distintas configuraciones.

En la Fig. 6.13 se pueden observar dos máximos en la velocidad de decoloración instantánea, para todas las configuraciones estudiadas. El primer máximo se atribuye a que la irradiancia solar presenta su valor máximo (ver Fig. 6.9), por lo que el flujo de fotones absorbidos se incrementa y esto produce que la velocidad de reacción instantánea presente un máximo. Mientras que el segundo máximo se atribuye a que al cambiar de fuente de iluminación, de radiación solar a luz artificial, se incrementó el flujo de fotones suministrados y con esto el flujo de fotones absorbidos, favoreciendo a la velocidad instantánea de decoloración.

Para el diseño del Reactor Fotocatalítico Híbrido, se requiere buscar un balance no sólo entre la profundidad y el ancho del reactor, sino quizá más importante un balance entre la cantidad de energía radiativa entrante proveniente de la componente solar y de la componente artificial. De acuerdo con los resultados obtenidos en las simulaciones teórico-

experimentales durante las primeras 8 horas, se observó que al incrementar el área de exposición 0.333 m^2 a 0.833 m^2 , la cantidad de E_{acum} se incrementa (ver Fig. 6.10) y por lo tanto la velocidad de decoloración se ve favorecida de manera importante (ver Fig. 6.12). Si se deseará obtener la máxima velocidad de decoloración se escogería la configuración C5. Sin embargo, el emplear un sistema que tenga una área de exposición de 0.833 m^2 beneficia a la componente solar, ya que los niveles de la energía radiativa acumulada entrante son altos (ver Fig. 6.10), pero esto implica que el papel de las lámparas sea insignificante, ante el proceso de decoloración (ver Fig. 6.12). Por su parte, la configuración C1, tiene un área de captación de radiación solar menor que la configuración C5, los niveles de energía radiativa acumulada son bajos y por ende un menor grado de decoloración. Ninguna de estas dos opciones reflejan el balance entre la cantidad de energía radiativa entrante. Por su parte en la configuración C3, el área de captación de radiación solar es de 0.625 m^2 y existe un balance entre la cantidad de energía radiativa entrante; es decir, en ausencia de radiación solar las lámparas son capaces de contribuir con una cantidad similar de fotones (ver Fig. 6.14). Además que, el porcentaje de decoloración en las primeras 8 horas es de 75 % y el 25 % restante se decolora empleando las lámparas. Por lo que la radiación solar tiene un peso muy importante en el proceso de decoloración en esta configuración, cuando los niveles de irradiancia solar UV son semejantes a los reportados en la Fig. 6.9.

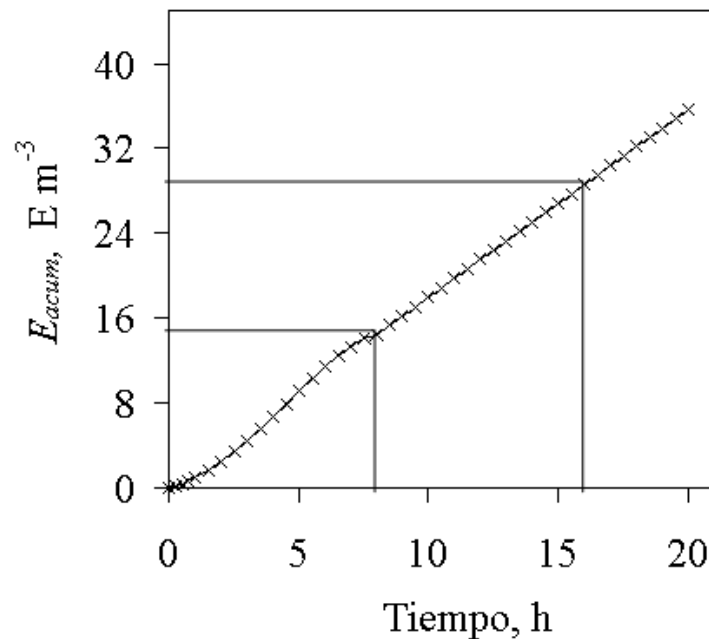


Fig. 6.14: Energía entrante acumulada en función del tiempo, para la configuración C3.

Por lo anterior, la configuración C3 fue seleccionada para el diseño del RFH (ver Tabla 6.1), cuya área de exposición a la radiación solar es de 0.625 m^2 y la profundidad de reactor es

de 0.16 m. Con esta configuración, se observa la decoloración completa después de 20 horas de reacción. La configuración C3 permite un balance entre la profundidad y el área de exposición del reactor. El área de exposición se incrementó al doble respecto al RFHP. Sin embargo, se aprovechó prácticamente toda la longitud de la lámpara, la profundidad del reactor es menor y se incrementó el porcentaje de decoloración respecto al obtenido en el RFHP (ver Fig. 3.9), empleando la misma cantidad de lámparas y aprovechando al máximo la radiación solar.

6.2. Diseño del Reactor Fotocatalítico Híbrido

Como se explicó anteriormente, la configuración C3 (ver la Tabla 6.1) fue seleccionada para el diseño del Reactor Fotocatalítico Híbrido. En esta Sección se muestra el diseño y la construcción del Reactor Fotocatalítico Híbrido.

6.2.1. Simulaciones teórico-experimentales

En esta Sección se presentan simulaciones teórico-experimentales realizadas para la configuración C3, seleccionada para el diseño del Reactor Fotocatalítico Híbrido, el cual tendrá un área de exposición a la radiación solar de 0.625 m^2 y una profundidad de 0.160 m. En el espacio de reacción se distribuirán las lámparas UV-LLN de 40 W (Philips 40 W).

Las simulaciones teórico-experimentales tienen como objetivo analizar la influencia del flujo radiativo suministrado en la velocidad de decoloración. Para esto se emplean los datos de irradiancia solar para un día nublado (10 de Julio del 2008) y los resultados son comparados con un día despejado (25 de Mayo del 2008) y un día en el cual sólo se emplean lámparas UV. En la Fig. 6.15 se muestran la variación de la irradiancia solar UV a lo largo del día para el 10 de julio comparado con la irradiancia solar UV del día 25 de Mayo del 2008. Para el día 10 de Julio del 2008, se puede observar en la Fig 6.15 la presencia de nubes durante el día, lo que tendrá un efecto en la velocidad de decoloración.

Recapitulando, las simulaciones se realizan empleando las fuentes de iluminación por separado, las primeras 8 horas se emplea radiación solar y las 12 horas restantes luz artificial. Con los datos de irradiancia UV obtenidos para el día 10 de Julio se calculó la cantidad de energía radiativa acumulada, para un intervalo de tiempo de 20 horas.

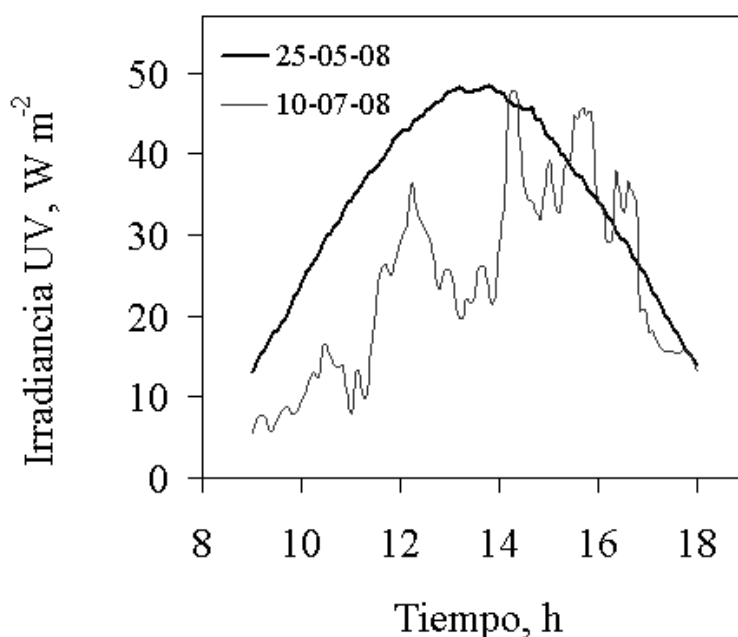


Fig. 6.15: Comparación de perfiles de la variación de la irradiación solar UV, para los días 25 de Mayo y 10 de Julio del 2008.

En la Fig. 6.16 se presenta los resultados obtenidos de la E_{acum} en función del tiempo, para el día 10 de Julio. Además, en esta figura se muestra el perfil temporal de la E_{acum} , determinado para el día 25 de Mayo del 2008 y para un día en el que sólo se emplean lámparas, con la finalidad de comparar. Estos resultados son importantes, ya que permite analizar cuanto puede influir realizar una corrida experimental en un día nublado respecto a un día despejado, o cuando sólo se emplean lámparas como fuente de iluminación durante las 24 horas de reacción de decoloración.

En la Fig. 6.16 se puede observar que el día 10 de Julio del 2008, la presencia de nubes durante las primeras 5 horas del día (ver Fig. 6.15) influye en la cantidad de E_{acum} , disminuyendo este valor en un 30 % respecto al obtenido el día 25 de Mayo del 2008, para la componente solar. Mientras que cuando el sistema sólo emplea lámparas UV, el comportamiento de los valores de la E_{acum} es semejante al obtenido para un día despejado (25 de Mayo del 2008). Este resultado es interesante, ya que indica que el reactor puede ser sólo operado con lámparas y los resultados serán semejantes a los obtenidos para un día despejado.

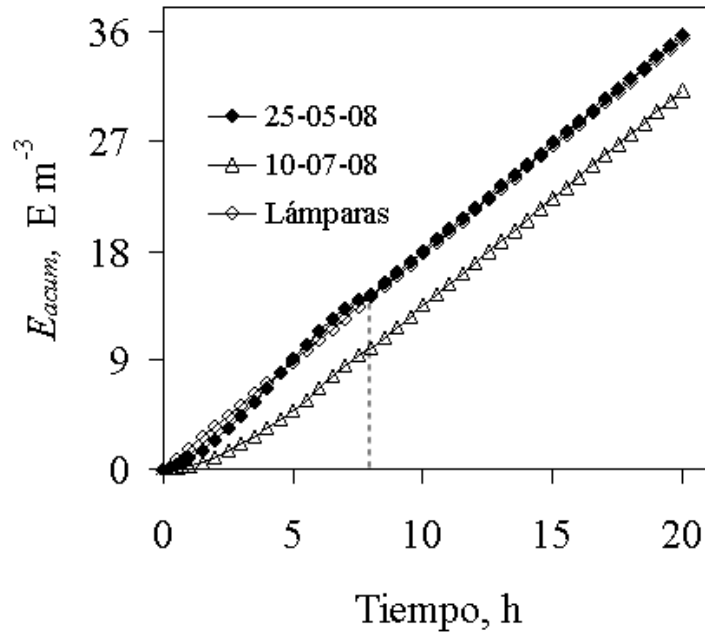


Fig. 6.16: Energía entrante acumulada en función del tiempo, para dos distintos día del año y para un día en el cual sólo se emplean lámparas UV.

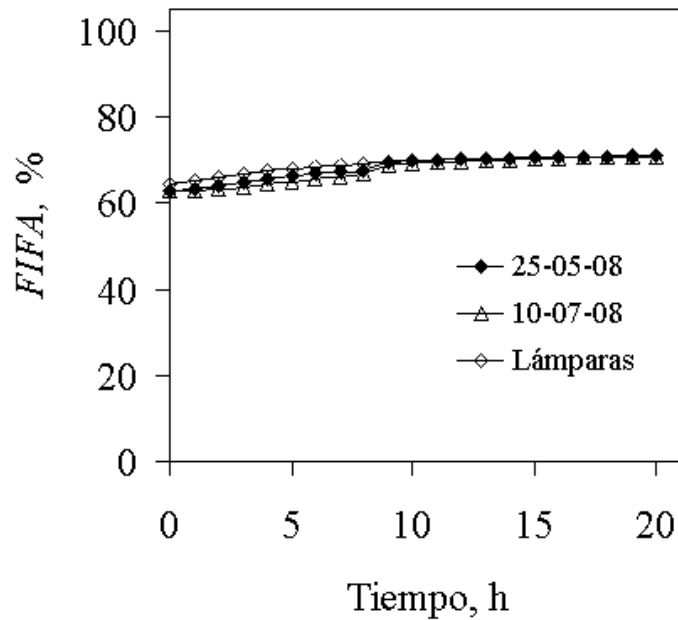


Fig. 6.17: Perfiles de la Fracción Instantánea de Fotones Absorbidos, para dos distintos días del año y para un día en el cual sólo se emplean lámparas UV.

En la Fig. 6.17 se presentan los resultados obtenidos de la FIFA en función del tiempo de reacción. Como se puede observar, la fracción de fotones absorbidos prácticamente es la misma para los días 10 de Julio y 25 de Mayo del 2008, así como para un día en particular en el que se emplean sólo lámparas. Los resultados fueron consistentes con los obtenidos anteriormente (ver Fig. 6.11).

En la figura 6.18 se presentan las simulaciones de los perfiles de decoloración en función del tiempo, para dos diferentes días. El proceso de decoloración se ve influenciado cuando el día está nublado (10 de Julio del 2008). En las primeras 8 horas, al sistema reactante está entrando una menor cantidad de energía radiativa, ocasionando que el grado de decoloración disminuya de un 70 % a un 55 % aproximadamente, respecto a un día despejado (25 de Mayo del 2008). Sin embargo, para un tiempo de reacción de 20 horas se logra la decoloración completa. Este resultado es interesante, ya que indica que un día nublado no influye de manera global el proceso de decoloración, las lámparas finalizan exitosamente con el proceso de decoloración, ante la variabilidad de la radiación solar a lo largo del día.

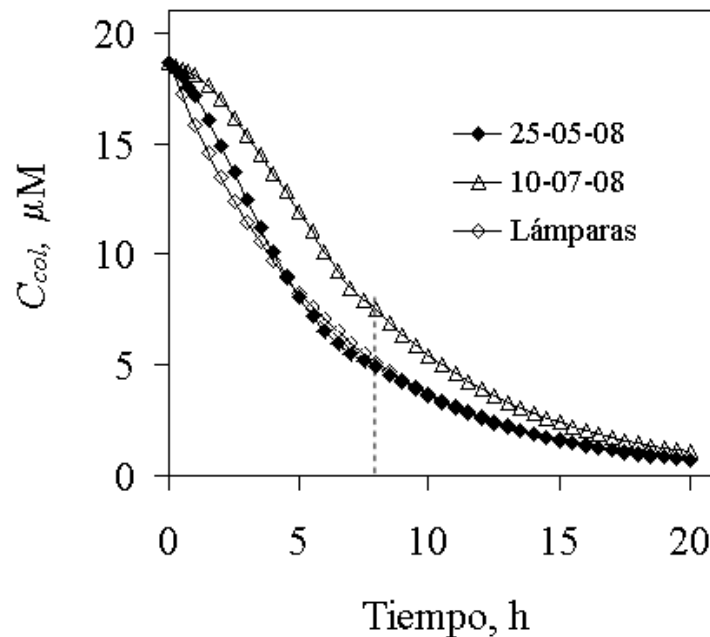


Fig. 6.18: Simulaciones de los perfiles de decoloración, para dos distintos días del año y para un día en el cual sólo se emplean lámparas UV.

Para el día en el cual sólo se emplearon lámparas (ver Fig. 6.18), el perfil temporal de decoloración prácticamente se traslapa con el día despejado, por lo que el Reactor Fotocatalítico Híbrido puede ser sólo operado con lámparas, como fuente de iluminación, para un día en el cual las condiciones climáticas no permitan captar radiación solar.

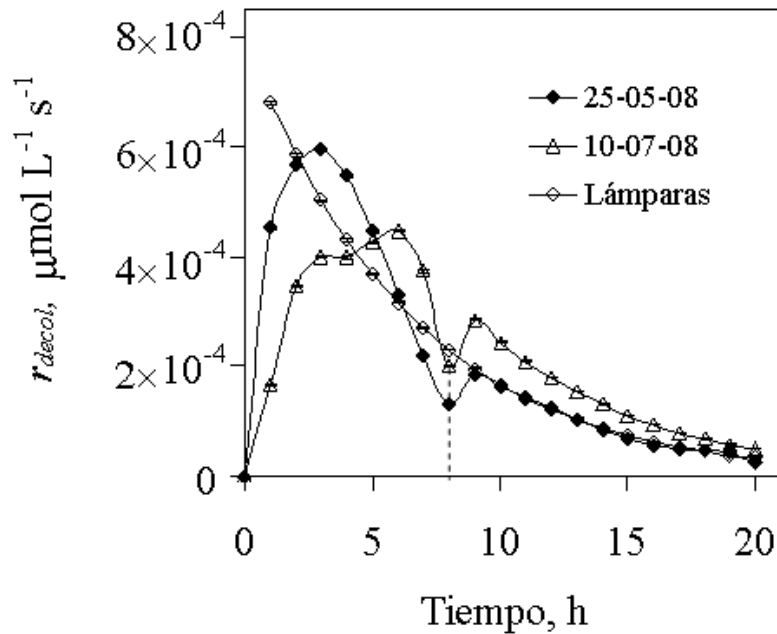


Fig. 6.19: Simulaciones de la velocidad instantánea inicial de reacción, para dos distintos días del año y para un día en el cual sólo se emplean lámparas UV.

Finalmente, se determinó la velocidad de decoloración instantánea, r_{decol} . En la Fig. 6.19 se presentan los perfiles de la velocidad de decoloración, para dos días 10 de Julio y 25 de mayo del 2008, así como para el día que se emplea sólo lámparas.

Los perfiles de la velocidad de decoloración instantánea muestran un comportamiento consistente con los resultados obtenidos para las simulaciones teórico-experimentales para las diferentes configuraciones (Fig. 6.13). Para el caso particular, donde sólo se usaron lámparas, la velocidad de decoloración instantánea decrece con el tiempo de reacción, ya que la concentración de colorante disminuye, Ec. (6.3).

En esta Sección fueron presentados los resultados obtenidos de las simulaciones teórico-experimentales, para la configuración C3 elegida para el diseño del RFH (ver la tabla 6.1), considerando un día nublado y despejado y un día donde sólo se emplearon lámparas. Los resultados demuestran que un periodo de 20 horas de reacción permiten la decoloración completa del sistema, aún cuando el día esté nublado o cuando las condiciones climáticas no permitan captar radiación solar y sea necesario que opere sólo con lámparas UV.

6.3. Construcción del Reactor Fotocatalítico Híbrido

El RFH es un reactor en suspensión con operación hidrodinámica intermitente con recirculación y una carga de 110 L. El RFH emplea como fuente de iluminación radiación solar y lámparas. El catalizador es suspendido en la solución de colorante mediante el proceso de recirculación de la suspensión y por la adición de burbujas de aire.

Para la fabricación del espacio de reacción del RFH se emplea acrílico de espesor de 12 mm, este material presenta las propiedades adecuadas para la fabricación (Sección 2.2.2). El reactor es un paralelepípedo ($0.625 \times 0.160 \times 1.0$ m), con la base deformada térmicamente (altura respecto al centro de 0.05 m), ver Fig. 6.22. Esto con el objetivo de impedir acumulación de catalizador en las esquinas de la base. Las especificaciones de fabricación fueron mostradas en la Sección 2.2.2.

En las simulaciones teórico-experimentales realizadas con anterioridad se empleó una fila de 6 lámparas UV. Sin embargo, en la construcción del reactor, la profundidad se incrementó de 0.16 m a 0.21 m, por el espacio en el cual se realizó la extrusión térmica. Por esto, se decidió distribuir las lámparas en 2 filas, 4 en la primera fila y dos en la segunda fila. Para esta nueva distribución de lámparas en la configuración del del diseño, se determinó la VVLAF, considerando una concentración de colorante de $18.36 \mu\text{M}$ y 0.030 g L^{-1} .

Los resultados de la distribución de la VVLAF para la nueva distribución de lámparas se muestra en la Fig. 6.20-(a). Como se puede observar, en la segunda fila, en el centro del reactor, existe un espacio en el cual la distribución de la VVLAF es poco uniforme. Por lo que, se decidió agregar una lámpara más en la segunda fila. Esto permite obtener una distribución de la VVLAF relativamente uniforme en el espacio de reacción (ver Fig. 6.20-(b)).

Las simulaciones teóricas experimentales mostradas en la Sección 6.2 fueron hechas empleando 6 lámparas. Para determinar como influye en los resultados el agregar una lámpara, se determinó el perfil temporal de la energía radiativa acumulada entrante E_{acum} y con esta información el perfil temporal de decoloración, para 20 horas de reacción. Para esto se consideraron los datos de irradiancia del día 25 de Mayo del 2008 (ver Fig. 6.9). Los resultados obtenidos para las simulaciones teórico-experimentales empleando 7 lámparas son comparados con los obtenidos usando 6 lámparas (Sección 6.2.1).

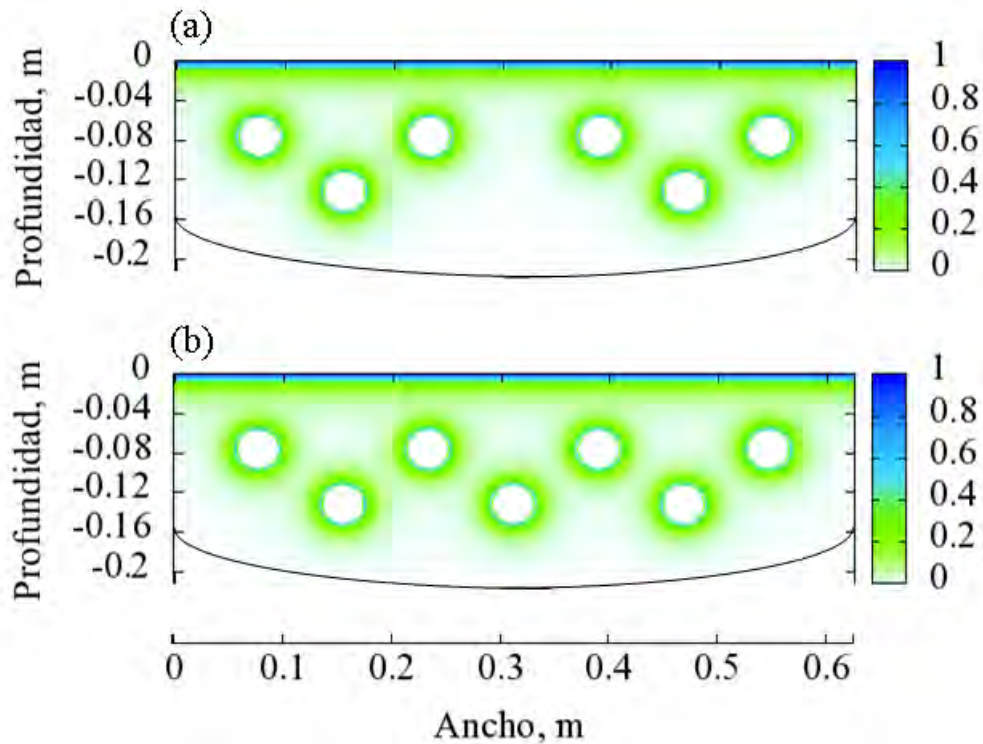


Fig. 6.20: Distribución normalizada de la Velocidad Volumétrica Local de Absorción de Fotones en el Reactor Fotocatalítico Híbrido, empleando (a) 6 y (b) 7 lámparas UV.

En la Fig. 6.21-(a) se muestran los resultados del perfil temporal de la energía radiativa acumulada entrante E_{acum} , usando 6 y 7 lámparas. Mientras que en la figura 6.21-(b) se presenta el perfil temporal de la decoloración, para 20 horas de reacción. Los resultados demuestran que el empleo de 6 o 7 no modifica en forma apreciable los perfiles. Incluso en el proceso de decoloración, los perfiles se translanan.

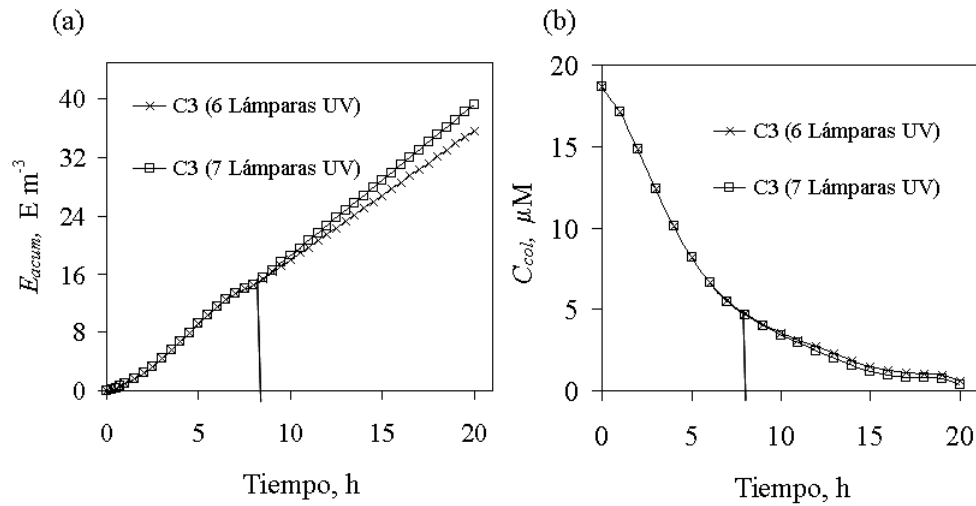


Fig. 6.21: (a) Perfil temporal de E_{acum} y (b) del proceso de decoloración, las simulaciones fueron realizadas para el RFH empleando 6 y 7 lámparas UV.

De acuerdo con lo anterior, en el espacio de reacción del RFH fueron colocaron 7 lámparas de luz negra con una potencia nominal de 40 W. La caracterización óptica de la lámpara se muestra en la Fig. 2.3. La distribución espacial de las lámparas en el espacio de reacción se detalla en la Fig 6.22.

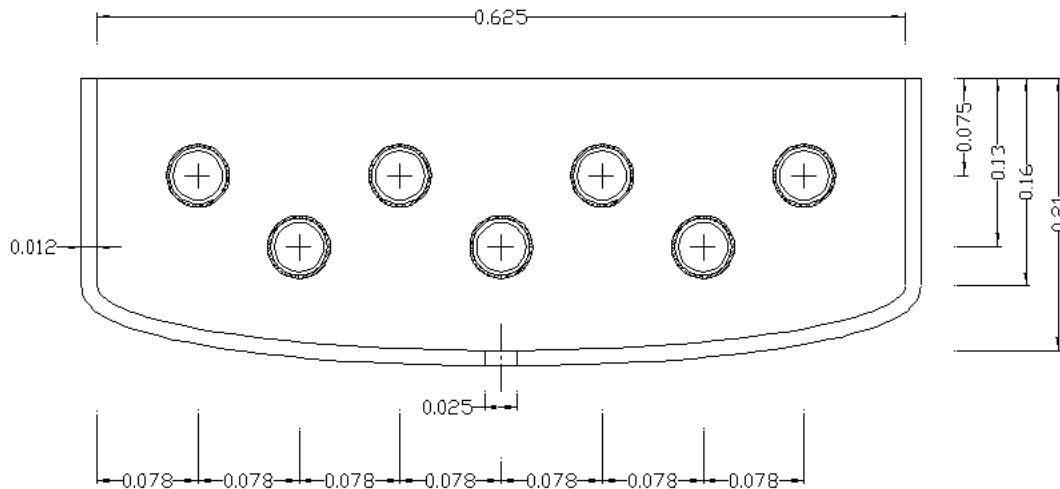


Fig. 6.22: Distribución de las lámparas en el espacio de reacción (vista de la sección transversal del RFH).

La forma de la lámpara es cilíndrica y las dimensiones son: 0.019 y 1.175 m de radio y longitud, respectivamente. Las lámparas fueron cubiertas por tubos de vidrio pyrex de 0.022 m de radio interno y de espesor 2.3 mm. El espacio anular entre la lámpara y el tubo de vidrio es de 3 mm (ver. Fig. 2.5).

Los tubos de vidrio atraviesan las dos paredes opuestas del RFH a través de perforaciones circulares, ver Fig. 6.23. Los tubos de vidrio se inmovilizaron en el reactor mediante una unión, los detalles de ésta se muestran en la Fig. 2.7.

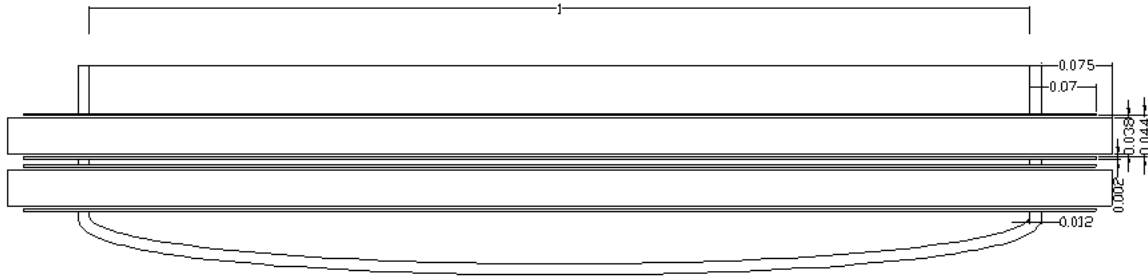


Fig. 6.23: Vista lateral del RFH.

La distribución hidráulica y las características de operación para el RFH son las mismas que fueron empleadas en el RFHP (Sección 2.2.2). Para obtener un buen mezclado se emplea un difusor de aire (ver la Fig. 2.10). Éste tiene dos funciones importantes. La primera función es mantener en suspension a las partículas de TiO_2 y la segunda proveer de oxígeno la reacción fotocatalítica, el cual actúa como agente oxidante.

En esta Sección del Capítulo 6 fueron presentados los planos usados en la construcción del Reactor Fotocatalítico Híbrido.

Capítulo 7

Conclusiones

El objetivo de este trabajo fue modelar, diseñar y construir un reactor fotocatalítico híbrido, solar y de lámparas, de bajo costo, para detoxificación de agua y estudiar la degradación de un colorante en el mismo. La motivación principal para el desarrollo de este trabajo fue contar con un reactor fotocatalítico de bajo costo que opere 24 horas en forma continua, empleando en el día radiación solar y por la noche luz artificial. Es importante destacar, que aunque en una patente previa a este trabajo existía la propuesta de un reactor híbrido solar y de lámpara [120] dicha propuesta era sólo conceptual. Esta es la primera ocasión en la que se reporta un esfuerzo sistemático por diseñar un y construir un reactor de este tipo y no existía en la literatura previa reportes de resultados experimentales obtenidos en un dispositivo similar. También es la primera vez que se reporta en la literatura la modelación radiativa de un sistema con esta complejidad agregada. Más aún, exceptuando probablemente un trabajo [69], casi no hay trabajos reportando la simulación de transferencia radiativa en reactores fotocatalíticos para la degradación de colorantes.

Con el objetivo de obtener información relevante para el diseño y construcción del Reactor Fotocatalítico Híbrido (RFH), se construyó un Reactor Fotocatalítico Híbrido de Pruebas (RFHP), el cual emplea como fuente de iluminación radiación solar y luz artificial. En el RFHP se llevó a cabo la degradación fotocatalítica del colorante AR69. Durante la degradación fueron estudiados diferentes parámetros, concentración de catalizador TiO_2 , fuente de iluminación, adición de O_2 y carga del RFHP. Los resultados experimentales de la degradación del colorante AR69 mostraron que con el incremento de la concentración de catalizador se incrementa el grado de decoloración. Mientras que la mineralización completa de colorante fue obtenido sólo para las concentraciones de TiO_2 más altas de 0.5 y 1.0 g L^{-1} . Lo anterior demuestra que durante la reacción no sólo se lleva a cabo la ruptura del grupo cromóforo, sino también la degradación de los compuestos intermediarios, efectuando su mineralización. Por otra parte, se realizaron experimentos para el estudio de la fuente de iluminación, adición de agente oxidante y carga del reactor. Los resultados ex-

perimentales permitieron obtener una expresión que relaciona el proceso de decoloración como una función de la cantidad de energía radiativa acumulada entrante en el sistema. Estos resultados fueron empleados para el diseño del RFH.

Adicionalmente, en el presente trabajo se determinó un modelo térmico, un modelo de transferencia radiativa y se propuso un modelo cinético para el proceso de decoloración. El modelo térmico que evalúa la temperatura del sistema reactante, este modelo se comparó con los resultados experimentales, observándose que el modelo evalúa de manera aceptable la temperatura del sistema. La diferencia entre los perfiles se puede atribuir a que el modelo sobreestima las pérdidas de energía. Por otra parte, se determinó un modelo de transferencia radiativa que se puede aplicar a diferentes geometrías. Este modelo resuelve la Ecuación de Transferencia Radiativa (ETR) mediante la Aproximación P1. El modelo de transferencia radiativa se aplica al RFHP. Para la componente solar, éste se expresa en coordenadas rectangulares, mientras que para la componente artificial se aplica a un sistema de coordenadas cilíndricas. La solución del modelo de transferencia radiativa, para las componente solar y artificial, permite estimar la distribución del campo en el espacio de reacción. Para efectuar los cálculos se desarrolló un programa en Fortran 90, el cual admite cualquier distribución espacial de las lámparas. Esta versatilidad del programa permite simular la distribución del flujo radiativo para cualquier configuración propuesta para el diseño del RFH. Para el RFHP se evaluó la distribución de la Velocidad Volumétrica Local de Absorción de Fotones (VVLAF), empleando un sistema con sólo partículas de catalizador y otro compuesto por moléculas de colorante y partículas de catalizador.

Los resultados demuestran una distribución de la VVLAF relativamente uniforme a concentraciones de catalizador bajas del orden de 0.012 g L^{-1} . Mientras que la presencia de moléculas de colorante reduce la cantidad de radiación absorbida por el catalizador, debido a que éste compite por los fotones disponibles para ser absorbidos. De acuerdo con la fracción de fotones absorbidos, para bajas concentraciones de colorante AR69 ($18 \mu\text{M}$), el sistema alcanza la saturación de radiación absorbida a concentraciones de catalizador de orden de 0.1 g L^{-1} , donde aproximadamente el 70 % de los fotones suministrados por ambas fuentes de iluminación fueron absorbidos por las partículas de TiO_2 . Ésto es interesante para el diseño del RFH, ya que para una concentración de colorante de $18.36 \mu\text{M}$, la concentración de catalizador a la cual se va a absorber la máxima cantidad de fotones es de aproximadamente 0.1 g L^{-1} . Por lo tanto, desde el punto de vista radiativo no tiene sentido agregar más catalizador.

En relación al modelo cinético para la decoloración, se propuso un modelo que depende de la concentración del colorante, de la densidad de fotones absorbidos y de la concentración de catalizador. Empleando el modelo de transferencia radiativa se calculó la densidad de fotones absorbidos acumulados en el tiempo para cada concentración de colorante. El modelo cinético se ajustó a los resultados experimentales y los coeficientes de correlación fueron cercanos a la unidad. La dependencia del parámetro cinético k' con la concentración de

catalizador fue descrita por un modelo simple basado en la Isoterma de Langmuir, de esta dependencia se obtuvieron dos parámetros cinéticos: la constante cinética aparente de primer orden (k) y el parámetro de adsorción (Ψ).

Además fue evaluado el parámetro cinético k' mediante el ajuste del modelo cinético con los resultados experimentales obtenidos del estudio de los efectos de fuente de iluminación, adición de agente oxidante y carga del reactor. Para el efecto de la fuente de iluminación, los resultados muestran un valor del parámetro cinético menor que el obtenido cuando se emplea luz artificial. De acuerdo con los resultados obtenidos, las dos fuentes de iluminación, la componente solar y artificial, están siendo absorbidas en igual proporción por el catalizador, por lo que esto no es una razón para que el valor del parámetro cinético k' sea mayor cuando se usan lámparas que para el caso en el cual sólo se emplea radiación solar. Una posible explicación, es que la distribución producida por las lámparas sea un poco mejor. Sin embargo, falta información para una afirmación categórica.

Por otra parte, en el estudio del efecto de la adición de agente oxidante, se observa que cuando no se suministra O_2 , el valor del parámetro cinético es menor que cuando se adiciona constantemente este agente. Este resultado se atribuye a que el O_2 disuelto en el sistema reactante se ha agotado debido a que las moléculas de O_2 escapan a la atmósfera por el incremento de temperatura que experimenta el sistema. Al agotarse el oxígeno disuelto en el sistema, la velocidad de recombinación de cargas en la superficie de la partícula de catalizador se incrementa, disminuyendo la generación de las especies oxidantes (HO^\bullet) y con ello la velocidad de decoloración. Lo que se plasma en el valor del parámetro cinético.

En el estudio del efecto de la carga del reactor, se puede observar que la carga del reactor no influye de manera importante en la velocidad de decoloración. La diferencia que presenta, para una concentración de catalizador de 0.100 g L^{-1} , el valor del parámetro cinético k' , para las cargas de 60 y 110 L, se atribuye a los efectos desproporcionados de suministro de flujo fotónico, por parte de ambas fuentes de iluminación y la relación de la carga de 60 a 110 L.

Para el diseño del RFH se usó la información teórica y experimental obtenida con el RFHP. El RFH aprovecha de manera más eficiente la radiación proveniente del sol y de las lámparas. El modelo de transferencia radiativo fue empleado para evaluar la distribución del flujo en diferentes configuraciones geométricas propuestas para el diseño del RFH. Se simularon experimentos de 20 horas para las diferentes configuraciones, cada experimento emplea en el día radiación solar y por la noche luz artificial. Para estas simulaciones se emplearon resultados experimentales de la variación de la concentración del colorante (C_{col}) en función de la energía radiativa acumulada entrante en el sistema reactante (E_{acum}) y los modelos teóricos de transferencia radiativa y el cinético. Los resultados permitieron obtener perfiles temporales de decoloración y de energía acumulada entrante en el sistema reactante, para las 20 horas de reacción. Con esta información se determinó que en la configuración C3 existe un balance entre la cantidad de energía radiativa entrante por la componente solar

y artificial, la radiación solar tiene un mayor peso en el proceso de decoloración y éste se completa después de 20 horas. Simulaciones teórico-experimentales demuestran que bajos niveles de irradiancia disminuyen la velocidad de decoloración, pero después de las 20 horas de reacción el proceso de decoloración es completo, ya que el proceso inicia durante el día y la radiación artificial se emplea como complemento durante la noche. Sin embargo, la configuración C3 permite operar con niveles muy bajos radiación solar usando las lámparas, con las cuáles se alcanza el mismo nivel de decoloración que en un día despejado. Esto se verifica en las simulaciones teórico-experimentales que muestran que con esta configuración se puede siempre llevar a cabo la decoloración completa en 20 horas usando las lámparas como respaldo diurno o para operación nocturna. Finalmente, en este trabajo se presentan los planos para la construcción del Reactor Fotocatalítico Híbrido.

Los resultados obtenidos en el proyecto se han reportado en los siguientes foros y publicaciones:

CRE XI: Green Chemical Reactor Engineering, Bilbao, España del 28-31 de Agosto del 2007 con el trabajo *Degradation of reactive blue 69 by photo-Fenton*.

XXX Encuentro Nacional AMIDIQ, Mazatlán, Sinaloa del 19-22 de Mayo del 2009 con el trabajo *Degradación de un Colorante Textil en un Reactor Fotocatalítico Híbrido*

GPE-EPIC, Venecia, Italia del 14-17 de Junio del 2009 con el trabajo *Radiation Absorption in a Hybrid Photocatalytic Reactor*

Sayra L. Orozco; Erick R. Bandala; Camilo A. Arancibia-Bulnes; Benito Serrano; Raúl Suárez-Parra; Isaías Hernández-Pérez. Effect of iron salt on the color removal of water containing the azo-dye reactive blue 69 using photo-assited Fe(II)/ H₂O₂ and Fe(III)/ H₂O₂ systems. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 198:144-149, 2008 [121].

S. L. Orozco; C. A. Arancibia-Bulnes; R. Suárez-Parra. Radiation absorption and degradation of an azo dye in a hybrid photocatalytic reactor. *Chemical Engineering Science*, 64:2173-2185, 2009 [122].

J. A. Toledo Antonio; M. A. Cortes-Jacome; S. L. Cerros-Orozco; E. Montiel-Palacios; R. Suárez-Parra; C. Angeles-Chavez; J. Navarete; E. López-Salinas. Assessing Optimal Photoactivity on Titania Nanotubes Using Different Annealing Temperatures. *Catalysis Today, Enviado*, 2009 [123].

H. I. Villafán-Vidales; C. A. Arancibia-Bulnes; S. L. Orozco. Radiative Transfer in a Lamp-Solar Hybrid Photocatalytic Reactor. *En preparación* [124].

Apéndice A

Aproximación P1

La Ecuación de Transferencia Radiativa, ETR, describe el flujo fotónico a través de un elemento de volumen de control, esta ecuación tiene una naturaleza integro-diferencial, Ec. (4.12), por lo que es complicada de resolver.

La Aproximación P1 considera que la intensidad radiativa tiene una dependencia lineal con respecto a las componentes del vector unitario de dirección $\hat{\mathbf{s}}$

$$I_\lambda(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{s}}) = a_\lambda(\mathbf{r}) + \mathbf{b}_\lambda(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{s}}, \quad (\text{A.1})$$

Los términos $a_\lambda(\mathbf{r})$ y $\mathbf{b}_\lambda(\mathbf{r})$ no se conocen, para encontrar su valor son necesarias dos ecuaciones, una ecuación sin dependencia direccional (isotrópica) y otra con dependencia direccional (anisotrópica).

Para el término $a_\lambda(\mathbf{r})$ se empleó la radiación incidente en un punto,

$$G_\lambda(\mathbf{r}) = \int_{4\pi} I_\lambda(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{s}}) d\Omega, \quad (\text{A.2})$$

Para el término $\mathbf{b}_\lambda(\mathbf{r})$, la ecuación de flujo radiativo es necesaria

$$\mathbf{q}_\lambda(\mathbf{r}) = \int_{4\pi} I_\lambda(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{s}}) \hat{\mathbf{s}} d\Omega, \quad (\text{A.3})$$

Los valores de los términos $a_\lambda(\mathbf{r})$ y $\mathbf{b}_\lambda(\mathbf{r})$ se obtiene sustituyendo la ecuación (A.1) en (A.2) y (A.3) y considerando los valores de las integrales $\int_{4\pi} \hat{\mathbf{s}} d\Omega = 0$, $\int_{4\pi} \hat{\mathbf{s}} \hat{\mathbf{s}} d\Omega = \frac{4\pi}{3} \delta$ y $\int_{4\pi} \hat{\mathbf{s}} \hat{\mathbf{s}} \hat{\mathbf{s}} d\Omega = 0$. Donde δ representa una matriz identidad 3×3 .

$$a_\lambda(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi} G_\lambda(\mathbf{r}). \quad (\text{A.4})$$

$$\mathbf{b}_\lambda(\mathbf{r}) = \frac{3}{4\pi} \mathbf{q}(\mathbf{r}). \quad (\text{A.5})$$

Sustituyendo (A.4) y (A.5) en la ecuación (A.1), se obtiene la Aproximación P1.

$$I_\lambda(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{s}}) = \frac{1}{4\pi} G_\lambda(\mathbf{r}) + \frac{3}{4\pi} \mathbf{q}(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{s}}, \quad (\text{A.6})$$

Insertando la ecuación (A.6) en la ETR, Ec. (4.12), resulta

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \left\{ \hat{\mathbf{s}} \left[\frac{1}{4\pi} G_\lambda(\mathbf{r}) + \frac{3}{4\pi} \mathbf{q}_\lambda(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{s}} \right] \right\} &= -\beta_\lambda \left[\frac{1}{4\pi} G_\lambda(\mathbf{r}) + \frac{3}{4\pi} \mathbf{q}_\lambda(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{s}} \right] + \\ &\frac{\sigma_\lambda}{4\pi} \int_{4\pi} \Phi_\lambda(\hat{\mathbf{s}}', \hat{\mathbf{s}}) \left[\frac{1}{4\pi} G_\lambda(\mathbf{r}) + \frac{3}{4\pi} \mathbf{q}_\lambda(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{s}}' \right] d\Omega', \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

Los términos $G_\lambda(\mathbf{r})$ y $\mathbf{q}_\lambda(\mathbf{r})$ son independientes de la dirección, sólo dependen de la posición por lo que pueden salir de la integral. Es importante destacar que cuando las partículas de dispersión contenidas en el medio son compuestas de un material homogéneo e isotrópico. El perfil de dispersión es simétrico alrededor de la dirección de incidencia. Por lo tanto, la función de fase $\Phi_\lambda(\hat{\mathbf{s}}', \hat{\mathbf{s}})$ sólo depende del ángulo entre el haz de radiación incidente de dirección $\hat{\mathbf{s}}'$ y el haz de radiación dispersado en la dirección $\hat{\mathbf{s}}$ (ver Fig. A.1-(a)), y esto se puede representar como

$$\Phi_\lambda(\hat{\mathbf{s}}', \hat{\mathbf{s}}) = \Phi_\lambda(\hat{\mathbf{s}}' \cdot \hat{\mathbf{s}}) = \Phi_\lambda(\cos \theta_0), \quad (\text{A.8})$$

Considerando las componentes del vector dirección $\hat{\mathbf{s}}'$ (ver Fig. A.1-(b)), e integrando sobre el ángulo sólido Ω' , la ecuación A.7 se transforma en

$$\begin{aligned} \frac{1}{4\pi} \nabla \cdot [\hat{\mathbf{s}} G_\lambda(\mathbf{r})] + \frac{3}{4\pi} \nabla \cdot \{ \hat{\mathbf{s}} [\mathbf{q}_\lambda(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{s}}] \} &= -\frac{\kappa_\lambda}{4\pi} G_\lambda(\mathbf{r}) - \frac{3\beta_\lambda}{4\pi} \mathbf{q}_\lambda(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{s}} + \\ &\frac{\sigma_\lambda}{4\pi} \frac{3}{4\pi} \mathbf{q}_\lambda(\mathbf{r}) \cdot \int_{4\pi} \hat{\mathbf{s}} \Phi_\lambda(\hat{\mathbf{s}}' \cdot \hat{\mathbf{s}}) (\hat{\mathbf{s}}' \cdot \hat{\mathbf{s}}) d\Omega', \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

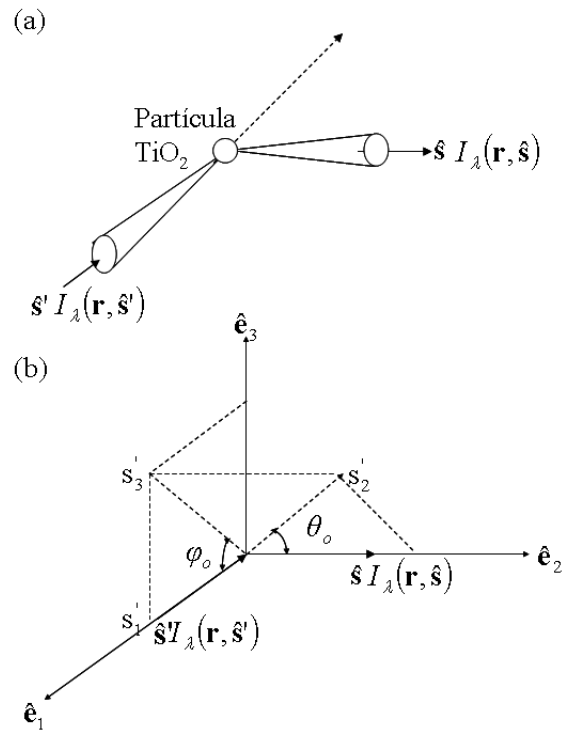


Fig. A.1: (a) Representación del ángulo entre la dirección del haz de radiación dispersado y del haz incidente, y (b) Sistema de coordenadas de referencia.

Para un análisis simple del comportamiento de la dispersión direccional, este puede ser descrito por el coseno promedio del ángulo de dispersión, referenciado también como parámetro de asimetría, g , el cual está dado por la ecuación (A.10).

$$g_\lambda = \frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} \Phi_\lambda(\hat{s}' \cdot \hat{s})(\hat{s}' \cdot \hat{s}) d\Omega', \quad (\text{A.10})$$

Para dispersión isotrópica (iguales cantidades de radiación dispersada en todas las direcciones), el parámetro de asimetría desaparece.

Si la partícula dispersa más radiación en la dirección hacia adelante, ($\theta_0 < \frac{\pi}{2}$), g es positiva

Si la partícula dispersa más radiación en la dirección hacia atrás ($\theta_0 > \frac{\pi}{2}$), g es negativa

Sustituyendo la ecuación (A.10) en (A.9), resulta

$$\frac{1}{4\pi} \nabla \cdot \hat{\mathbf{s}} G_\lambda(\mathbf{r}) + \frac{3}{4\pi} \nabla \cdot \mathbf{q}_\lambda(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{s}} = -\frac{\kappa_\lambda}{4\pi} G_\lambda(\mathbf{r}) - \frac{3\beta_\lambda}{4\pi} \mathbf{q}_\lambda \mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{s}} + \frac{\sigma_\lambda}{4\pi} \frac{3}{4\pi} g_\lambda \mathbf{q}_\lambda(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{s}}, \quad (\text{A.11})$$

Realizando manipulaciones algebraicas en la ecuación (A.11) e integrando respecto al ángulo sólido Ω' , resulta

$$\frac{1}{3} \nabla G_\lambda(\mathbf{r}) = -\beta_\lambda \mathbf{q}_\lambda(\mathbf{r}) + \sigma_\lambda g_\lambda \mathbf{q}_\lambda(\mathbf{r}), \quad (\text{A.12})$$

Insertando el albedo, el cuál está definido por $\omega_\lambda = \frac{\sigma_\lambda}{\beta_\lambda}$, la ecuación (A.12) se transforma en el resultado del método de Aproximación P1, Ec. (A.13).

$$\mathbf{q}_\lambda(\mathbf{r}) = -\frac{\nabla G_\lambda(\mathbf{r})}{3\beta_\lambda(1 - \omega_\lambda g_\lambda)}, \quad (\text{A.13})$$

Por otro lado, de principios básicos de transferencia radiativa [92] se sabe que ausencia de emisión, la divergencia del flujo radiativo está dado por la expresión (A.14).

$$\nabla \cdot \mathbf{q}_\lambda(\mathbf{r}) = -\kappa_\lambda G_\lambda(\mathbf{r}), \quad (\text{A.14})$$

Sustituyendo la Ec. (A.14) en (A.13). De esta forma, se obtiene la Ecuación de Difusión de Radiación.

$$\nabla^2 G_\lambda(\mathbf{r}) = k_{d,\lambda}^2 G_\lambda(\mathbf{r}). \quad (\text{A.15})$$

donde $k_{d,\lambda} = \sqrt{3\kappa_\lambda \beta_\lambda (1 - \omega_\lambda g_\lambda)}$ es el coeficiente de difusión.

Apéndice B

Condición de frontera de Marshak

La Ecuación de Transferencia Radiativa es una ecuación integro-diferencial parcial de primer orden para la intensidad, por lo tanto se requieren condiciones de frontera, establecidas en una manera rigurosa para la intensidad radiativa $I_\lambda(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{s}})$. Por otro lado, para poder resolver la Ecuación de Difusión se requieren condiciones en $G_\lambda(\mathbf{r})$.

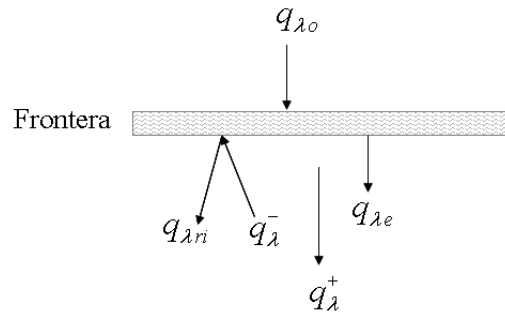


Fig. B.1: Flujos radiativos a través de la frontera.

Estas condiciones no pueden establecerse de manera rigurosa, sólo aproximada. La aproximación físicamente más plausible es la condición de frontera de Marshak. Esta condición plantea la continuidad del flujo radiativo a través de la frontera (ver Fig. B.1). Este está en función del flujo radiativo entrante, $q_{ent,\lambda}$, y del reflejado internamente, $q_{r,\lambda}$, Ec. (B.1).

$$q_{\lambda}^+ = q_{ent,\lambda} + q_{r,\lambda}, \quad (\text{B.1})$$

Para determinar la distribución de flujo radiativo se requiere el flujo radiativo entrante en el sistema, por lo que la condición de Marshak debe estar en términos de $q_{ent,\lambda}$, Ec. (B.2).

$$q_{ent,\lambda} = q_{\lambda}^{+} - q_{r,\lambda}, \quad (\text{B.2})$$

Flujo radiativo hacia adelante

El flujo radiativo hacia adelante está dado por:

$$q_{\lambda}^{+} = \int_{\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{s}} \geq 0} I_{\lambda}(\mathbf{r}_p, \hat{\mathbf{s}}) (\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{s}}) d\Omega, \quad (\text{B.3})$$

donde $\hat{\mathbf{n}}$ es el vector normal a la frontera en el punto \mathbf{r}_p , orientado en la dirección de propagación. Dado a que el Método de Aproximación P1 está en función de $G_{\lambda}(\mathbf{r})$ y $\mathbf{q}_{\lambda}(\mathbf{r})$, es necesario que la condición de frontera contenga los mismos parámetros. Por lo anterior, el procedimiento para que flujo radiativo hacia adelante, q_{λ}^{+} , en términos de los parámetros anteriores se muestra a continuación:

Insertando la ecuación (A.6) en (B.3), se obtiene

$$q_{\lambda}^{+} = \frac{1}{4\pi} G_{\lambda}(\mathbf{r}_p) \int_{\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{s}} \geq 0} (\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{s}}) d\Omega + \frac{3}{4\pi} \mathbf{q}_{\lambda}(\mathbf{r}_p) \cdot \int_{\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{s}} \geq 0} \hat{\mathbf{s}} (\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{s}}) d\Omega, \quad (\text{B.4})$$

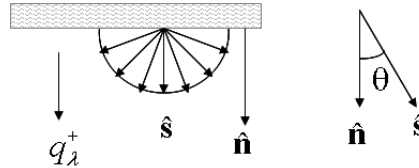


Fig. B.2: Flujo radiativo hacia adelante.

De la figura ??, el producto punto de vector normal y del vector dirección es el coseno del ángulo que se forma entre ellos, $\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{s}} = \cos\theta$, además considerando las componentes del vector dirección $\hat{\mathbf{s}}$ (ver Fig. B.3).

$$\hat{\mathbf{s}} = \sin\theta \cos\phi \hat{\mathbf{e}}_1 + \sin\theta \sin\phi \hat{\mathbf{e}}_2 + \cos\theta \hat{\mathbf{n}},$$

donde $\hat{\mathbf{e}}_1$ y $\hat{\mathbf{e}}_2$ son dos vectores unitarios perpendiculares a $\hat{\mathbf{n}}$ y entre sí.

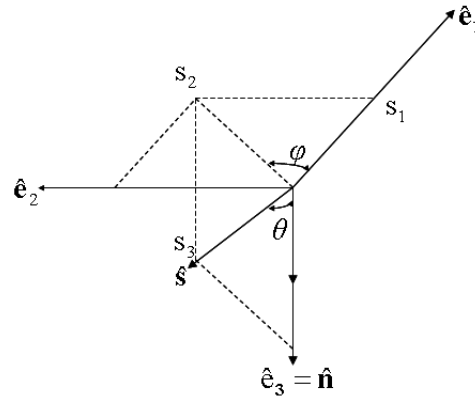


Fig. B.3: Sistema de coordenadas de referencia.

La ecuación (B.4) resulta

$$q_{\lambda}^{\dagger} = \frac{1}{2}G_{\lambda}(\mathbf{r}_p) \int_{\frac{\pi}{2}}^0 \cos \theta \sin \theta d\theta + \frac{3}{2}\mathbf{q}_{\lambda}(\mathbf{r}_p) \cdot \hat{\mathbf{n}} \int_{\frac{\pi}{2}}^0 \cos^2 \theta \sin \theta d\theta, \quad (\text{B.5})$$

Realizando manipulaciones algebraicas se obtiene el flujo radiativo hacia adelante en términos de $G_{\lambda}(\mathbf{r})$ y $\mathbf{q}_{\lambda}(\mathbf{r})$, Ec. (B.6).

$$q_{\lambda}^{\dagger} = \frac{1}{4}G_{\lambda}(\mathbf{r}_p) + \frac{1}{2}\mathbf{q}_{\lambda}(\mathbf{r}_p) \cdot \hat{\mathbf{n}}, \quad (\text{B.6})$$

Flujo radiativo reflejado internamente

El flujo radiativo reflejado internamente está dado por

$$q_{r,\lambda} = \int_{\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{s}}_r \geq 0} I_{r,\lambda}(\mathbf{r}_p, \hat{\mathbf{s}}_r) (\hat{\mathbf{s}}_r \cdot \hat{\mathbf{n}}) d\Omega_r, \quad (\text{B.7})$$

donde $I_{r,\lambda}(\mathbf{r}_p, \hat{\mathbf{s}}_r)$ es la intensidad reflejada internamente, la cuál está dada por la ecuación (B.8).

$$I_{r,\lambda}(\mathbf{r}_p, \hat{\mathbf{s}}_r) = \int_{\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{s}} < 0} I_{\lambda}(\mathbf{r}_p, \hat{\mathbf{s}}) (-\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{s}}) \rho_{\lambda}(\hat{\mathbf{s}}_r, \hat{\mathbf{s}}) d\Omega, \quad (\text{B.8})$$

Considerando reflexión especular, se obtiene,

$$I_{r,\lambda}(\mathbf{r}_p, \hat{\mathbf{s}}_r) = I_{\lambda}(\mathbf{r}_p, \hat{\mathbf{s}}) \rho_{\lambda}(-\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{s}}), \quad (\text{B.9})$$

Por lo que, el flujo radiativo reflejado internamente está dado por la ecuación (B.10).

$$q_{r,\lambda} = \int_{\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{s}} < 0} I_\lambda(\mathbf{r}_p, \hat{\mathbf{s}}) \rho_\lambda(-\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{s}}) (-\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{s}}) d\Omega, \quad (\text{B.10})$$

El procedimiento para transformar la ecuación (B.10) en términos $G_\lambda(\mathbf{r})$ y $\mathbf{q}_\lambda(\mathbf{r})$ se muestra a continuación:

Insertando la ecuación (A.6) en (B.10), se obtiene

$$q_{r,\lambda} = \frac{1}{4\pi} G_\lambda(\mathbf{r}_p) \int_{\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{s}} < 0} \rho_\lambda(-\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{s}}) (-\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{s}}) d\Omega + \frac{3}{4\pi} \mathbf{q}_\lambda(\mathbf{r}_p) \cdot \int_{\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{s}} < 0} \hat{\mathbf{s}} \rho_\lambda(-\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{s}}) (-\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{s}}) d\Omega, \quad (\text{B.11})$$

De la figura B, el producto punto de vector normal y del vector dirección es el coseno del ángulo que se forma entre ellos, $-\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{s}} = -\cos \theta$, además considerando las componentes del vector dirección $\hat{\mathbf{s}}$, la ecuación (B.11) resulta

$$q_{r,\lambda} = \frac{1}{2} G_\lambda(\mathbf{r}_p) \int_{\frac{\pi}{2}}^{\pi} \rho_\lambda(-\cos \theta) (-\cos \theta) \sin \theta d\theta + \frac{3}{2} \mathbf{q}_\lambda(\mathbf{r}_p) \cdot \hat{\mathbf{n}} \int_{\frac{\pi}{2}}^{\pi} \rho_\lambda(-\cos \theta) \cos^2 \theta \sin \theta d\theta, \quad (\text{B.12})$$

Haciendo un cambio de variable respecto de ángulo θ , $\gamma = \pi - \theta$, la ecuación (B.12) se transforma en

$$q_{r,\lambda} = \frac{1}{2} G_\lambda(\mathbf{r}_p) \int_0^{\frac{\pi}{2}} \rho_\lambda(\cos \gamma) (\cos \gamma) \sin \gamma d\gamma - \frac{3}{2} \mathbf{q}_\lambda(\mathbf{r}_p) \cdot \hat{\mathbf{n}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \rho_\lambda(\cos \gamma) \cos^2 \gamma \sin \gamma d\gamma, \quad (\text{B.13})$$

Para expresar estas integrales se define el i -ésimo momento de la función de transmitancia de la superficie, $\rho_{\lambda,i}$, como

$$\rho_{i,\lambda} = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \rho_\lambda(\cos \gamma) \cos^i \gamma \sin \gamma d\gamma, \quad (\text{B.14})$$

Sustituyendo la ecuación (B.14) en (B.13), se obtiene el flujo radiativo reflejado internamente en términos de $G_\lambda(\mathbf{r})$ y $\mathbf{q}_\lambda(\mathbf{r})$, Ec. (B.15).

$$q_{r,\lambda} = \frac{1}{2} \rho_{1,\lambda} G_\lambda(\mathbf{r}_p) - \frac{3}{2} \rho_{2,\lambda} \mathbf{q}_\lambda(\mathbf{r}_p) \cdot \hat{\mathbf{n}}, \quad (\text{B.15})$$

Insertando las ecuaciones (B.6) y (B.15) en (B.2), y sustituyendo la ecuación (A.13), resulta

$$4q_{ent,\lambda} = (1 - \rho_{1,\lambda})G_\lambda(\mathbf{r}) - \left(\frac{2(1 + 3\rho_{2,\lambda})}{3\beta_\lambda(1 - \omega_\lambda g_\lambda)} \right) \hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla G_\lambda(\mathbf{r}), \quad (\text{B.16})$$

La ecuación (B.16) es la condición de Marskak para medios semi-transparentes.

Flujo radiativo entrante

Por último, para determinar el flujo radiativo entrante se considera la transmitancia de la frontera, Ec. (B.17)

$$q_{ent,\lambda} = \int_{\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{s}}_T \geq 0} I_{T,\lambda}(\mathbf{r}_p, \hat{\mathbf{s}}_T) (\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{s}}_T) d\Omega_T, \quad (\text{B.17})$$

El subíndice T se relaciona a transmisión. La intensidad radiativa transmitida está dada por:

$$I_{T,\lambda} = I_{o,\lambda}(\mathbf{r}_p, \hat{\mathbf{s}}_i) \tau_\lambda(\hat{\mathbf{s}}_i \cdot \hat{\mathbf{n}}), \quad (\text{B.18})$$

donde $I_{o,\lambda}(\mathbf{r}_p, \hat{\mathbf{s}}_i)$ es la intensidad radiativa incidente en la pared. El haz incidente de intensidad $I_{\lambda,o}$ cambia su dirección al atravesar la interfase, debido a las propiedades ópticas de material (ver Fig. B.4). Esto da como resultado un desplazamiento del haz al atravesar dos superficies paralelas.

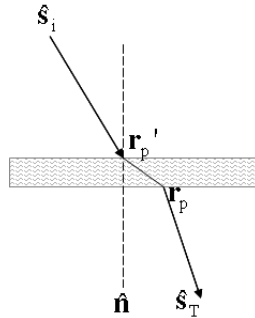


Fig. B.4: Transmisión del haz incidente a través de la frontera.

La aproximación que se realiza es que en un punto dado el vector posición del haz incidente y del haz transmitido son iguales, $\mathbf{r}'_p = \mathbf{r}_p$, por lo que la ecuación (B.17) se transforma en:

$$q_{ent,\lambda} = \int_{\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{s}}_i \geq 0} I_{o,\lambda}(\mathbf{r}_p, \hat{\mathbf{s}}_i) \tau_\lambda(\hat{\mathbf{s}}_i \cdot \hat{\mathbf{n}}) (\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{s}}_i) d\Omega_i, \quad (\text{B.19})$$

Aquí pueden tenerse dos situaciones:

- Si no se conoce a τ_λ en función del ángulo

Si esto ocurre se puede emplear una transmitancia promediada sobre todos los ángulos, $\bar{\tau}_\lambda = \int_{\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{s}}_i \geq 0} \tau_\lambda(\hat{\mathbf{s}}_i \cdot \hat{\mathbf{n}}) d\Omega_i$, por lo que el flujo radiativo entrante resulta

$$q_{ent,\lambda} = \bar{\tau}_\lambda q_{o,\lambda}, \quad (\text{B.20})$$

donde $q_{o,\lambda}$ es el flujo radiativo incidente, y dado por

$$q_{o,\lambda} = \int_{\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{s}}_i \geq 0} I_{o,\lambda}(\mathbf{r}_p, \hat{\mathbf{s}}_i) (\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{s}}_i) d\Omega_i,$$

- Si se tiene un haz de incidencia difusa

$I_{o,\lambda}(\mathbf{r}_p, \hat{\mathbf{s}}_i) = I_{o,\lambda}(\mathbf{r}_p)$, por lo que la ecuación (B.19) se convierte en

$$q_{ent,\lambda} = I_{o,\lambda}(\mathbf{r}_p) \int_{\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{s}}_i \geq 0} \tau_\lambda(\hat{\mathbf{s}}_i \cdot \hat{\mathbf{n}}) (\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{s}}_i) d\Omega_i, \quad (\text{B.21})$$

Considerando incidencia hemisférica difusa

$$q_{ent,\lambda} = \tau_{\lambda,1} q_{o,\lambda}, \quad (\text{B.22})$$

donde $\tau_{1,\lambda}$ es el primer momento de la función de transmitancia de la superficie, dado por

$$\tau_{1,\lambda} = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \tau_\lambda(\cos \theta) (\cos \theta) \sin \theta d\theta.$$

Bibliografía

- [1] Agust Colomines. *El agua en el siglo XXI*. Unescocat, 2006.
- [2] Semarnat-DGEIA. *Industria y medio ambiente*, 2005.
- [3] Comisión Nacional del Agua, CNA. *Estadísticas del agua en México*, 2005.
- [4] Guadalupe B. Ortiz de la Plata; Orlando M. Alfano; Alberto E. Cassano. Optical properties of goethite catalyst for heterogeneous photo-Fenton reactions comparison with a titanium dioxide catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 137:396–410, 2008.
- [5] W. H. Glaze; J. W. Kang; D. H. Chapin. Ozone. *Science & Technology*, 33:2651–2656, 1987.
- [6] Masao Kaneko; Ichiro Okura. *Photocatalysis*. Springer, 2002.
- [7] Detlef Bahnemann. Photocatalytic water treatment: solar energy applications. *Solar Energy*, 77:445–459, 2004.
- [8] María I. Cabrera; Orlando M. Alfano; Alberto E. Cassano. Absorption and scattering coefficients of titanium dioxide particulate suspensions in water. *Chemical Engineering Journal*, pages 20043–20050, 1996.
- [9] Alberto E. Cassano; Orlando M. Alfano. Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors. *Catalysis Today*, 58:167–197, 2000.
- [10] Umar Ibrahim Gaya; Andul Halim Abdullah. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9:1–12, 2008.
- [11] Mario Schiavello. Editor Mario Schiavello. *Basic Concepts in Photocatalysis. Photocatalysis and Environment. Trends and Applications*. 1987.

- [12] Craig S. Turchi; David F. Ollis. Photocatalytic degradation of organic water contaminants mechanisms involving hydroxyl radical attack. *Journal of Catalysis*, 122:178–192, 1990.
- [13] Orlando M. Alfano; María I. Cabrera; Alberto E. Cassano. Photocatalytic reactions involving hydroxyl radical attack: I. reaction kinetics formulation with explicit photon absorption effects. *Journal of Catalysis*, 172:370–379, 1997.
- [14] María I. Cabrera; Antonio C. Negro; Orlando M. Alfano; Alberto E. Cassano. Photocatalytic reactions involving hydroxyl radical attack: II. kinetics of the decomposition of trichloroethylene using titanium dioxide. *Journal of Catalysis*, 172:380–390, 1997.
- [15] E. Alberto Cassano; Carlos A. Martín; Rodolfo J. Brandi; Orlando M. Alfano. Photoreactor analysis and design: Fundamentals and applications. *Industrial Engineering Chemical Research*, 34:2155–2201, 1995.
- [16] Julián Blanco Gálvez; Sixto Malato Rodríguez; José Peral; Benigno Sánchez; Ana Isabel Cardona. Editor A. Blesa. *Diseño de Reactores para Fotocatálisis: Evaluación Comparativa de la Distintas Opciones. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*. CYTED, 2001.
- [17] Lucio Rizzuti; Alberto Brucato. Editor Mario Schiavello. *Photochemical Reactors Engineering Fundamentals. Photocatalysis and Environment. Trends and Applications*. 1987.
- [18] Gianluca Li Puma; L.Y. Po. Modelling and desing of thin-film slurry photocatalytic reactors for water purification. *Chemical Engineering Science*, 58:2269–2281, 2003.
- [19] G. J. Szechowski; A. Carl Koval; D. Richard Noble. A Taylor vortex reactor for heterogeneous photocatalysis. *Chemical Engineering Science*, 50:3163–3173, 1995.
- [20] Benito Serrano; Hugo De Lasa. Photocatalytic degradation of water organic pollutants. kinetic modeling and energy efficiency. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36:4705–4711, 1997.
- [21] Miguel Salaices; Benito Serrano; Hugo I. De Lasa. Photocatalytic conversion of organic pollutants extinction coefficients and quantum efficiencies. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40:5455–5464, 2001.
- [22] M. Salaices; B. Serrano; H. De Lasa. Experimental evaluation of photon absorption in an aqueous TiO₂ slurry reactor. *Chemical Engineering Journal*, 40:219–229, 2002.

- [23] K. Sopajaree; S.A. Qasim; K. Rajeshwar. An integrated flow reactor-membrane filtration system for heterogeneous photocatalysis. Part I: Experiments and modeling of a batch-recirculated photoreactor. *Journal of Applied Electrochemistry*, 29:533–539, 1999.
- [24] Sengupta K. Tapan; Fazlul Kabir Mahammad; Ajay K. Ray. A Taylor vortex photocatalytic reactor for water purification. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40:5268–5281, 2001.
- [25] G. E. Imoberdorf; F. Taghipour; M. Keshmiri; M. Mohseni. Predictive radiation field modeling for fluidized bed photocatalytic reactors. *Chemical Engineering Science*, 63:4228–4238, 2008.
- [26] Hugo de Lasa; Benito Serrano; Miguel Salaices. *Photocatalytic Reactions Engineering*. Springer, 2005.
- [27] Fumihide Shiraishi; Daisuke Ohkubo; Kentaro Toyoda; Shunsuke Yamaguchi. Decomposition of gaseous formaldehyde in a photocatalytic reactor with a parallel array of light sources. I. Fundamental experiment for a reactor design. *Chemical Engineering Journal*, 2005:153–159, 2005.
- [28] Rodolfo J. Brandi; Orlando M. Alfano; Alberto E. Cassano. Modeling of radiation absorption in a flat plate photocatalytic reactor. *Chemical Engineering Science*, 51:3169–3174, 1996.
- [29] Rodolfo J. Brandi; Miguel A. Citroni; Orlando M. Alfano; Alberto E. Cassano. Absolute quantum yield in photocatalytic slurry reactors. *Chemical Engineering Science*, 58:979–985, 2003.
- [30] M. M. Ballari; R. Brandi; Orlando Alfano; Alberto E. Cassano. Mass transfer limitations in photocatalytic reactors employing titanium dioxide suspensions: I. Concentration profiles in the bulk. *Chemical Engineering Journal*, 136:50–65, 2007.
- [31] Ray K. Ajay; A. C. M. Antonie Beenackers. Novel photocatalytic reactor for water purification. *Environmental and Energy Engineering*, 44, 1998.
- [32] Nicola J. Peill; Michael R. Hoffmann. Mathematical model of a photocatalytic fiber-optic cable reactor for heterogeneous photocatalysis. *Environmental Science Technology*, 32:398–404, 1998.
- [33] G. Li Puma; L.Y. Po. A novel fountain photocatalytic reactor: Model development and experimental validation. *Chemical Engineering Science*, 56:2733–2744, 2001.

- [34] Lianfeng Zhang; William A. Anderson; Zisheng (Jason) Zhang. Developed and modelling of a rotating disc photocatalytic reactor for wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 121:125–134, 2006.
- [35] Francisco J. Trujillo; Tomasz Safinski; Adesoji A. Adesina. CFD Analysis of the radiation distribution in a new immobilized catalyst bubble column externally illuminated photoreactor. *Journal of Solar Energy Engineering*, 129:27–36, 2007.
- [36] Gustavo E. Imoberdorf; Fariborz Taghipour; Madjid Mohseni. Radiation field modeling of multi-lamp, homogeneous photoreactors. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 198:169–178, 2008.
- [37] Julián Blanco-Galvez; Pilar Fernández-Ibañeta; Sixto Malato-Rodríguez. Solar photocatalytic detoxification and disinfection of water: Recent overview. *Journal of Solar Energy Engineering*, 129:4–15, 2007.
- [38] O. M. Alfano; D. Bahnemann; A. E. Cassano; R. Dillert; R. Goslich. Photocatalysis in water environments using artificial and solar light. *Catalysis Today*, 58:199–230, 2000.
- [39] S. Malato Rodríguez; C. Richter; J. Blanco Gálvez; M. Vincent. Photocatalytic degradation of industrial residual waters. *Solar Energy*, 56:401–410, 1996.
- [40] A. E. Jiménez; C. A. Estrada; A. D. Cota; A. Román. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 60(85), 2000.
- [41] Toshiyuki Oyama; Akio Aoshima; Satoshi Horikoshi; Hisao Hidaka; Jincal Zhao; Nick Serpone. Solar photocatalysis, photodegradation of commercial detergent in aqueous TiO_2 dispersions under sunlight irradiation. *Solar Energy*, 77:525–532, 2004.
- [42] G. Li Puma; P. L. Yue. Effectiveness of photon-based oxidation processes in a pilot falling film photoreactor. *Environmental Science and Technology*, 33:3210–3216, 1999.
- [43] Wolfgang Gernjak; Thomas Krutzler; Andreas Glaser; Sixto Malato; Julia Caceres; Rupert Bauer; A. R. Fernández-Alba. Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants. *Chemosphere*, 50:71–78, 2003.
- [44] Julio Chaves; Manuel Collares Pereira. New CPC solar collector for planar absorbers immersed in dielectrics. application to the treatment of contaminated water. *Journal of Solar Energy Engineering*, 129:16–21, 2007.

- [45] M. Hilgendorff; D. Bockelmann; R. F. P. Nogueira; D. Weichgrebe; W. P. Jardim; D. Bahnemann. *Proceedings of the Sixth International Symposium of Solar Thermal Concentrating Technologies*. CIEMAT, 1993.
- [46] M. van Well; R. H. G. Dillert; D. Bahnemann; V. W. Benz; M. A. Mueller. A novel nonconcentrating reactor for solar water detoxification. *Journal of Solar Energy Engineering*, 119:114–119, 1997.
- [47] J. Giménez; D. Curcó; M. A. Queral. Photocatalytic treatment of phenol and 2,4-dichlorophenol in a solar plant in the way to scaling-up. *Catalysis Today*, 54:228–243, 1999.
- [48] Erick R. Bandala; Camilo A. Arancibia-Bulnes; Sayra L. Orozco; Claudio A. Estrada. Solar photoreactors comparison based on oxalic acid photocatalytic degradation. *Solar Energy*, 77:503–512, 2004.
- [49] J. Blanco; S. Malato; P. Fernández; A. Vidal; A. Morales; P. Trincado; J. C. Oliveira; C. Minero; M. Musci; C. Casalle; M. Brunotte; S. Tratzky; N. Dischinger; K. H. Funken; C. Sattler; M. Vincent; M. Collares-Pereira; J. F. Mendes; C. M. Rangel. Compound parabolic concentrator technology development to commercial solar detoxification applications. *Solar Energy*, 67:317–330, 1999.
- [50] W. Gernjak; M. I. Maldonado; S. Malato; J. Cáceres; T. Krutzler; A. Glaser; R. Bauer. Pilot-plant treatment of olive mill wastewater (OMW) by solar TiO_2 photocatalysis and solar photo-fenton. *Solar Energy*, 77:567–572, 2004.
- [51] M. Kositzki; A. Antoniadis; I. Poulios; I. Kiridis; S. Malato. Solar photocatalytic treatment of simulated dyestuff effluents. *Solar Energy*, 77:591–600, 2004.
- [52] Laurence W. Gill; Orlaith A. McLoughlin. Solar disinfection kinetic design parameters for continuous flow reactors. *Journal of Solar Energy Engineering*, 129:111–118, 2007.
- [53] Christian Navntoft; Paula Araujo; Marta I. Litter; María C. Apelia; Diego Fernández; María Elena Puchuru; Margarita del V. Hidalgo; Miguel A. Blesa. Field tests of the solar water detoxification SOLWATER Reactor in los Pereyra, Tucumán, Argentina. *Journal of Solar Energy Engineering*, 129:127–134, 2007.
- [54] Camilo A. Arancibia-Bulnes; Antonio E. Jiménez; Claudio A. Estrada. *Development and Modeling of Solar Photocatalytic Reactors. Advances in Chemical Engineering*. Elsevier Inc., 2009.
- [55] A. E. Jiménez; I. Salgado. *En preparación*, 2009.

- [56] J. E. Noonan; H. Meggos. Segunda edición. *Synthetic food colours. Handbook of Food Additives*. CRC, 1980.
- [57] R. D. Comber; R. B. Haveland-Smith. A review of the genotoxicity of food, drug and cosmetic colours and other azo, triphenylmethane and xanthene dyes. *Mutation Research*, 98:101–248, 1982.
- [58] A. T. Peters; H. S. Freeman. *Organic pigments. Modern Colorants Synthesis and Structure*.
- [59] Patricia A. Carneiro; Raquel F. Pupo Nogueira; Maria Valnice B. Zanoni. Homogeneous photodegradation of C.I. Reactive Blue 4 using a photo-Fenton process under artificial and solar irradiance. *Dyes and Pigments*, 74:127–132, 2007.
- [60] R. O. Cristóvão; A. P. M. Tavares; A. S. Ribeiro; J. M. Loureiro; R. A. R. Boaventura; E. A. Macedo. Kinetic modeling and simulation of laccase catalyzed degradation of reactive textile dyes. *Bioreource Technology*, 99:4769–4774, 2008.
- [61] Judith Sarasa Alonso; María Pilar Roche Urrea; María Peña Ormad Melero; María Soledad Muteburria Cortabitarte; José Luis Ovelleiro Narvi3n. Caracterizaci3n y tratamiento de las aguas residuales procedentes de la fabricaci3n de colorantes azoicos. *Tecnolog3a del Agua*, 1993.
- [62] K. Vinodgopal; Idriss Badja; Surat Hotchandani; Prashant V. Kamat. A photocatalytic approach for the reductive decolorization of textile azo dye in colloidal semiconductor suspensions. *Langmuir*, 10:1767–1771, 1994.
- [63] L. Reutergårdh; I. M. Baetz. Photocatalytic decolorization of reactive azo dye; comparison between TiO₂ and CdS photocatalysis. *Chemosphere*, 35:585–596, 1997.
- [64] M. S. T. Gonçaves; A. M. F. Oliveira-Campos; E. M. M. S. Pinto; P. M. S. Plasência; M. J. R. P. Queiroz. Photochemical treatment of solutions of azo dyes containing TiO₂. *Chemosphere*, 39:781–786, 1999.
- [65] Manon Vautier; Chantal Guillard; Jean-Marle Herrmann. Photocatalytic degradation of dyes in water: Case study of Indigo and of Indigo Carmine. *Journal of Catalysis*, 201:46–59, 2001.
- [66] T. Sauer; N. G. Cesconeto; J. H. José; R. F. P. M. Moreira. Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO₂ slurry reactor. *Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry*, 149:147–154, 2002.
- [67] Vincenzo Augugliaro; Claudio Baiocchi; Alessandra Bianco Prevot; Elisa García-López; Vittorio Loddo; Sixto Malato; Giuseppe Marci; Leonardo Palmisano; Marco

- Pazzi; Edmondo Pramauro. Azo-dyes photocatalytic degradation in aqueous suspension of TiO_2 under solar irradiation. *Chemosphere*, 49:1223–1230, 2002.
- [68] N. Daneshvar; D. Salari; A. R. Khataee. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 157:111–116, 2003.
- [69] H. I. Villafán-Vidales; S. A. Cuevas; C. A. Arancibia-Bulnes. Modeling the solar photocatalytic degradation of dye. *Journal Solar Energy Engineering*, 129:87–93, 2007.
- [70] G. Mascolo; R. Comparelli; M. L. Curri; G. Lovecchi; A. Lopez; A. Agostiano. Photocatalytic degradation of methyl red by TiO_2 : Comparison of the efficiency of immobilized nanoparticles versus conventional suspended catalysis. *Journal of Hazardous Materials*, 142:130–137, 2007.
- [71] Silvia Bani; Irene Cioni; Valentina Millarini; Ilaria Ciullini; Enrico Fatarella; Fabrizio Briganti; Andrea Scozzafava; Stefania Giansanti; Rebecca Pogni; Riccardo Bassosi. *Bio-based advanced oxidative process for textile wastewater. 4th European Bio-remediation Conference*.
- [72] Reactive blue 69. American Chemical Society, 2009.
- [73] G. Charles; Jr. Hill. *An introduction to chemical engineering kinetics & reactor design*. John Wiley & Sons, 1977.
- [74] Octave Levenspiel. *Ingeniería de las reacciones químicas*. Ediciones REPLA, s.a., 1987.
- [75] K. J. Denbigh; J. C. R. Turner. *Introducción a la teoría de los reactores químicos*. Limusa, 1990.
- [76] G. F. Froment; K. B. Bischoff. *Chemical reactor analysis and design*. Wiley. New York, 1990.
- [77] Carmo J. Pereira; Tiberiu M. Leib. Editores: Don W. Green; Robert H. Perry. *Section 19. Reactors. Perry's Chemical Engineers' Handbook*. McGraw-Hill Companies, Inc., 2008.
- [78] Orlando M. Alfano; Roberto L. Romero; Alberto E. Cassano. Radiation field modelling in photoreactors-I. Homogeneous media. *Chemical Engineering Science*, 41:421–444, 1986.
- [79] J. M. Smith. *Ingeniería de la Cinética Química*. McGraw-Hill, 1991.

- [80] Lanny D. Schmidt. *The Engineering of Chemical Reactions*. Oxford University Press, 1998.
- [81] Ronald W. Missen; Charles A. Mims; Bradley A. Saville. *Introduction to Chemical Reaction Engineering and Kinetics*. John Wiley & Sons, Inc., 1999.
- [82] Orlando M. Alfano; Roberto L. Romero; Alberto E. Cassano. Radiation field modelling in photoreactors-II. Heterogeneous media. *Chemical Engineering Science*, 41:1137–1153, 1986.
- [83] John A. Duffie; William A. Beckman. Second Edition. *Solar Engineering of Thermal Processes*. JOHN WILEY & SONS, INC., 1991.
- [84] Hugo A. Jakobsen. *Chemical Reactor Modeling, Multiphase Reactive Flows*. Springer, 2008.
- [85] Julián Blanco; Sixto Malato Rodríguez; Claudio A. Estrada Gasca; Erick R. Bandala; Silvia Gelover; Teresa Leal. Editor A. Blesa. *Purificación de Aguas por Fotocatálisis Heterogénea: Estado del Arte. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*. CYTED, 2001.
- [86] Roberto J. Candal; Sara A. Bilmes; Miguel A. Blesa. Editor A. Blesa. *Semiconductores con Actividad Fotocatalítica. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*. CYTED, 2001.
- [87] K. Sahel; N. Perol; H. Chermette; C. Bordes; Z. Derriche; C. Guillard. Photocatalytic decolorization of Remazol Black 5 (RB5) and Procion Red MX-5B- isotherm of adsorption, kinetic of decolorization and mineralization. *Applied Catalysis B: Environmental*, 77:100–109, 2007.
- [88] E. R. Bandala; S. Gelover; M. T. Leal; C. A. Arancibia-Bulnes; A. Jiménez; C. A. Estrada. Sola photocatalytic degradation of aldrin. *Catalysis Today*, 76:189–199, 2001.
- [89] H. Chun; W. Yizhonh. Decolorization and biodegradability of photocatalytic treated azo dyes and wool textile wastewater. *Chemosphere*, 39:2107–2115, 1999.
- [90] Eileen Sawyer. *El oxígeno disuelto y los niveles de pH en las fuentes de agua*. Bowling Green State University, 2004.
- [91] S. Chandrasekhar. *Radiative Transfer*. Dover Publications, Inc. New York, 1960.
- [92] M.F. Modest. *Radiative Heat Transfer*. McGraw-Hill Inc, 1999.

- [93] J. Robert Mahan. *Radiation Heat Transfer. A Statistical Approach*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 2002.
- [94] E. Alberto Cassano; Carlos A. Martín; Rodolfo J. Brandi; Orlando M. Alfano. Editor A. Blesa. *Diseño de Reactores para Fotocatálisis: Conceptos Fundamentales. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*. CYTED, 2001.
- [95] C. Riordan R. Hulstrom, R. Bird. Spectral solar irradiance data sets for selected terrestrial conditions. *Solar Cells*, 15:365–391, 1985.
- [96] H. A. Irazoqui; J. Cerdá; A. E. Cassano. The radiation field for the point and line source approximations and the three dimensional source models. Applications to Photoreactors. *Chemical Engineering Journal*, 11:27–37, 1976.
- [97] C. Stramigioli; G. Spadoni; F. Santarelli. Photosensitized reactions in absorbing-scattering media within a plane slab. *International Journal of Heat Mass Transfer*, 21:660–662, 1978.
- [98] G. Spadoni; C. Stramigioli; F. Santarelli. Scattering effects in photosensitized reactors. *Chemical Engineering Science*, 33:517–524, 1978.
- [99] M. Necati Özisik. *Radiative Transfer and Interactions with Conduction and Convection*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1973.
- [100] O. M. Alfano; M. I. Cabrera; A. E. Cassano. Modeling of light scattering in photochemical reactors. *Chemical Engineering Science*, 49(5327-5346), 1994.
- [101] C. A. Arancibia-Bulnes; S. A. Cuevas. Modeling of the radiation field in a parabolic through solar photocatalytic reactor. *Solar Energy*, 76:615–622, 2004.
- [102] G. Li Puma. Dimensionless analysis of photocatalytic reactors using suspended solid photocatalysts. *Chemical Engineering Research and Design*, 87(A7):820–826, 2005.
- [103] G. Li Puma; A. Brucato. Dimensionless analysis of slurry photocatalytic reactors using two-flux and six-flux radiation absorption-scattering models. *Catalysis Today*, 122:78–90, 2007.
- [104] C. A. Arancibia-Bulnes; E. R. Bandala; C. A. Estrada. Radiation absorption and rate constants for carbaryl photocatalytic degradation in a solar collector. *Catalysis Today*, 76:149–159, 2002.
- [105] S. A. Cuevas; C. A. Arancibia-Bulnes; B. Serrano. Radiation field in an annular photocatalytic reactor by the P1 Approximation. *International Journal Chemical Reactors Engineering*, 5:A58, 2007.

- [106] Maurice Roger; Jacques Villermaux. Modelling of light absorption in photoreactors. Part I. General formulation based on the laws of photometry. *Chemical Engineering Journal*, 17:219–226, 1979.
- [107] F.W.J. Olver. Editores: M. Abramowitz; I.A. Stegun. *Bessel functions of integer order. Handbook of Mathematical Functions*. Dover Publications, 1970.
- [108] H. R. Philipp. *Silicon Dioxide (Glass). Handbook of Optical Constants of Solids*. Academic Press, Inc., 1985.
- [109] Eugene Hecht. Tercera Edición. *Óptica*. Addison Wesley, 2000.
- [110] Bohren F. Craig; Huffman R. Donald. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. JOHN WILEY & SONS, 1983.
- [111] M.L. Satuf; R.J. Brandi; A.E. Cassano; O.M. Alfano. Experimental method to evaluate the optical properties of aqueous titanium dioxide suspensions. *Industrial Engineering Chemical Research*, 44:6643–6649, 2005.
- [112] Cristina S. Zalazar; Marisol D. Labas; Carlos A. Martín; Rodolfo J. Brandi; Orlando M. Alfano; Alberto E. Cassano. The extended use of actinometry in the interpretation of photochemical reaction engineering data. *Chemical Engineering Journal*, 109:67–81, 2005.
- [113] R. J. Brandi; O. M. Alfano; A. E. Cassano. Rigorous model and experimental verification of radiation field in a flat-plate solar collector simulator employed for photocatalytic reactions. *Chemical Engineering Science*, 54:2817–2827, 1999.
- [114] Wojciech Baran; Ewa Adamek; Andrzej Makowski. The influence of selected parameters on the photocatalytic degradation of azo-dyes in the presence of TiO₂ aqueous suspension. *Chemical Engineering Journal*, 145:242–248, 2008.
- [115] Shaw J. Duncan. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. Department of Chemistry, Liverpool Polytechnic, 1970.
- [116] Adamson Arthur W. *Physical Chemistry of Surfaces*. Department of Chemistry, University of Southern California, Los Angeles, California, 1967.
- [117] O. Gimeno; F. J. Rivas; F. J. Beltrn; M. Carbajo. Photocatalysis of fluorene adsorbed onto tio₂. *Chemosphere*, pages 1–10, 2007.
- [118] E. Pelizzetti; C. Minero; E. Pramauro. *Photocatalytic Processes for Destruction of Organic Water Contaminants*. Dep. of Analytical Chemistry, Universidad de Torino, Italy.

- [119] George Socrates. Second Edition. *Infrared Characteristic Group Frequencies*. JOHN WILEY & SONS, 1994.
- [120] Funken K. H.; Sattler C.; Ortner J.; de Oliveira L. Solar photoreactor. United States Patent 6633042B1, 2003.
- [121] Sayra L. Orozco; Erick R. Bandala; Camilo A. Arancibia-Bulnes; Benito Serrano; Raúl Suárez-Parra; Isaías Hernández-Pérez. Effect of iron salt on the color removal of water containing the azo-dye reactive blue 69 using photo-assisted Fe(II)/ H₂O₂ and Fe(III)/ H₂O₂ systems. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 198:144149, 2008.
- [122] S. L. Orozco; C. A. Arancibia-Bulnes; R. Suárez-Parra. Radiation absorption and degradation of an azo dye in a hybrid photocatalytic reactor. *Chemical Engineering Science*, 64:2173–2185, 2009.
- [123] J. A. Toledo Antonio; M. A. Cortes-Jacome; S. L. Cerros-Orozco; E. Montiel-Palacios; R. Suárez-Parra; C. Angeles-Chavez; J. Navarete; E. López-Salinas. Assessing optimal photoactivity on titania nanotubes using different annealing temperatures. *Catalysis Today, Enviado*, 2009.
- [124] H. I. Villafán-Vidales; C. A. Arancibia-Bulnes; S. L. Orozco. Radiative transfer in a lamp-solar hybrid photocatalytic reactor. *En preparación*, 2009.