

**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL**

**FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA**

Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral, para la obtención del Grado Académico de Doctor en el campo de Ingeniería Química.

***MODELADO DE UN FOTORREACTOR SOLAR, APLICADO A LA  
DEGRADACIÓN DE UN CONTAMINANTE DEL AGUA***

**por**

**GERMÁN HORACIO ROSSETTI**

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC), dependiente de la Universidad Nacional del Litoral y el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.

Director de Tesis: ORLANDO MARIO ALFANO

Co-Director de Tesis: ENRIQUE DONATO ALBIZZATI

Miembros del Jurado de Tesis: RUBEN D. PIACENTINI

ALBERTO E. CASSANO

RICARDO J. GRAU

**2001**

*A Emma y Sergio.*

## **AGRADECIMIENTOS**

Deseo expresar mi agradecimiento a todos aquellos que hicieron posible la concreción de este trabajo de investigación:

Al Dr. Orlando Mario Alfano, mi director, por su invaluable orientación y estímulo permanente en la realización del trabajo.

Al Ing. Enrique D. Albizzati, mi co-director, por el aporte de sus conocimientos y experiencia en el área de energía solar.

Al Dr. Alberto Cassano por sus apreciables recomendaciones en los temas referentes a este trabajo

Al Dr. Ruben Piacentini por su colaboración en el análisis y medición de la radiación ultravioleta solar.

Al Sr. Antonio Negro y a la Lic. María Julia Martínez por sus aportes en las tareas llevadas a cabo en el laboratorio.

A la Ing. Claudia Romani por el apoyo informático brindado en la realización de este trabajo.

A la Universidad Nacional del Litoral y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), por el aporte económico recibido.

## **RESUMEN**

En este trabajo se modeló un fotorreactor plano, homogéneo y perfectamente mezclado, activado con radiación solar ultravioleta. Luego, se analizó en forma teórica y experimental la degradación de un contaminante orgánico en solución acuosa por medio de la reacción de foto-Fenton asistida con radiación solar.

En primer lugar, para modelar el campo de radiación en el interior del fotorreactor fue necesario conocer las componentes directa y difusa de la radiación solar que llegan a la ventana de entrada del reactor. Para ello, se recurrió a un modelo teórico computacional que predice dichas componentes en días de cielo claro, corroborándose a través de medidas experimentales de la radiación solar global en todo el espectro solar y en el rango ultravioleta.

El campo de radiación dentro del reactor solar plano se modeló considerando un medio homogéneo, participativo y reaccionante. Se asumió que la placa de vidrio del reactor se irradia con radiación solar directa y difusa (isotrópica), y que en el medio reaccionante ocurre solamente absorción de la radiación. Se realizó un análisis detallado de los fenómenos de reflexión, refracción y absorción que se producen en la placa de vidrio de entrada de la radiación, considerando que las componentes directa y difusa de la radiación solar pueden incidir con cualquier ángulo cenital. Se obtuvo la velocidad volumétrica de absorción de fotones (LVRPA) en forma teórica a través de un programa computacional. Luego, se verificó experimentalmente la modelización del campo radiante en el fotorreactor solar, mediante un actinómetro químico (fotodescomposición del oxalato de uranilo en

solución acuosa). Finalmente, se comparó la velocidad teórica de descomposición del actinómetro obtenida a través del programa desarrollado, con los resultados experimentales, obteniéndose un buen acuerdo entre ambos valores.

Para estudiar la degradación de un contaminante orgánico en solución acuosa por medio de la reacción de foto-Fenton se eligió como contaminante el ácido fórmico. Se adoptó un mecanismo de reacción aceptado en la bibliografía específica para la degradación de este compuesto por medio de la reacción de foto-Fenton. En base a éste, se dedujo la velocidad de reacción de los reactivos (contaminante y peróxido de hidrógeno). Para verificar el modelo cinético adoptado, se realizaron experiencias en un reactor fotoquímico de caras planas paralelas, de sección transversal circular e irradiado en ambas caras por medio de dos lámparas de UV tubulares, colocadas en el foco axial de dos reflectores parabólicos. En primer lugar, se desarrolló un programa computacional que reporta la concentración de los reactivos en función del tiempo. Para ello, se resolvieron los balances de materia en el fotorreactor adoptado para llevar a cabo la verificación experimental. Luego, se realizó un estudio experimental en el reactor asistido con radiación UV artificial, con el objetivo de evaluar la eficiencia del sistema para destruir el contaminante y obtener el valor del rendimiento cuántico primario de la fotorreducción del ion férrico. En las condiciones de operación utilizadas para este trabajo, el método de descontaminación propuesto permitió alcanzar conversiones del ácido fórmico (contaminante elegido) de hasta un 80%.

Finalmente, se estudió en forma teórica y experimental la degradación del ácido fórmico en solución acuosa por medio de la reacción de foto-Fenton

asistida con radiación solar. La reacción se llevó a cabo en el fotorreactor solar, perfectamente mezclado, con reciclo y operado en forma discontinua e isotérmica a temperatura ambiente. Se desarrolló un modelo teórico para predecir la concentración del contaminante en función del tiempo, teniendo en cuenta el campo de radiación dentro del reactor y el modelo cinético para esta reacción.

Luego, se realizó un estudio experimental con el objetivo de analizar la influencia de la relación de las concentraciones de los reactivos que participan en la reacción de descontaminación (ácido fórmico y peróxido de hidrógeno), y del ángulo cenital sobre la degradación del compuesto orgánico. Finalmente, se compararon los valores predichos por el modelo desarrollado y los obtenidos experimentalmente, obteniéndose un error máximo del 8 %.

## **ÍNDICE**

<b>AGRADECIMIENTOS</b>	<b>3</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>4</b>
<b>INDICE</b>	<b>7</b>
<b>CAPÍTULOS</b>	
<b>I. INTRODUCCIÓN</b>	<b>11</b>
<b>II. PREDICCIÓN Y MEDICIÓN DE LA RADIACIÓN SOLAR</b>	<b>19</b>
II.1 Introducción	20
II.2 Predicción de la Radiación Solar en Días de Cielo Claro	24
II.2.a Modelo Teórico	24
II.2.b Estudio Paramétrico	27
II.3 Evaluación de la Radiación Solar Global Diaria Promedio Mensual	33
II.3.a Mediciones de la Radiación Solar Global Diaria	33
II.3.b Comparación entre las Predicciones del Modelo y las Mediciones	35
II.4 Predicción y Medición de la Radiación Ultravioleta Solar	41
II.4.a Predicción de la Radiación UV Solar en Días de Cielo Claro	41
II.4.b Medición de la Radiación Solar	42
II.4.c Comparación entre las Predicciones del Modelo y las Mediciones de la Radiación UV Solar	43
II.5 Relación entre la Radiación Solar Ultravioleta y Total	47
II.6 Conclusiones	49

### **III. FOTORREACTOR SOLAR ULTRAVIOLETA. PREDICCIONES**

<b>TEÓRICAS Y RESULTADOS EXPERIMENTALES</b>	<b>52</b>
III.1 Introducción	53
III.2 Modelado del Reactor	57
III.2.a Campo de Radiación	57
III.2.b Balance de Materia	62
III.3 Resolución Numérica	64
III.4 Estudio Experimental	67
III.4.a Actinometría	67
III.4.b Dispositivo experimental	68
III.4.c Procedimiento Experimental	70
III.4.d Verificación Experimental de la Simetría Azimutal	71
III.4.e Comparación entre Resultados Teóricos y Experimentales	72
III.5 Conclusiones	77
<b>IV. CINÉTICA DE LA DEGRADACIÓN DE UN CONTAMINANTE</b>	
<b>ORGÁNICO EN SOLUCIÓN ACUOSA EMPLEANDO LA REACCIÓN</b>	
<b>DE FOTO-FENTON</b>	<b>79</b>
IV.1 Introducción	80
IV.2 Modelo Cinético de la Degradación de un Compuesto Orgánico por medio de la Reacción de foto-Fenton	84
IV.3 Balance de Materia	92
IV.4 Campo de Radiación	95
IV.4.a Velocidad Volumétrica de Absorción de Fotones	95
IV.4.b Características del Sistema Reactor - Fuente de Radiación – Reflector	99

IV.4.c Evaluación del Flujo de Radiación Ultravioleta en la Pared	
Interior del Reactor	100
IV.5 Resolución Numérica	107
IV.6 Estudio Experimental del Modelo Cinético Desarrollado	109
IV.6.a Dispositivo Experimental	109
IV.6.b Sustancias Químicas	110
IV.6.c Verificación Experimental del Modelo Cinético para la	
Degradación del Ácido Fórmico por medio de la Reacción de	
Fenton.	111
IV.6.c.1 Procedimiento Experimental	111
IV.6.c.2 Comparación entre los Resultados Teóricos y	
Experimentales	112
IV.6.d Estimación del Rendimiento Cuántico Promedio	117
IV.6.d.1 Procedimiento Experimental	117
IV.6.d.2 Rendimiento Cuántico Promedio	117
IV.6.d.3 Comparación entre los Resultados Teóricos y	
Experimentales	119
IV.6.e Comparación entre la Degradación del Ácido Fórmico por medio	
de la Reacción de Fenton y de foto-Fenton	123
IV.7 Estudio Paramétrico del Modelo Cinético Desarrollado	124
IV.8 Conclusiones	128
<b>V. DEGRADACIÓN DEL ÁCIDO FÓRMICO POR MEDIO DE LA</b>	
<b>REACCIÓN DE FOTO-FENTON EMPLEANDO LA RADIACIÓN SOLAR</b>	130
V.1 Introducción	131
V.2 Modelo Teórico	134

V.2.a Balance de Materia	134
V.2.b Campo de Radiación	136
V.3 Resolución Numérica	136
V.4 Verificación Experimental del Modelo Teórico	138
V.4.a Dispositivo Experimental	138
V.4.b Sustancias Químicas	139
V.4.c Procedimiento Experimental	139
V.4.d Comparación entre Resultados Teóricos y Experimentales	140
V.5 Estudio Paramétrico	152
V.6 Conclusiones	156
<b>VI. CONCLUSIONES</b>	158
<b>NOMENCLATURA</b>	162
<b>REFERENCIAS</b>	166
<b>APÉNDICES</b>	178
Apéndice A	179
Apéndice B	185
Apéndice C	188

# **CAPÍTULO I**

## ***INTRODUCCIÓN***

Tanto por razones económicas (próxima escasez de hidrocarburos) como ecológicas (alteración de la atmósfera y el suelo), es imperativo el desarrollo de nuevas alternativas energéticas, que sean menos agresivas, tanto para el medio ambiente como para el hombre. El actual esquema de consumo energético a nivel global no es sustentable, es decir, no puede mantenerse indefinidamente sin amenazar su propia existencia. Algunos modelos que consideran los efectos que están provocando el uso y abuso de los combustibles fósiles, teniendo en cuenta las posibles tendencias futuras, predicen que se producirá una catástrofe antes de finalizar el siglo XXI, comprometiendo la supervivencia de la humanidad.

Existen muchas alternativas energéticas. Algunas de ellas no han sido desarrolladas por limitaciones técnicas y económicas, y otras se han utilizado sólo parcialmente. Para tener un esquema de desarrollo sustentable es indispensable que la mayoría de los recursos, y particularmente la energía, sean del tipo renovable; es decir que su disponibilidad no disminuya a medida que sean utilizadas.

La principal fuente de energía renovable es el sol. El sol envía a la tierra una enorme cantidad de energía radiante. No obstante, la radiación solar al atravesar la atmósfera se convierte en otras formas de energías, algunas de las cuales tienen importancia como recurso energético. Tal es el caso de la energía eólica, la energía de la biomasa, la diferencia de temperaturas oceánicas y la energía de las olas.

En la actualidad se están buscando formas o métodos efectivos para la utilización y/o almacenamiento de la energía solar, ya que constituye una fuente de

energía prácticamente inagotable, no contaminante y de bajo flujo de radiación. Además, la energía solar se puede convertir tecnológicamente para lograr de esta forma su utilización en el sector doméstico y en el productivo, complementando o sustituyendo las fuentes energéticas convencionales.

Existe un amplio y confiable conjunto de tecnologías que utilizan la energía solar para operar principalmente a bajas temperaturas. Ejemplo de ello son los equipos destinados a calentamiento de agua, secado de productos agrícolas, calefacción de ambientes y destilación de aguas salobres. También debe destacarse el empleo de esta energía para obtención de electricidad en celdas fotovoltaicas, construidas con materiales semiconductores. En otras áreas, donde se incluyen tecnologías para la conversión directa e indirecta en electricidad, la refrigeración y el suministro de calor en procesos industriales, se hallan en estudio una serie de alternativas técnico-económicas que posibilitarán su aplicación en mayor escala en pocos años.

Una aplicación de mucho interés es el uso de la radiación solar en el rango ultravioleta para producir la degradación de sustancias tóxicas presentes en aguas de desecho industrial o de consumo humano (Helz et al., 1994; Legrini et al., 1993; Ollis y Al-kabi, 1993), convirtiéndolas en productos que no dañan el medio ambiente, es decir, en dióxido de carbono y agua (Safarzadeh-Amiri et al., 1996). Sin embargo, los progresos obtenidos no han sido demasiados, ya que aún no se ha conseguido desarrollar un proceso fotoquímico solar que sea, tanto práctico como económico.

La remoción de contaminantes orgánicos en solución acuosa, tradicionalmente involucraba técnicas de aireación o bien la utilización de filtros de carbón activado. El problema fundamental de estos métodos es que solamente transfieren el contaminante desde un medio a otro, sin resolver el problema ambiental (Bolton et al., 1996).

Afortunadamente, han surgido en los últimos años los denominados Procesos de Oxidación Avanzada (AOPs), que posibilitan la completa mineralización de las sustancias orgánicas. Estos procesos se basan en la generación de radicales libres altamente reactivos tal como el radical oxhidrilo.

El espectro solar comienza prácticamente en 300 nm y solamente el 4.5 % de la radiación solar que llega a la superficie de la tierra se encuentra en el rango ultravioleta. Por lo tanto, cualquier sistema de descontaminación solar debe basarse en una sustancia capaz de absorber radiación a partir de 300 nm. Esta situación restringe la aplicación de los procesos de descontaminación basados en el uso de peróxido de hidrógeno y ozono con radiación UV solar, ya que absorben por debajo de 300 nm.

El dióxido de titanio es un catalizador que absorbe hasta 385 nm, y se sabe que es efectivo en procesos de destoxificación solar (Pelizzetti et al., 1990), pero solamente absorbe una pequeña fracción de la radiación solar (aproximadamente el 3 %) y además tiene un rendimiento cuántico muy bajo en la generación de radicales oxhidrilos (Safarzadeh-Amiri et al., 1996). Claramente, hay una

necesidad de encontrar un catalizador y/o mediador alternativo que sea capaz de absorber y utilizar una mayor porción de la radiación solar.

El ion férrico y sus complejos con ácidos orgánicos y ésteres son catalizadores y/o mediadores posibles en los procesos de descontaminación solar, ya que presentan una mayor banda de absorción tanto en la región ultravioleta como en el visible (Safarzadeh-Amiri et al., 1996).

Un nuevo AOP está siendo investigado, en la cual la generación de radicales oxhidrilos puede iniciarse mediante la absorción de radiación solar por medio de complejos férricos y peróxido de hidrógeno (reacción de foto-Fenton asistida con Radiación Solar). El ferrioxalato, por ejemplo, es uno de estos complejos, y ha sido usado como actinómetro químico durante décadas, ya que absorbe hasta 500 nm. Por lo tanto, la utilización de este complejo férrico para la destrucción de contaminantes orgánicos vía reacción de foto-Fenton asistida con radiación solar, tiene la ventaja de aprovechar tanto la radiación solar ultravioleta como parte de la visible (Bolton et al., 1996).

Los reactores que se utilizan para absorber la radiación solar ultravioleta son los llamados concentradores (varios soles) y los no concentradores (un sol). Estudios recientes han demostrado que los reactores no concentradores son más eficientes (Ollis, 1991; Bockelmann et al., 1993, 1995; Brandi et al., 1999a), debido a que la componente difusa de la radiación solar en el rango UV resulta igual o más importante que la componente directa para condiciones de cielo claro, dependiendo del ángulo cenital. Trabajos publicados por Klausner y Goswami

(1993), Wyness et al. (1994), March et al. (1995), Nogueira y Jardin (1996) y van Well et al.(1996) hacen referencia al uso de reactores no concentradores para la descontaminación de aguas residuales.

El objetivo principal de este trabajo es modelar un fotorreactor plano, homogéneo y perfectamente mezclado, activado con radiación solar ultravioleta y analizar en forma teórica y experimental la degradación de un contaminante orgánico en solución acuosa por medio de la reacción de foto-Fenton asistida con radiación solar.

En primer lugar, para modelar el campo de radiación en el interior del fotorreactor es necesario conocer las componentes directa y difusa de la radiación solar que llegan a la ventana de entrada del reactor. Para ello se presenta un programa computacional que predice dichas componentes en días de cielo claro, corroborándose a través de medidas experimentales de la radiación solar global en todo el espectro solar y en el rango ultravioleta.

El campo de radiación dentro del reactor solar plano se modela considerando un medio homogéneo, participativo y reaccionante. Se asume que la placa de vidrio del reactor se irradia con radiación solar directa y difusa (isotrópica) y que en el medio reaccionante ocurre solamente absorción de la radiación (es decir, se desprecian los efectos de scattering y emisión). Se realiza un análisis detallado de los fenómenos de reflexión, refracción y absorción que se producen en la placa de vidrio de entrada de la radiación, considerando que las componentes directa y difusa de la radiación solar pueden incidir con cualquier ángulo cenital. Se obtiene la

velocidad volumétrica de absorción de fotones (LVRPA). Luego, para verificar experimentalmente la modelización del campo radiante en el fotorreactor solar, se lleva a cabo la fotodescomposición del oxalato de uranilo en solución acuosa (actinómetro químico). Finalmente, se resuelve computacionalmente el modelo teórico de manera de predecir la velocidad de descomposición del actinómetro elegido, y luego los resultados teóricos se comparan con los datos experimentales de velocidad de reacción obtenidos con el actinómetro químico.

Para estudiar la degradación de un compuesto orgánico en solución acuosa por medio de la reacción de foto-Fenton (mezcla de sales de hierro, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta) se elige como contaminante el ácido fórmico. Se adopta un mecanismo de reacción aceptado en la bibliografía específica para la degradación del ácido fórmico en medio acuoso diluido, por medio de la reacción de foto-Fenton. En base a éste, se deduce la velocidad de reacción de los reactivos (ácido fórmico y peróxido de hidrógeno). Para verificar el modelo cinético, se llevan a cabo experiencias en un reactor fotoquímico de caras planas paralelas, de sección transversal circular e irradiado en ambas caras por medio de dos lámparas tubulares colocadas en el eje focal de dos reflectores parabólicos. En primer lugar, se plantean y resuelven los balances de materia en el reactor fotoquímico y se desarrolla un programa computacional que permite obtener la concentración de los reactivos en función del tiempo. Luego, se realiza un estudio experimental en el reactor asistido con radiación artificial, con el objetivo de evaluar la eficiencia del sistema (reacción de foto-Fenton) para destruir el contaminante y obtener el valor del rendimiento cuántico primario de la fotorreducción del ion férrico (reacción que interviene en el mecanismo de reacción).

Finalmente, se estudia en forma teórica y experimental la degradación de un contaminante orgánico (ácido fórmico) en solución acuosa por medio de la reacción de foto-Fenton (mezcla de sales de hierro y peróxido de hidrógeno) asistida con radiación solar. La reacción se lleva a cabo en el fotorreactor solar, perfectamente mezclado, con reciclo y operado en forma discontinua e isotérmica a temperatura ambiente. Se ha desarrollado un modelo teórico para predecir la degradación del contaminante en función del tiempo, teniendo en cuenta el campo de radiación dentro del reactor y el modelo cinético para esta reacción. El modelo teórico se resuelve computacionalmente, lo que permite obtener la concentración de los reactivos en función del tiempo.

Luego, se realiza un estudio experimental con la finalidad de estudiar la influencia de la relación de las concentraciones de los reactivos que participan en la reacción de descontaminación, y del ángulo cenital sobre la degradación del compuesto orgánico. Finalmente, se comparan los valores predichos por el modelo desarrollado y los valores obtenidos experimentalmente.

## **CAPÍTULO II**

### ***PREDICCIÓN Y MEDICIÓN DE LA RADIACIÓN SOLAR***

## II.1 INTRODUCCIÓN

Debido al crecimiento demográfico y tecnológico del hombre, el requerimiento de energía tiene un aumento exponencial. Como consecuencia de esta tendencia las reservas de energías convencionales se agotarían en un futuro no muy lejano. Esto conlleva a que se estén realizando estudios sobre la factibilidad que poseen otras fuentes energéticas renovables para suplantarlas, y que además sean menos agresivas o no contaminantes del medio ambiente.

Una fuente de energía alternativa que cumple con estas pautas es la radiación solar. Por lo tanto se están realizando esfuerzos importantes y en distintas direcciones para hallar formas o métodos efectivos para su utilización y/o almacenamiento. Actualmente se utiliza la energía solar en equipos destinados a calentamiento de agua, secado de productos agrícolas, calefacción de ambientes y destilación de agua, así como también en la producción de electricidad en celdas fotovoltaicas.

Una aplicación de mucho interés, es el uso de la radiación solar en el rango ultravioleta para producir la degradación de sustancias tóxicas presentes en aguas de desecho industrial o de consumo humano. Se sabe que la radiación UV natural o artificial produce la fotólisis homogénea de ciertos contaminantes presentes en el agua (Zeep y Cline, 1977). Existen procesos donde este poder destructivo de la molécula es potenciado con el agregado de sustancias oxidantes como el ozono o el agua oxigenada (Martin et al., 2000). Entre los métodos más promisorios y atractivos para la destrucción de sustancias tóxicas, se encuentra también la fotocatalisis,

reacción química heterogénea generada por la radiación UV y la incorporación de fotocatalizadores sólidos en suspensión (Alfano et al., 2000; Brandi et al., 1999b; Cassano et al., 1995, 2000; Ollis y Al-Ekabi, 1993).

El conocimiento de la radiación solar incidente sobre la superficie terrestre a nivel local es un requisito ineludible para el dimensionamiento y predicción del rendimiento de los dispositivos tecnológicos usados en la conversión y acumulación de la energía solar. En ciertos casos, se necesita contar con una información detallada sobre la radiación solar, donde deben distinguirse las componentes directa y difusa, la distribución espectral y la variación temporal de las mismas. Sin embargo, un gran número de procedimientos utilizados principalmente para calcular la radiación solar pueden aplicarse utilizando información menos detallada, tal como valores integrados en todo el espectro y promediados en diferentes periodos de tiempo sobre una superficie horizontal.

En el diseño de colectores planos, utilizados para llevar a cabo el calentamiento de fluidos a baja temperatura, calefacción de ambientes y generación fotovoltaica de energía eléctrica, se requiere de valores de la radiación solar global diaria promedio mensual e integrados espectralmente.

Con respecto a los dispositivos que concentran la energía solar, es importante conocer la componente directa de la radiación solar. También, esta información se usa en el diseño de colectores solares para el calentamiento de fluidos a intermedia y alta temperatura, procesos industriales y generación eléctrica (Duffie y Beckman, 1991).

A pesar que las mediciones de la radiación solar son las mejores fuentes de información técnica para estimar la radiación incidente sobre la superficie terrestre, es posible recurrir a modelos teóricos y correlaciones empíricas, tanto para el caso de valores instantáneos como para valores promedios horarios, diarios o mensuales. En la práctica, cuando se usan correlaciones empíricas puede ser necesario conocer el número de horas de luz solar (correlaciones tipo Angström) y algunas variables meteorológicas de la localización geográfica (temperatura, humedad relativa, cielo claro, precipitación, etc.). Cuando se utilizan modelos teóricos, además de las variables meteorológicas de la localización geográfica, se deben conocer variables relacionadas con las condiciones atmosféricas; es decir, turbidez atmosférica, vapor de agua precipitable, espesor de la capa de ozono, etc.. También se han desarrollado diferentes modelos matemáticos para calcular la radiación solar total sobre superficies inclinadas a partir de las mediciones realizadas sobre una superficie horizontal (Duffie y Beckman, 1991; Iqbal, 1983).

La distribución espectral de la radiación solar incidente sobre la superficie terrestre depende de la localización geográfica, del estado de la atmósfera y de la posición del sol. Existe una disminución importante de la radiación solar al atravesar la atmósfera terrestre, debido a la absorción y dispersión producida por partículas sólidas, gotas y gases atmosféricos. Los diversos componentes reducen la radiación solar en diferentes zonas del espectro, produciendo una transmitancia atmosférica que es función de la longitud de onda de la radiación.

En este capítulo se presenta una metodología para predecir la radiación solar directa y difusa en condiciones de cielo claro, empleando el modelo

previamente propuesto por Bird y Riordan (1986), y posteriormente modificado con la fórmula de Piacentini para calcular el espesor de la capa de ozono (Piacentini, 1992). El programa computacional calcula valores instantáneos de la radiación solar directa y difusa para una dada longitud de onda, y las componentes de la radiación solar integradas en un rango determinado del espectro solar.

Empleando el modelo teórico citado, se analiza la influencia de los principales parámetros del sistema (turbidez atmosférica, vapor de agua precipitable y dispersión producida por aerosoles) sobre las predicciones de los valores de la radiación solar directa, difusa y global en todo el rango del espectro solar. Las predicciones teóricas se comparan posteriormente con mediciones de la radiación solar global realizadas con un piranómetro del tipo termopila en distintas épocas del año.

Luego, se aplica el modelo para calcular la radiación solar global diaria promedio incidente sobre el plano horizontal bajo cielo sin nubosidad, contemplando días típicos en cada mes del año. Finalmente, se presentan mediciones de la radiación solar global diaria promedio mensual en el plano horizontal recopilada bajo diversas condiciones climáticas entre marzo de 1982 y febrero de 1992, utilizando un piranómetro fotovoltaico, y esta información se compara con las predicciones teóricas. Se obtienen de esta manera relaciones útiles para el diseño de sistemas de conversión y acumulación de energía solar en esta región de la República Argentina.

Por otra parte, se definen los parámetros del modelo teórico computacional para predecir la radiación solar ultravioleta global y sus componentes directa y difusa, en días de cielo claro. Luego, se comparan las predicciones del

modelo con mediciones de la radiación solar ultravioleta global para diferentes días y ángulos cenitales, realizadas en el Observatorio Astronómico de la Ciudad de Rosario mediante el instrumento Kahl Scientific Model TUVR.

Finalmente, se obtiene en forma experimental la relación entre la radiación solar ultravioleta global y la radiación solar total global en función del ángulo cenital

## II.2 PREDICCIÓN DE LA RADIACIÓN SOLAR EN DÍAS DE CIELO CLARO

### II.2.a Modelo Teórico

La evaluación de la radiación solar incidente sobre un plano horizontal para la ciudad de Santa Fe y en días de cielo claro se puede realizar con el modelo desarrollado por Bird y Riordan (1986).

La radiación solar global espectral sobre una superficie horizontal ( $q_{G,\lambda}$ ) es igual a la componente directa normal al sol ( $q_{DN,\lambda}$ ) multiplicada por el coseno del ángulo cenital solar ( $\theta_i^*$ ), más la componente difusa ( $q_{s,\lambda}$ ) de la radiación solar incidente sobre un plano horizontal (Albizzati et al., 1997b):

$$q_{G,\lambda} = q_{DN,\lambda} \cos \theta_i^* + q_{s,\lambda} \quad (II.1)$$

La radiación solar directa sobre una superficie normal a la dirección del sol y la radiación solar difusa sobre una superficie horizontal están dadas por:

$$q_{DN,\lambda} = H_{0,\lambda} D T_{r,\lambda} T_{a,\lambda} T_{W,\lambda} T_{o,\lambda} T_{u,\lambda} \quad (II.2)$$

$$q_{s,\lambda} = q_{r,\lambda} + q_{a,\lambda} + q_{g,\lambda} \quad (II.3)$$

Notar que la radiación directa normal sobre la superficie terrestre se calcula teniendo en cuenta la radiación solar extraterrestre evaluada a una distancia media sol-tierra ( $H_{0,\lambda}$ ), el factor de corrección para la distancia sol-tierra ( $D$ ) y las funciones de transmitancia de la atmósfera a una longitud de onda  $\lambda$  ( $T_\lambda$ ), que incluyen los siguientes fenómenos: “scattering” molecular (Rayleigh) ( $T_{r,\lambda}$ ), extinción por aerosoles ( $T_{a,\lambda}$ ), absorción del ozono ( $T_{O,\lambda}$ ), absorción del vapor de agua ( $T_{W,\lambda}$ ) y mezcla uniforme de gases ( $T_{u,\lambda}$ ). En cambio, la radiación difusa sobre una superficie horizontal se evalúa considerando las tres componentes siguientes: “scattering Rayleigh” ( $q_{r,\lambda}$ ), “scattering” de aerosol ( $q_{a,\lambda}$ ), y reflexiones múltiples entre el suelo y el aire ( $q_{g,\lambda}$ ). Cada una de estas componentes a su vez se obtienen considerando la radiación solar extraterrestre y distintas funciones de transmitancia de la atmósfera (de absorción y de “scattering”) a una determinada longitud de onda (Bird y Riordan, 1986).

En este trabajo se utilizó el modelo de Piacentini (1992) para predecir el espesor de la capa de ozono, en reemplazo del modelo propuesto por Van Heuklon (1979). El modelo de Piacentini, elaborado en base a datos actualizados aportados por mediciones satelitales, tiene en cuenta la latitud del lugar, el mes del año, y la reducción media anual de la capa de ozono. Este modelo correlaciona datos aportados por los satélites SVUB y Nimbus 7/NASA, y contempla la reducción

observada en la capa de ozono en los últimos años. Esta reducción es del 2.66% por década para toda la tierra (Herman et al., 1991). En cambio, el modelo de Van Heuklon considera el efecto de la latitud, la longitud y el día del año, pero no tiene en cuenta la variación temporal del espesor de la capa de ozono.

Los valores de la radiación solar integrados en la longitud de onda, se pueden obtener realizando una integración de la radiación solar espectral en el intervalo de longitud de onda correspondiente (300 – 4000 nm).

$$q_i = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} q_{i,\lambda} d\lambda \quad (i: G, D, s) \quad (II.4)$$

Con este procedimiento, se pueden hallar los valores integrados espectralmente (total) de la radiación solar directa ( $q_D$ ), difusa ( $q_s$ ) y global ( $q_G$ ).

La radiación solar diaria sobre una superficie horizontal se evalúa a partir de la radiación solar integrada espectralmente (ecuación II.4). La radiación solar diaria promedio mensual se obtiene considerando un día típico del mes y realizando una integración temporal en dicho día; para eso se debe conocer el período de luz solar.

La ecuación empleada para predecir la radiación solar diaria global, directa y difusa, es el doble de la integral entre el amanecer y el mediodía solar (o bien, entre el mediodía solar y el atardecer). El ángulo horario cambia 15° por hora,

al mediodía solar el ángulo horario es  $\Omega = 0$  y al atardecer ( $\Omega_0$ ) se calcula por medio de la siguiente relación (Duffie y Beckman, 1991):

$$\cos \Omega_0 = -\tan \phi \tan \delta \quad (\text{II.5})$$

donde  $\phi$  es la latitud geográfica y  $\delta$  es la declinación solar.

Finalmente, convirtiendo el tiempo en ángulo horario, la expresión usada para computar la radiación solar diaria promedio mensual es:

$$\bar{H}_i = \frac{2 \times 3600 \times 10^{-6}}{15} \int_0^{\Omega_0} q_i \, d\Omega \quad (\text{i: G, D, s}) \quad (\text{II.6})$$

## II.2.b Estudio Paramétrico

En principio, se realizó un estudio paramétrico para analizar la influencia de los parámetros del sistema sobre la radiación solar directa, difusa y global. Se comprobó que la turbidez atmosférica ( $\tau$ ), el vapor de agua precipitable de la atmósfera ( $W$ ) y el albedo de dispersión del aerosol ( $\omega$ ) presentan los efectos más importantes sobre los valores calculados, para una dada posición del sol.

Para realizar el estudio, se consideraron valores estándares de cada una de las variables citadas en función de las condiciones atmosféricas típicas para la ciudad de Santa Fe durante todo el año. En las Tablas 1 a 3 (primera columna) se presentan los valores de los parámetros obtenidos al mediodía solar ( $\theta_i^* = 32^\circ$ ) para el 23 de marzo. El modelo teórico se verificó mediante mediciones de la radiación

solar global a diferentes ángulos cenitales, llevadas a cabo el 23 de marzo de 1993, 6 de diciembre de 1993 y 5 de julio de 1994 en la ciudad de Santa Fe, utilizando un piranómetro Eppley Black and White (Albizzati et al., 1994).

Para la aplicación del modelo de Bird y Riordan, se empleó un conjunto de parámetros representativos del lugar estudiado, basados en las principales características atmosféricas para el mes de marzo y distintos métodos o correlaciones existentes en la bibliografía para su estimación.

La turbidez atmosférica ( $\tau$ ) se estimó considerando el método de cálculo propuesto por Iqbal (1983) y una visibilidad horizontal de  $V_i = 14.5$  km. De esta forma, el valor de la turbidez atmosférica ( $\tau$ ) para una longitud de onda de 500 nm resulta igual a 0.39, correspondiente a cielo algo turbio.

También, la turbidez atmosférica se puede estimar por medio de la expresión propuesta por Angström:

$$\tau_\lambda = \beta \lambda^{-\alpha} \quad (II.7)$$

donde  $\tau_\lambda$  es la turbidez atmosférica a una dada longitud de onda,  $\beta$  es el coeficiente de turbidez,  $\alpha$  es el coeficiente de distribución y  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación solar. El coeficiente de turbidez ( $\beta$ ) depende de la cantidad de aerosoles presentes en la atmósfera y su valor varía entre 0.0 (atmósfera libre de aerosoles) y 0.5 (atmósfera muy turbia). El coeficiente de distribución ( $\alpha$ ) es función del tamaño de

las partículas de aerosoles y su valor varia entre 0.8 y 1.8 (Leckner, 1978; Gueymard, 1989).

Para el modelo, se ha adoptado un valor del coeficiente de distribución de la expresión de Angström ( $\alpha$ ) igual a 1.1 (Böer, 1980). Además en base a la propuesta del modelo, para estimar el albedo de “scattering” simple ( $\omega$ ) a  $0.4 \mu\text{m}$ , se ha tenido en cuenta el trabajo de Gueymard (1989), por lo tanto se ha adoptado  $\omega_{0.4} = 0.815$ . Otros parámetros utilizados fueron el valor del factor de asimetría de aerosol ( $\langle \cos\theta \rangle$ ) igual a 0.65, y el valor del factor de variación del albedo de “scattering” simple con la longitud de onda ( $\omega'$ ) igual a 0.095 (Bird y Riordan, 1986).

Además, fue necesario calcular el vapor de agua precipitable en la atmósfera ( $W$ ) a partir de la humedad relativa (70%) y la temperatura ambiente ( $17,5^\circ\text{C}$ ). Con ese fin se usó el método propuesto por Leckner (1978), resultando un valor de  $W = 4,2 \text{ cm}$ .

En la Tabla II.1 se muestran los resultados del estudio de los efectos de la turbidez atmosférica sobre las predicciones de la radiación solar directa, difusa y global integrada espectralmente. También, en esta tabla se representan las relaciones entre la componente directa y difusa de la radiación solar ( $q_D/q_s$ ), y entre la directa y global ( $q_D/q_G$ ). La turbidez a  $500 \text{ nm}$  se varió entre 0.30 y 0.45.

**Tabla II.1. Efecto de la Turbidez Atmosférica sobre las Predicciones de la Radiación Solar.**

$\tau_{0.5}$	$q_D$ (W/m <sup>2</sup> )	$q_s$ (W/m <sup>2</sup> )	$q_G$ (W/m <sup>2</sup> )	$q_D/q_s$	$q_D/q_G$
0.30	654.1	171.9	826.0	3.805	0.792
0.35	628.4	186.9	815.3	3.362	0.771
0.40	603.9	200.9	804.8	3.006	0.750
0.45	580.5	214.1	794.6	2.711	0.731

Se observa que la radiación solar global ( $q_G$ ) y la radiación solar directa ( $q_D$ ) decrecen al aumentar la turbidez de la atmósfera, pero la radiación difusa ( $q_s$ ) crece. Cuando la turbidez atmosférica varía desde 0.30 a 0.45, la componente directa decrece un 11.3 %, mientras que la componente difusa se incrementa en un 24.5 %, y la radiación solar global decrece solamente en un 3.8 %. Este efecto se puede explicar considerando que un incremento en la cantidad de aerosoles presentes en la atmósfera produce un incremento en la absorción y dispersión ("scattering") de la radiación directa. Una porción de esta radiación dispersada llega a la superficie de la tierra como radiación difusa. También, se debe notar que cuando la turbidez atmosférica se incrementa, se observa un decaimiento de las relaciones  $q_D/q_s$  y  $q_D/q_G$ .

En la Tabla II.2 se muestra el efecto de la variación del vapor de agua precipitable sobre las predicciones de la radiación solar global integrada espectralmente. Al aumentar el vapor de agua precipitable en la atmósfera decrecen las componentes directa y difusa de la radiación solar, sin embargo la variación de la radiación difusa es insignificante. Los resultados del modelo muestran que cuando  $W$  se varía en el rango de 3.0 cm a 6.0 cm, las variaciones de la radiación solar directa, difusa y global son 3.4, 1.6 y 2.9 % respectivamente. Además, en la Tabla II.2 se

nota que los valores de las relaciones  $q_D/q_s$  y  $q_D/q_G$  permanecen prácticamente constantes.

**Tabla II.2. Efecto del Vapor de Agua Precipitable sobre las Predicciones de la Radiación Solar.**

<b>W (cm)</b>	<b><math>q_D</math> (W/m<sup>2</sup>)</b>	<b><math>q_s</math> (W/m<sup>2</sup>)</b>	<b><math>q_G</math> (W/m<sup>2</sup>)</b>	<b><math>q_D/q_s</math></b>	<b><math>q_D/q_G</math></b>
3.0	618.7	199.7	818.4	3.098	0.756
4.0	610.2	198.4	808.6	3.076	0.755
5.0	603.4	197.4	800.8	3.057	0.754
6.0	597.9	196.5	794.4	3.043	0.753

En la Tabla II.3 se presentan las predicciones de la radiación solar global, directa y difusa integradas espectralmente para diferentes valores del albedo de dispersión de aerosol ( $\omega$ ). El parámetro  $\omega$  evaluado a 400 nm se varió entre 0.75 y 0.90; el valor mínimo corresponde a regiones urbanas e industriales y el valor máximo corresponde a zonas rurales. Como se muestra en la tercera y cuarta columna de la tabla, un incremento del parámetro  $\omega$  produce un aumento de las predicciones de la radiación solar difusa y global. Mientras que la radiación solar directa no es función de este parámetro y permanece constante en un valor igual a 608.7 W/m<sup>2</sup> (primera columna).

La radiación difusa se incrementa en un 18.6 % cuando el valor del albedo de dispersión de aerosol ( $\omega$ ) se varía desde 0.75 a 0.90, mientras que la radiación solar global se incrementa en solamente un 4.3 %. Como es de esperar, las relaciones  $q_D/q_s$  y  $q_D/q_G$  decrecen al aumentar  $\omega$ .

**Tabla II.3. Efecto del Albedo "Scattering" Simple sobre las Predicciones de la Radiación Solar.**

$\omega_{0.4}$	$q_D$ (W/m <sup>2</sup> )	$q_s$ (W/m <sup>2</sup> )	$q_G$ (W/m <sup>2</sup> )	$Q_D/q_s$	$q_D/q_G$
0.75	608.7	182.6	791.3	3.334	0.796
0.80	608.7	192.2	800.9	3.167	0.760
0.85	608.7	206.8	815.5	2.943	0.746
0.90	608.7	216.5	825.2	2.812	0.738

En lo que respecta al espesor de la capa de ozono se ha verificado que su variación influye muy poco sobre la radiación solar integrada en todo el espectro. Los valores del espesor de la capa de ozono estimados con la fórmula de Van Heuklon (1979) y con el modelo desarrollado por Piacentini (1992) para el mismo día de marzo, son 256 DU y 287 DU, respectivamente. A pesar de que el error entre los valores predicho del espesor de la capa de ozono es del 12.1%, esta diferencia no influye significativamente en el valor de la radiación solar global obtenido a través del modelo, ya que provoca un error del 0.12%.

### **II.3 EVALUACIÓN DE LA RADIACIÓN GLOBAL DIARIA PROMEDIO MENSUAL**

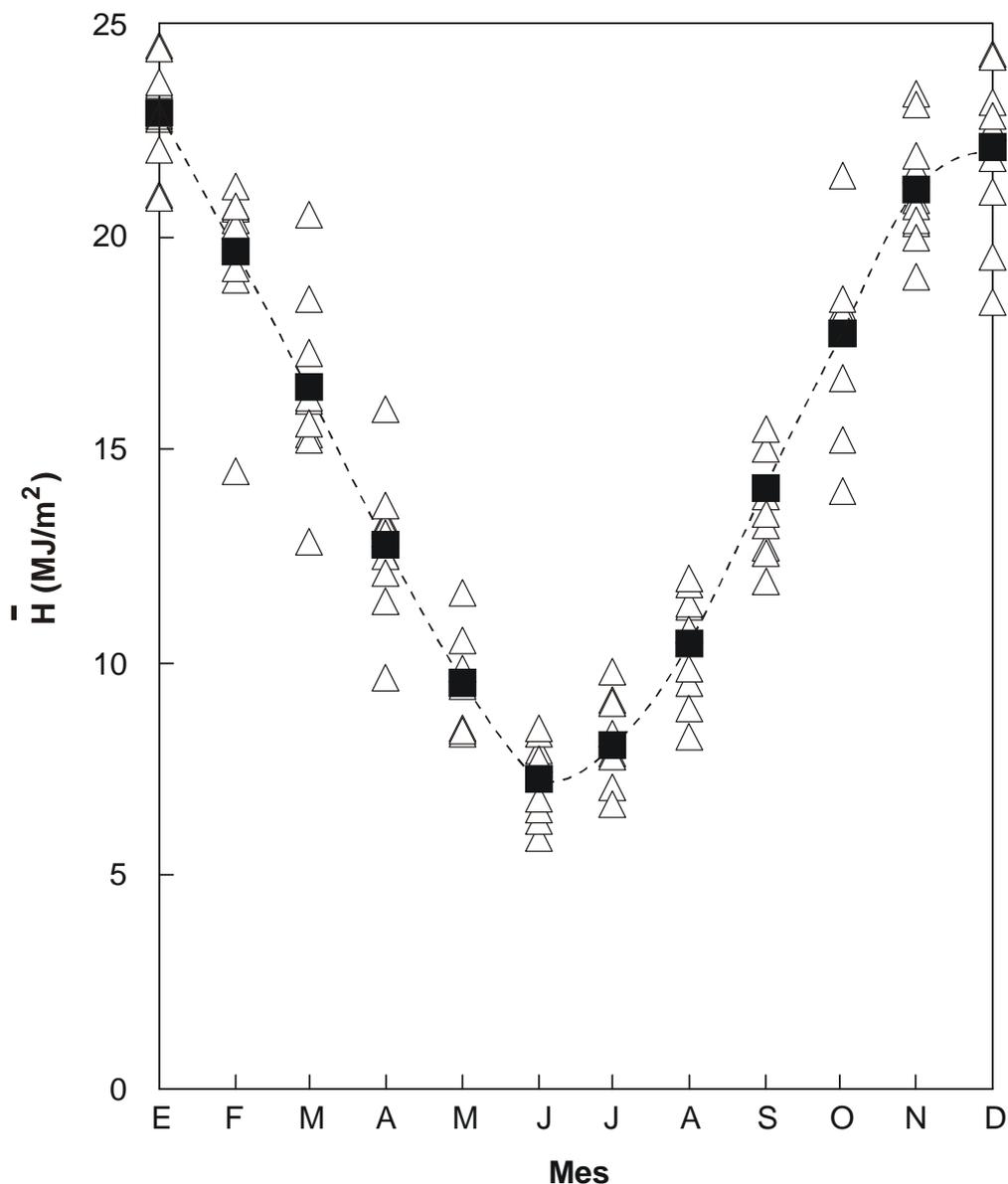
#### **II.3.a Mediciones de la Radiación Solar Global Diaria**

La radiación solar global sobre una superficie horizontal en la ciudad de Santa Fe, Argentina, se midió con un piranómetro fotovoltaico Haenni Solar 118, que posee una serie de elementos adicionales destinados a mejorar la respuesta de las

celdas de silicio convencionales. El equipo está acoplado a un integrador electrónico donde pueden leerse valores instantáneos y acumulados de la radiación solar global.

Los valores experimentales fueron comparados previamente con los obtenidos por el Instituto Nacional de tecnología Agropecuaria (INTA), en tres estaciones meteorológicas ubicadas cerca de la ciudad de Santa Fe, es decir: Paraná ( $31^{\circ} 50'S$ ,  $60^{\circ} 31'W$ ), Rafaela ( $31^{\circ} 17'S$ ,  $61^{\circ} 33'W$ ) y Oliveros ( $32^{\circ} 33'S$ ,  $60^{\circ} 51'W$ ). Los valores obtenidos en Rafaela y Paraná fueron levemente superiores a las medidas obtenidas en Santa Fe y Oliveros.

En la Figura II.1 se muestran las mediciones de la radiación solar global diaria promedio para cada mes del año efectuadas durante un período de 10 años (desde marzo de 1982 a febrero de 1992), en la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Litoral por personal del Grupo de Energías no Convencionales (Albizzati, 1997a). Se pueden notar variaciones pronunciadas para el mismo mes en diferentes años, debida a la variación de las condiciones atmosféricas en el momento de efectuar las mediciones. Por otro lado, los diferentes valores observados a lo largo del año responden a la localización geográfica de la ciudad.



**Figura II.1. Mediciones de la Radiación Solar Global sobre Superficies**

**Horizontales en la Ciudad de Santa Fe, Argentina.**

**(Δ) Valor Diario Promedio Mensual para cada año,**

**(- ∞ -) Valor Diario Promedio Mensual para 10 años**

Se observa que en los meses de primavera (octubre, noviembre y diciembre) la radiación solar incidente en la ciudad de Santa Fe es similar a la recibida en los meses de verano (enero, febrero y marzo), alcanzándose un promedio próximo a 20 MJ/m<sup>2</sup>. Este promedio se reduce a la mitad

(aproximadamente  $10 \text{ MJ/m}^2$ ) en los meses de otoño (abril, mayo y junio) e invierno (julio, agosto y setiembre).

En la misma figura se representan también los valores medios mensuales para los 10 años de mediciones; ellos corresponden a la radiación solar global diaria promedio mensual ( $\bar{H}_G^*$ ). Como era de esperar, el valor máximo se logra en el mes de enero ( $22.9 \text{ MJ/m}^2$ ) y el valor mínimo en junio ( $7.3 \text{ MJ/m}^2$ ). En marzo y setiembre los valores de la radiación global diaria promedio mensual son  $16.5 \text{ MJ/m}^2$  y  $14.1 \text{ MJ/m}^2$ , respectivamente.

Como consecuencia del análisis efectuado se verifica que el valor diario promedio de la radiación solar global recibida es aproximadamente  $15 \text{ MJ/m}^2$ , en el plano horizontal y contemplando todos los días del año.

### **II.3.b Comparación entre las Predicciones del Modelo y las Mediciones**

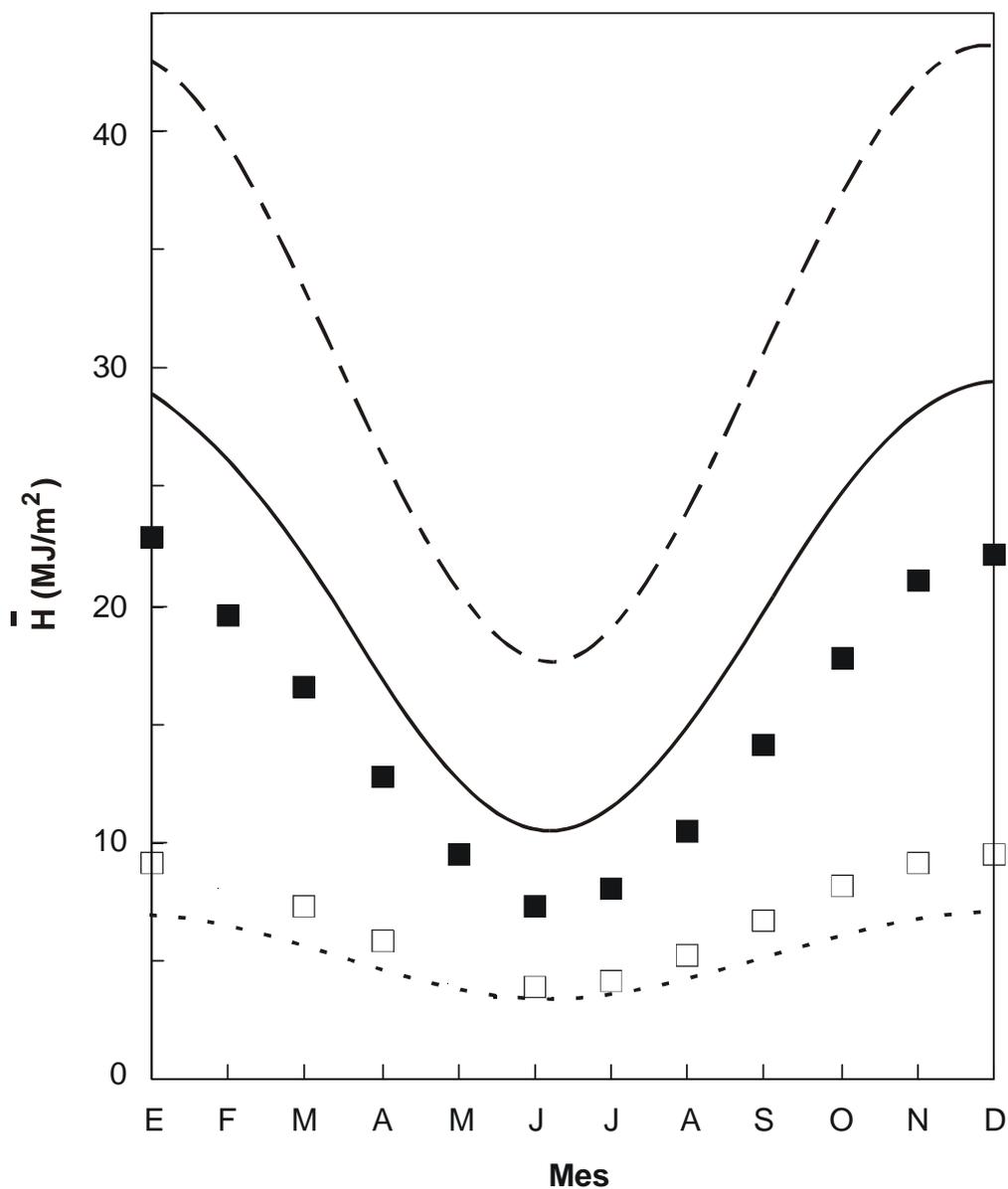
Las predicciones teóricas de la radiación solar pueden compararse con las mediciones efectuadas en la ciudad de Santa Fe, en el período comprendido entre marzo de 1982 y febrero de 1992. Las predicciones del modelo de la radiación solar global diaria promedio mensual sobre una superficie horizontal fueron obtenidas con el modelo de Bird y Riordan (1986) para condiciones de cielo claro, de acuerdo a las ecuaciones II.1 a II.6. Con este objetivo, se han considerado días típicos de cada mes, siguiendo los criterios dados por Klein (1977).

Los datos climáticos y los principales parámetros usados en el modelo se presentan en la Tabla II.4. Se muestran los días típicos de cada mes del año, y las temperaturas medias, humedad y vapor de agua precipitable correspondientes. Estos valores se consideran constantes durante el día fijado para efectuar los cálculos. También, se ha supuesto un valor constante para la turbidez atmosférica ( $\tau_{0.5} = 0,33$ ), correspondiente a una visibilidad horizontal de  $V_i = 18$  km.

**Tabla II.4. Variables Climáticas y Parámetros empleados para Predecir la Radiación Global Diaria Promedio Mensual.**

<b>Mes</b>	<b>Nº de Día</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Humedad (%)</b>	<b>W (cm)</b>
E	17	27	65	3.8
F	47	27	65	3.8
M	75	24	60	3.0
A	105	21	60	2.5
M	135	18	60	2.0
J	162	13	60	1.5
J	198	13	60	1.5
A	228	18	60	2.0
S	258	21	60	2.5
O	288	24	60	3.0
N	318	25	65	3.5
D	344	27	65	3.8

Las predicciones obtenidas con la ecuación II.6 se muestran en la Figura II.2. Se representan los valores de la radiación solar extraterrestre, y las predicciones de la radiación solar global y difusa diaria, como una función del mes del año.



**Figura II.2. Radiación Solar Diaria sobre Superficies Horizontales en la Ciudad de Santa Fe, Argentina. (---) Radiación Solar Extraterrestre, (—) Predicciones de la Radiación Solar Global, (- -) Predicciones de la Radiación Solar Difusa, (∞) Mediciones de la Radiación Solar Global Diaria Promedio Mensual para 10 años, (□) Radiación Difusa Diaria Promedio Mensual estimada con la Fórmula de Page**

También, en la Figura II.2 se muestra la radiación solar global diaria promedio mensual representada en la Figura II.1 y la radiación solar difusa diaria promedio mensual estimada con la fórmula de Page (1979).

Ma e Iqbal (1984) compararon satisfactoriamente diferentes correlaciones para la radiación difusa, estimando la fracción difusa promedio mensual ( $\overline{H}_s^* / \overline{H}_G^*$ ) como una función del índice de claridad promedio mensual o de las horas de luz por día. Los autores concluyeron que la correlación de Page es más simple y la más precisa; también recomendaron esta correlación para evaluar la radiación difusa diaria promedio mensual incidente sobre una superficie horizontal. Por otro lado, existen algunos modelos atmosféricos para estimar la componente difusa de la radiación solar en días de cielo con nubes. Un aspecto de incertidumbre de estos modelos para ser aplicados en la ciudad de Santa Fe, esta dado por la falta de datos de la capa de nubes y el número de horas de luz solar.

La expresión correlacionada por Page (1979) para predecir la radiación difusa promedio está dada por:

$$\left( \frac{\overline{H}_d^*}{\overline{H}_g^*} \right) = 1.00 - 1.13 \left( \frac{\overline{H}_g^*}{\overline{H}_0^*} \right) \quad (\text{II.8})$$

donde  $\overline{H}_G^*$  es la radiación solar global diaria promedio mensual y  $\overline{H}_0$  es la radiación solar extraterrestre. La radiación solar directa diaria promedio mensual se puede estimar a partir de las medidas de la radiación solar global y difusa calculada con la expresión de Page (ecuación II.8).

Se puede notar que la predicción de la radiación solar global en la superficie de la tierra para atmósferas sin nubes está en el orden del 60 - 67% del valor de la radiación solar extraterrestre. El valor máximo de la radiación solar global diaria promedio mensual es 29.5 MJ/m<sup>2</sup> en diciembre y el mínimo es 10.6 MJ/m<sup>2</sup> en junio.

Como era de esperar, las mediciones de la radiación solar global diaria promedio mensual son más bajas que los valores predichos con el modelo teórico para condiciones de cielo claro. Por otro lado, la radiación solar difusa diaria promedio mensual estimada a partir de las mediciones de la radiación solar global y la fórmula de Page, es mayor que las predicciones de la componente difusa.

En lo que respecta a la radiación solar directa para días de cielo claro, representa aproximadamente el 76 % de la radiación solar global durante diciembre y enero (máximo porcentaje), este valor decrece al 68 % en el mes de junio. Además, la radiación solar directa es tres veces más alta que la radiación difusa en diciembre y enero, mientras que en junio es solamente dos veces más.

Finalmente, en la Tabla II.5 se listan los valores medidos de la radiación solar promedio y aquellos predichos en días típicos bajo la hipótesis de cielo claro. Se observa que la radiación solar global para días de cielo claro es mayor que los datos medidos a condiciones atmosféricas variables ( $\bar{H}_G^*$ ). En la quinta columna de la tabla se comparan los resultados obtenidos, observándose que los valores de la radiación solar global en días de cielo sin nubosidad se incrementan en porcentajes que van del 26.6 % en enero hasta el 45.1 % en junio, con respecto a

los datos de la radiación solar global medidos en condiciones climáticas variadas. Estos porcentajes en marzo y setiembre son 34.4 y 41.0.

**Tabla II.5. Comparación entre las Mediciones y las Predicciones del Modelo de la Radiación Global Diaria Promedio Mensual.**

Mes	$\bar{H}_G^*$ (MJ/m <sup>2</sup> )	$\bar{H}_G$ (MJ/m <sup>2</sup> )	$\bar{H}_g / \bar{H}_o$	$\bar{H}_g / \bar{H}_g^*$	$\bar{H}_D / \bar{H}_D^*$	$\bar{H}_s / \bar{H}_s^*$
E	22.88	28.96	0.531	1.266	1.600	0.764
F	19.61	26.20	0.499	1.337	1.786	0.756
M	16.49	22.16	0.491	1.344	1.799	0.775
A	12.77	16.86	0.483	1.321	1.745	0.810
M	9.53	12.51	0.465	1.312	1.725	0.845
J	7.30	10.59	0.411	1.451	2.121	0.870
J	8.08	11.43	0.428	1.414	2.008	0.859
A	10.44	14.88	0.441	1.425	2.037	0.819
S	14.10	19.90	0.462	1.410	1.990	0.777
O	17.73	24.77	0.477	1.397	1.948	0.753
N	21.09	28.13	0.503	1.333	1.778	0.747
D	22.10	29.49	0.503	1.335	1.783	0.743

En cuanto a la relación entre la radiación solar directa en condiciones de cielo claro y la radiación solar directa diaria promedio mensual (estimada con la fórmula de Page), es decir  $\bar{H}_D / \bar{H}_D^*$ , se puede observar en la Tabla 5 que los valores más bajos son en enero (1.60) y los más altos en junio (2.12). En marzo y setiembre estas relaciones son 1.80 y 1.99, respectivamente. Por el contrario, la relación entre la radiación solar difusa en condiciones de cielo claro y la radiación solar difusa diaria promedio mensual (estimada con la fórmula de Page),  $\bar{H}_d / \bar{H}_d^*$ , es siempre menor que uno. Las siguientes relaciones se obtienen: 0.76 (enero), 0.77 (marzo), 0.87 (junio) y 0.74 (diciembre).

## **II.4 PREDICCIÓN Y MEDICIÓN DE LA RADIACIÓN ULTRAVIOLETA SOLAR**

### **II.4.a Predicción de la Radiación UV Solar en Días de Cielo Claro**

Las predicciones de la radiación ultravioleta solar se realizan en base al modelo de Bird y Riordan (1986), que incluye el algoritmo de Hay y Davies (1978) para estimar la radiación solar incidente sobre planos horizontales e inclinados (ver sección II.2.a).

El modelo original fue modificado en lo que respecta a la evaluación del espesor de la capa de ozono, ya que se utiliza la fórmula de Piacentini (1992); también se usa el espectro solar UV extraterrestre a la distancia media sol-tierra propuesto por Fröhlich y Wehrli (1981) con un ancho de banda de 2 nm. El valor de la radiación solar UV se obtiene integrando, en un determinado rango de longitudes de onda, los valores calculados en cada banda.

En la región ultravioleta del espectro solar, las variables del modelo teórico que presentan mayor influencia en la estimación de las componentes directa y difusa de la radiación ultravioleta solar, son la turbidez atmosférica y el espesor de la capa de ozono.

Para aplicar el modelo teórico se debe definir el valor de la turbidez atmosférica en la región ultravioleta del espectro solar, para ello se utiliza la fórmula de Angström (ecuación II.7). Dada las características de esta zona del espectro solar

es conveniente aplicar el criterio de Bird (1984), el cual se basa en dividir el espectro solar en dos regiones, por encima y por debajo de  $0.5 \mu\text{m}$ .

Para la región del espectro solar por encima de  $0.5 \mu\text{m}$ , se adopta el valor del coeficiente de turbidez atmosférico de la fórmula de Angström, sugerido por Iqbal (1983). Es decir,  $\beta = 0.10$ , correspondiente a cielo claro y el valor  $\alpha = 1.3$  para el exponente de la longitud de onda de acuerdo a lo sugerido por Gueymard (1994). Luego, con la fórmula de Angström se estima la turbidez atmosférica a la longitud de onda  $0.5 \mu\text{m}$ , resultando  $\tau_{0.5} = 0.25$ . Luego, es necesario definir el valor del exponente de la longitud de onda de la fórmula de Angström para la región del espectro solar por debajo de  $0.5 \mu\text{m}$ , entonces aceptando el criterio de Gueymard (1994) resulta  $\alpha = 1.0$ .

Por otra parte, para estimar el albedo de "scattering" simple ( $\omega$ ), se emplea la fórmula indicada por Bird y Riordan (1986) y los valores propuestos por Gueymard (1994), adoptándose  $\omega_{0.4} = 0.815$  y  $\omega' = 0.095$ . Se utiliza además un factor de asimetría de aerosol ( $\langle \cos \theta \rangle$ ) igual a 0.65 (Bird y Riordan, 1986).

#### **II.4.b Medición de la Radiación Solar**

Durante los meses de diciembre de 1999 y enero de 2000 se ha llevado a cabo un registro continuo de la radiación solar ultravioleta global y total global en el Observatorio Astronómico de la Ciudad de Rosario.

La radiación solar ultravioleta global se midió con el instrumento Kahl Scientific Model TUVB, calibrado respecto de un instrumento Eppley Model TUVB.

Dicho instrumento capta la radiación solar ultravioleta en el rango de 295 a 385 nm. La radiación solar total se midió utilizando el instrumento KIPP & ZONEN CM 11. Este instrumento capta la radiación solar total global en el rango 300 a 3000 nm.

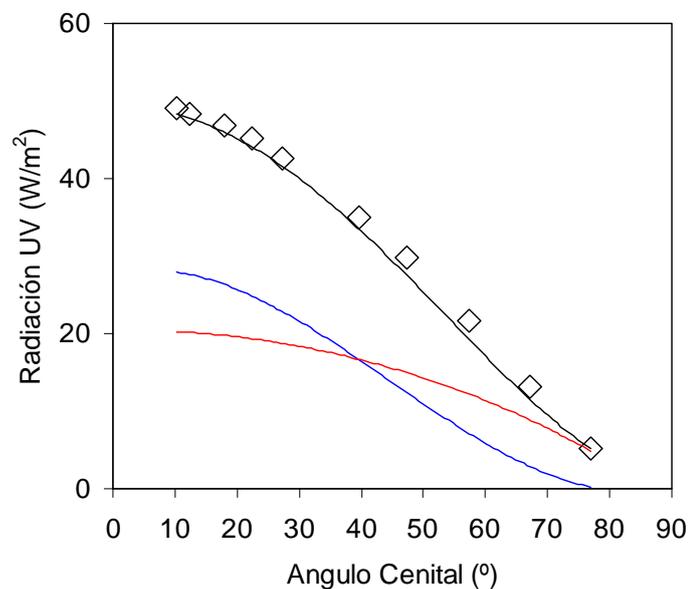
Ambos instrumentos están conectados a un dispositivo de adquisición de datos en forma conjunta con una central meteorológica, permitiendo programar los intervalos de tiempo de medición y registrar las condiciones características ambientales. Es decir: temperatura, humedad relativa, presión, dirección y velocidad del viento. La radiación solar ultravioleta y total se midieron durante todo el día a intervalos de tiempo de un minuto.

#### **II.4.c Comparación entre las Predicciones del Modelo y las Mediciones de la Radiación UV Solar**

Para realizar la comparación de las mediciones efectuadas con las predicciones de la radiación solar global ultravioleta obtenidas con el modelo teórico propuesto, se han tomado 6 días en condiciones de cielo claro (6, 16 y 22 de diciembre de 1999; 3, 19 y 25 de enero de 2000). Dicha condición es un requisito para el modelo desarrollado en forma teórica.

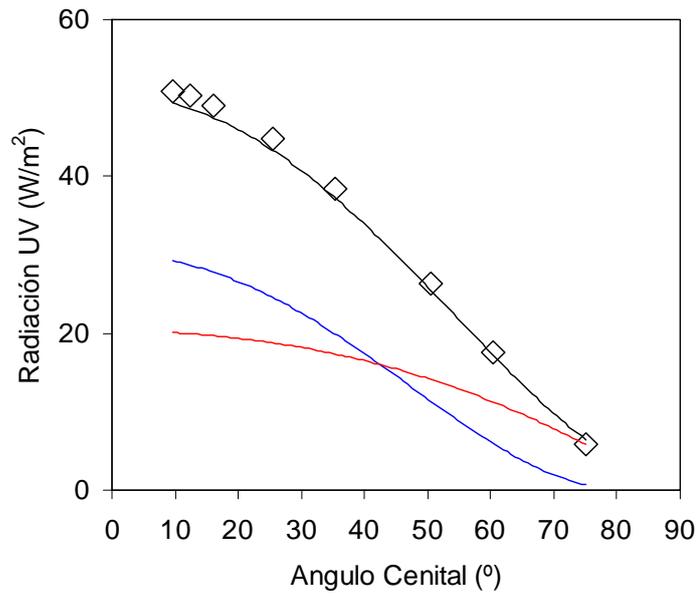
En las Figuras II.3 a II.8 se presentan los valores de la radiación solar ultravioleta en función del ángulo cenital, para los días citados. Las líneas corresponden a las predicciones del modelo de la radiación solar ultravioleta global ( $q_G^T$ ), directa ( $q_D^T$ ) y difusa ( $q_s^T$ ). Los símbolos ( $\diamond$ ) corresponden a los valores de la radiación ultravioleta solar global medidos ( $q_G^M$ ) para cada ángulo cenital.

Se observa que en general hay un buen acuerdo entre los valores medidos y las predicciones de la radiación solar UV global, obteniéndose un error máximo del 7%, teniendo en cuenta que se ha tomado un valor promedio de la turbidez de la atmósfera. Es importante notar que el valor de la radiación solar difusa contribuye significativamente en el valor de la radiación solar global. Esta contribución es mayor a medida que crece el valor del ángulo cenital. Según el modelo, para un ángulo cenital de aproximadamente 40°, el valor de la radiación solar difusa iguala el valor de la radiación solar directa. Con ángulos cenitales mayores, la componente difusa supera a la componente directa.



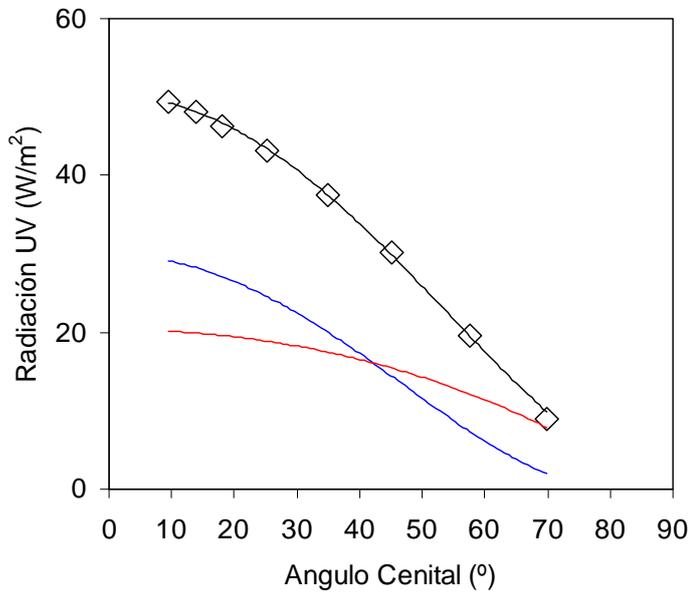
**Figura II.3. Radiación UV Solar en función del Ángulo Cenital (6/12/99)**

( $\diamond$ )  $q_G^M$ , (—)  $q_G^T$ , (—)  $q_D^T$ , (—)  $q_s^T$



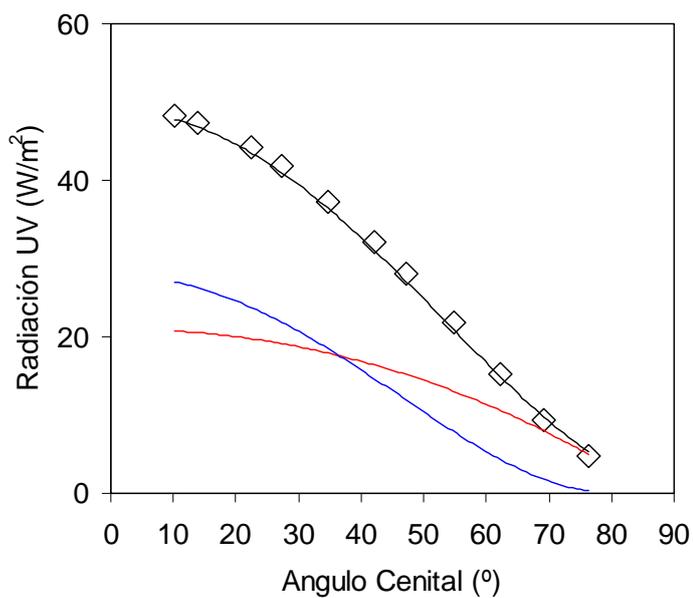
**Figura II.4. Radiación UV Solar en función del Ángulo Cenital (16/12/99)**

( $\diamond$ )  $q_G^M$ , (—)  $q_G^T$ , (—)  $q_D^T$ , (—)  $q_s^T$



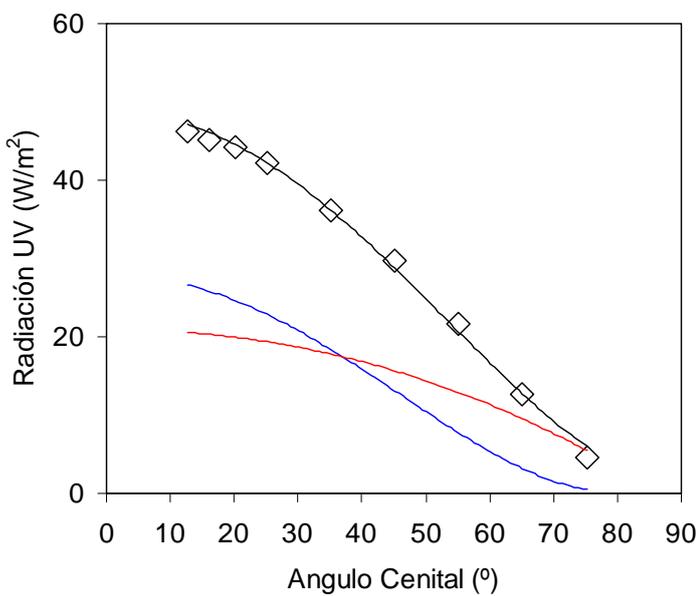
**Figura II.5. Radiación UV Solar en función del Ángulo Cenital (22/12/99)**

( $\diamond$ )  $q_G^M$ , (—)  $q_G^T$ , (—)  $q_D^T$ , (—)  $q_s^T$



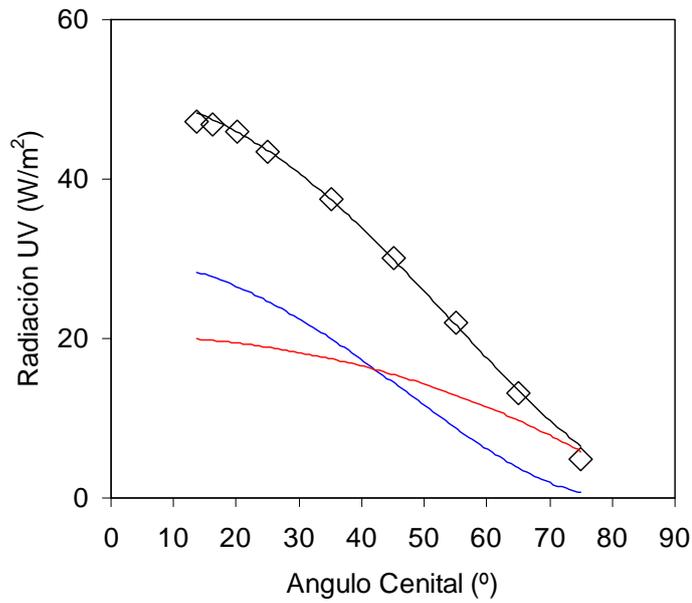
**Figura II.6. Radiación UV Solar en función del Ángulo Cenital (3/1/00)**

( $\diamond$ )  $q_G^M$ , (—)  $q_G^T$ , (—)  $q_D^T$ , (—)  $q_s^T$



**Figura II.7. Radiación UV Solar en función del Ángulo Cenital (19/1/00)**

( $\diamond$ )  $q_G^M$ , (—)  $q_G^T$ , (—)  $q_D^T$ , (—)  $q_s^T$



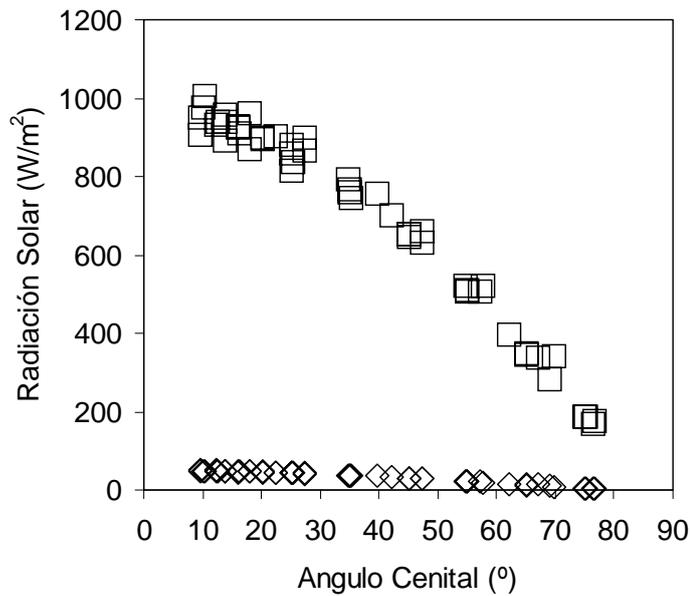
**Figura II.8. Radiación UV Solar en función del Ángulo Cenital (25/1/00)**

( $\diamond$ )  $q_G^M$ , (—)  $q_G^T$ , (—)  $q_D^T$ , (—)  $q_s^T$

## II.5 RELACIÓN ENTRE LA RADIACIÓN SOLAR ULTRAVIOLETA Y TOTAL

Se debe destacar que el conocimiento de la relación existente entre la radiación solar ultravioleta global y la radiación solar total global es importante ya que constituye una forma rápida de estimar la radiación solar ultravioleta. Esto se debe a que es más frecuente disponer de equipos que miden la radiación solar total global o bien de información relacionada con la misma.

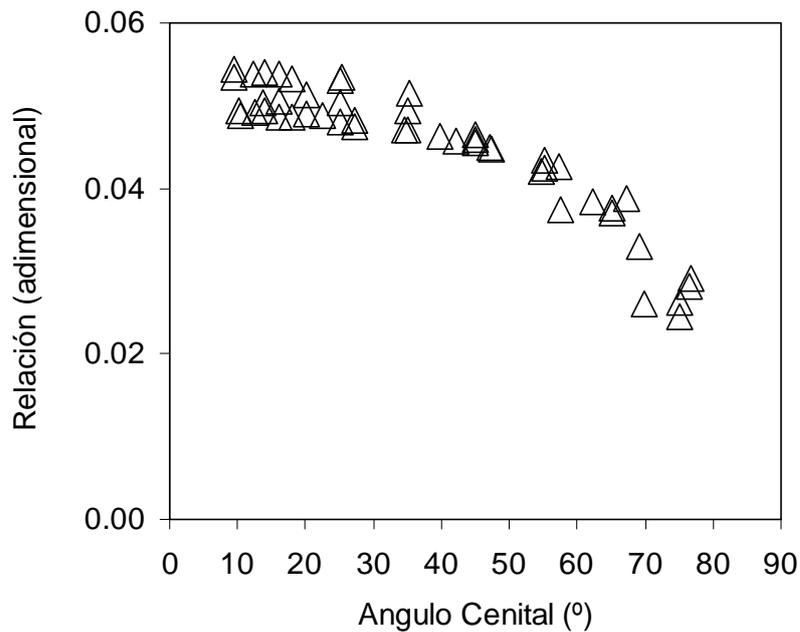
En la Figura II.9 se presentan los valores experimentales de la radiación solar total y ultravioleta en función del ángulo cenital. Dichos valores corresponden a las mediciones efectuadas durante los días mencionados en la sección anterior (6, 16 y 22 de diciembre de 1999; 3, 19 y 25 de enero de 2000).



**Figura II.9. Valores Experimentales de la Radiación Solar Total Global ( □ ) y Ultravioleta Global ( ◇ ) en función del Ángulo Cenital**

Se observa que ambos conjuntos de mediciones presentan igual tendencia con el ángulo cenital, es decir que tanto la radiación solar ultravioleta como la radiación solar total disminuyen al incrementarse el ángulo cenital solar. Notar que para un ángulo cenital de aproximadamente 10°, la radiación solar total global tiene un valor cercano a los 1000 W/m<sup>2</sup> y la radiación ultravioleta solar de 50 W/m<sup>2</sup>, mientras que para un ángulo cenital de 70°, la radiación solar total es de 300 W/m<sup>2</sup> y la radiación ultravioleta solar de 12 W/m<sup>2</sup>.

En la Figura II.10 se representa la relación entre la radiación solar UV y la radiación solar total, para distintos ángulos cenitales, obtenida con los valores experimentales presentados en la Figura II.9.



**Figura II.10. Relación Radiación Solar Global UV / Radiación Solar Global Total en función del Ángulo Cenital**

Se observa que esta relación radiación solar global UV / radiación solar global total decrece a medida que aumenta el ángulo cenital, manteniéndose entre 5 y 4 para ángulos cenitales menores de aproximadamente 70°. Estos resultados concuerdan con las mediciones efectuadas por Mehos y colab. (1991) para días de cielo claro o con bajo porcentaje de nubes.

## II.6 CONCLUSIONES

Se ha usado un modelo previamente publicado y verificado para predecir la radiación solar directa, difusa y global sobre una superficie horizontal para condiciones de cielo claro. En relación con dicho modelo y medidas

experimentales de la radiación solar global total y en el rango ultravioleta del espectro, se pueden obtener las siguientes conclusiones:

- Al analizar la influencia de los parámetros del sistema sobre las predicciones del modelo de la radiación solar global y difusa integrada en todo el espectro solar, se ha encontrado que la turbidez atmosférica, el vapor de agua precipitable, y el albedo de "scattering" simple producen importantes efectos sobre los resultados teóricos a una dada posición solar y para condiciones atmosféricas típicas. Además, se verificó que la capa de ozono tiene un efecto insignificante sobre las predicciones de la radiación solar total.
- La radiación solar global en todo el espectro sobre una superficie horizontal en la ciudad de Santa Fe, Argentina, obtenidas con un piranómetro fotovoltaico Haenni Solar 118 en un período de 10 años (desde marzo de 1982 hasta febrero de 1992), se reportó como radiación solar global diaria promedio para cada mes del año. Los datos de la radiación solar global diaria promedio mensual medida con el solarímetro fotovoltaico, se encuentran entre 7.3 (en junio) y 22.9 MJ/m<sup>2</sup> (en enero).
- Al comparar las predicciones del modelo para días de cielo claro y las mediciones promediadas en diversas condiciones climáticas, éstas muestran una importante reducción con respecto a los valores de la radiación solar global promedio computados en condiciones de cielo claro, durante todos los meses del año. Conclusiones similares se obtienen cuando las predicciones de la radiación solar directa se comparan con los datos evaluados con la fórmula de Page y las

mediciones de la radiación solar global. Por otro lado, se observa un leve incremento en el valor de la radiación solar difusa diaria promedio calculada con la fórmula de Page relacionada con la radiación solar difusa obtenida con el modelo teórico en condiciones de días sin nubes. Este incremento es más importante en los meses de primavera y verano.

- Se han realizado mediciones de la radiación ultravioleta solar global en el Observatorio Astronómico de la Ciudad de Rosario, por medio del instrumento Kahl Scientific Model TUVR, calibrado respecto de un instrumento Eppley Model TUVR. Dicho instrumento capta la radiación solar ultravioleta en el rango de 295 a 385 nm. Se observa que en general hay un buen acuerdo entre los valores medidos y las predicciones del modelo de la radiación solar UV global, obteniéndose un error máximo del 7%. Por otro lado, a partir de las predicciones del modelo se observa que la radiación difusa ultravioleta predomina sobre la radiación directa cuando el ángulo cenital es superior a aproximadamente 40°. Dicho comportamiento difiere del correspondiente a las componentes difusa y directa en todo el espectro solar, donde predomina esta última en casi todo el rango de ángulos cenitales.
- Se ha verificado que la radiación solar UV global constituye aproximadamente un 4 – 5 % de la radiación solar total global, reduciéndose gradualmente este porcentaje a medida que crece el ángulo cenital debido al aumento de la atenuación de la componente UV respecto de las componentes visible e infrarroja que componen el espectro solar.

## **CAPÍTULO III**

***FOTORREACTOR SOLAR ULTRAVIOLETA.***

***PREDICCIONES TEÓRICAS Y RESULTADOS EXPERIMENTALES***

### III.1 INTRODUCCIÓN

En la actualidad se están realizando esfuerzos importantes y en distintas direcciones para hallar formas o métodos efectivos para la utilización y/o el almacenamiento de la energía solar. Una aplicación de mucho interés, es el uso de la radiación solar en el rango ultravioleta para producir la degradación de sustancias tóxicas presentes en aguas de desecho industrial o de consumo humano (Helz et al., 1994; Legrini et al., 1993; Ollis y Al-kabi, 1993).

Los reactores que se utilizan para absorber la radiación solar ultravioleta son los que concentran (varios soles) y los que no concentran (un sol) la radiación solar. Estudios recientes han demostrado que los reactores no concentradores son más eficientes (Ollis, 1991; Bockelmann et al., 1993, 1995; Brandi et al., 1999a), debido a que la componente difusa de la radiación solar en el rango UV resulta igual o más importante que la componente directa para condiciones de cielo claro, dependiendo del ángulo cenital. Trabajos publicados por Klausner y Goswami (1993), Wyness et al. (1994), March et al. (1995), Nogueira y Jardín (1996) y van Well et al. (1996) hacen referencia al uso de reactores no concentradores para la descontaminación de aguas residuales.

La mayoría de los trabajos que aparecen en la literatura estudian el rendimiento y mecanismos de las reacciones fotoquímicas. Sin embargo, una cantidad muy limitada hacen referencia a la modelización de la absorción de la radiación en un sistema reaccionante, resolviendo la ecuación de transferencia de radiación en el interior del reactor. Algunos ejemplos en donde se han estudiado las

interacciones entre la radiación solar y un medio participativo plano, puede encontrarse en las publicaciones de Stramigioli et al. (1982) y Cengel y Ozisik (1984).

Por otro lado, la modelización del campo de radiación aplicado a sistemas participativos y reaccionantes, considerando geometría plana, fueron estudiados por Spadoni et al. (1980), Santarelli et al. (1982), Camera Roda y Santarelli (1982) y Stramigioli et al. (1982). Además, contribuciones teóricas y experimentales para fotorreactores de caras planas paralelas, empleando fuentes tubulares de radiación UV policromática y reflectores parabólicos, fueron realizadas por Alfano et al. (1994, 1995), Cabrera et al. (1994, 1995) y Brandi et al. (1996, 1998, 1999b).

De todos los trabajos mencionados previamente, solamente los publicados por Stramigioli et al. (1982) y Cengel y Ozisik (1984) han considerado la radiación solar como fuente de energía del proceso; pero no han llevado a cabo una verificación experimental de los modelos propuestos que describen el transporte de energía en estos sistemas. En el trabajo de Stramigioli et al. (1982) solamente se tiene en cuenta la componente directa de la radiación solar incidente sobre el fotorreactor plano (es decir que la componente difusa se considera despreciable). Cengel y Ozisik (1984) consideran ambas componentes para predecir la absorción de energía en una fosa solar, pero en este caso el objetivo fue obtener la distribución de temperatura del agua en función del tiempo a partir de la solución de la ecuación de conservación de energía. En este trabajo se ha tenido en cuenta la absorción de energía en un medio participativo sin reacción fotoquímica.

Los resultados presentados en el primer grupo de referencias (Spadoni et al., 1980; Santarelli et al., 1982; Camera Roda et al., 1982; Stramigioli et al., 1982), se orientan principalmente al análisis teórico del campo de radiación en un medio participativo y reaccionante, al estudio del “scattering” de la radiación y a diferentes condiciones de contorno del sistema. El segundo grupo de publicaciones (Alfano et al., 1994, 1995; Cabrera et al., 1994, 1995; Brandi et al., 1996, 1998, 1999b) se realizan modelizaciones teóricas y verificaciones experimentales de fotorreactores de caras planas paralelas irradiados con lámparas UV y reflectores. El principal objetivo fue el análisis del efecto del “scattering” sobre la velocidad de absorción de energía a partir de la ecuación de transferencia de radiación; el estudio experimental se llevó a cabo utilizando actinómetros químicos.

Se debe notar que el estudio detallado de los efectos de reflexión, refracción y absorción que se producen en la placa transparente de entrada de la radiación no fueron considerados por estos autores. Estos fenómenos pueden ser importantes en los sistemas donde la radiación llega con diferentes ángulos de incidencia a la ventana de vidrio, como ocurre con la radiación solar. En la mayoría de los casos se han tenido en cuenta considerado un coeficiente de transmisión promedio de la pared del reactor.

En este capítulo, se modela el campo de radiación dentro de un fotorreactor solar plano no concentrador, para un medio homogéneo, participativo y reaccionante. Se asume que la placa de vidrio del reactor se irradia con radiación solar directa y difusa (isotrópica) y que en el medio reaccionante ocurre solamente absorción de la radiación (es decir, se desprecian los efectos de “scattering” y

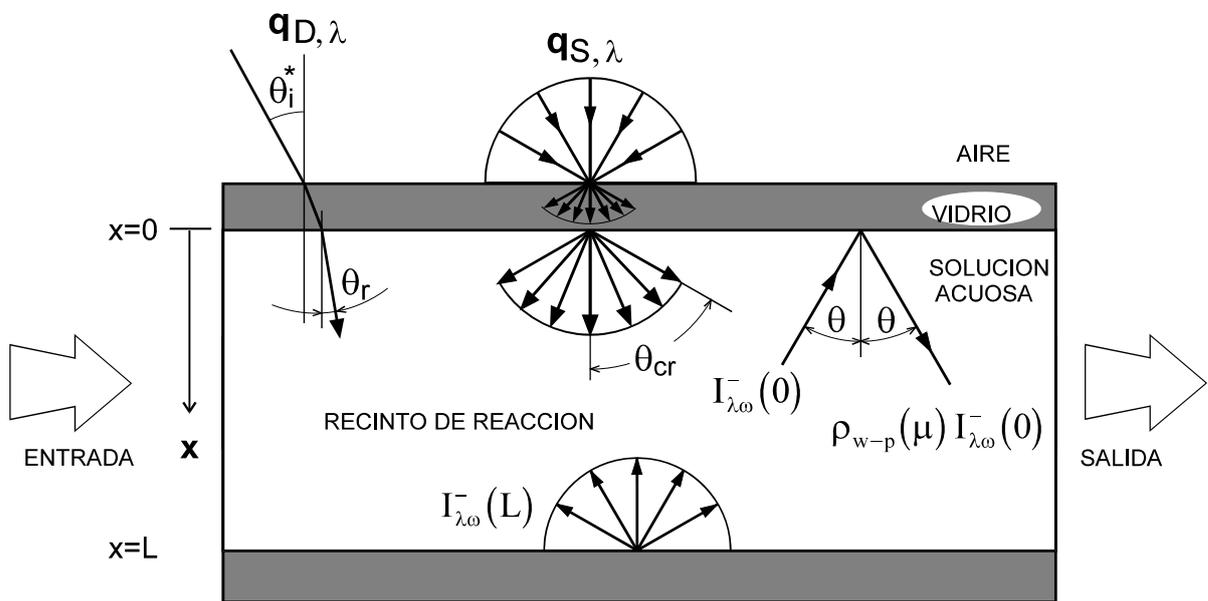
emisión). Se realiza un análisis detallado de los fenómenos de reflexión, refracción y absorción que se producen en la placa de vidrio de entrada de la radiación (condición de contorno de la ecuación de transferencia de radiación), considerando que las componentes directa y difusa de la radiación solar pueden incidir con cualquier ángulo cenital. Se obtiene la velocidad volumétrica de absorción de fotones (LVRPA), y esta variable se utiliza para describir la fotodescomposición del oxalato de uranilo en solución acuosa (actinómetro químico). La reacción se lleva a cabo en un reactor perfectamente mezclado, que cuenta con reciclo y es operado en forma discontinua e isotérmica a temperatura ambiente. Luego, el modelo se resuelve computacionalmente, y las predicciones teóricas se comparan con los datos experimentales de velocidad de reacción obtenidos con el actinómetro químico.

Finalmente, se estudia la influencia del ángulo cenital sobre la velocidad de reacción, para el caso del reactor posicionado en forma horizontal e inclinado (normal al sol), a una concentración inicial determinada del actinómetro. También se analiza el efecto de la variación de la concentración inicial del actinómetro sobre la velocidad de reacción para un ángulo cenital determinado.

## **III.2 MODELADO DEL REACTOR**

### **III.2.a Campo de Radiación**

Para evaluar la intensidad de radiación en el interior de un fotorreactor solar de caras planas paralelas, se considera un medio homogéneo, participativo y reaccionante (Figura III.1), asumiendo que solamente existe absorción de la radiación, es decir, que se desprecian los fenómenos de “scattering” y emisión. Además, se supone conocido el coeficiente de absorción volumétrico en función de la longitud de onda ( $\kappa_\lambda$ ).



**Figura III.1. Variables involucradas en el Campo de Radiación.**

Para este sistema unidimensional, la formulación matemática del problema de la radiación se puede obtener a partir de la forma general de la ecuación de transporte de fotones. Si  $n_{\lambda\omega}$  representa la densidad de fotones con un rango de longitudes de onda entre  $\lambda$  y  $\lambda+d\lambda$ , que tienen una dirección de propagación centrada en la dirección  $\Omega$ , dentro de un diferencial de ángulo sólido ( $d\omega$ ), se puede expresar (Whitaker, 1977):

$$\frac{\partial n_{\lambda\omega}}{\partial t} + \nabla \cdot (n_{\lambda\omega} c \mathbf{\Omega}) = e_{\lambda\omega} - a_{\lambda\omega} \quad (\text{III.1})$$

La intensidad específica espectral  $I_{\lambda\omega}$  se relaciona con  $n_{\lambda\omega}$  por medio de la ecuación:

$$I_{\lambda\omega} = c h \nu n_{\lambda\omega} \quad (\text{III.2})$$

Entonces, sustituyendo la ecuación III.2 en la III.1 y resolviendo:

$$\frac{1}{c} \frac{\partial I_{\lambda\omega}}{\partial t} + \nabla \cdot (I_{\lambda\omega} \mathbf{\Omega}) = E_{\lambda\omega} - A_{\lambda\omega} \quad (\text{III.3})$$

El primer término del lado izquierdo de la ecuación III.3 se puede despreciar ya que  $1/c \ll 1$  (condición de estado estacionario). Además, como se ha mencionado anteriormente, los fenómenos de “scattering” y emisión son despreciables en un medio homogéneo. Por consiguiente, la ecuación III.3 se reduce a:

$$\nabla \cdot (I_{\lambda\omega} \mathbf{\Omega}) = - A_{\lambda\omega} \quad (\text{III.4})$$

donde  $A_{\lambda\omega}$  incluye solamente el fenómeno de absorción de radiación.

Considerando una ecuación constitutiva isotrópica lineal para caracterizar el término de absorción (ecuación de Lambert) y además que  $\mathbf{\Omega}$  es una constante, se obtiene:

$$\mathbf{\Omega} \cdot \nabla I_{\lambda\omega} + \kappa_{\lambda} I_{\lambda\omega} = 0 \quad (\text{III.5})$$

Teniendo en cuenta que en un sistema unidimensional,  $I_{\lambda\omega}$  es función solamente de  $x$  y denominando  $\underline{\Omega} \cdot \underline{i} = \mu$ , se obtiene:

$$\mu \frac{\partial I_{\lambda\omega}(x)}{\partial x} + \kappa_{\lambda} I_{\lambda\omega}(x) = 0 \quad 0 < x < L \quad (\text{III.6})$$

Notar que  $\mu$  es el coseno del ángulo entre la dirección del rayo de radiación y el eje  $x$  positivo ( $\mu = \cos \theta$ ).

A través de la placa transparente del reactor ingresa radiación solar policromática directa y difusa. Con el fin de considerar el efecto provocado por la placa de entrada de la radiación (placa de vidrio de borosilicato); es decir, en la condición de contorno  $x = 0$ , en las interfaces aire – vidrio – solución acuosa, se han tenido en cuenta los siguientes fenómenos (Siegel y Howell, 1992):

- (i) reflexión y refracción en la interfaz aire – vidrio.
- (ii) absorción de la radiación dentro de la placa de vidrio.
- (iii) reflexión y refracción en la interfaz vidrio – solución acuosa.

Se ha aplicado el mismo procedimiento para el análisis de las dos componentes de la radiación solar que inciden sobre la ventana de vidrio del reactor: radiación solar directa y difusa. En el Apéndice A, se detalla el procedimiento llevado a cabo para determinar la condición de contorno en  $x = 0$ , resultando:

$$I_{\lambda\omega}(0) = \frac{[1 - \rho_{a-p}(\mu_i^*)] q_{D,\lambda}}{\mu_r} \frac{[1 - \rho_{p-w}(\mu_r')] \tau_\lambda(\mu_r')}{1 - \tau_\lambda^2(\mu_r') \rho_{a-p}(\mu_r') \rho_{p-w}(\mu_r')} \delta(\mu - \mu_r) \delta(\phi - \phi_r) +$$

$$\frac{[1 - \rho_{a-p}(\mu^*)] q_{S,\lambda}}{\pi} \frac{n_w^2}{n_a^2} \frac{[1 - \rho_{p-w}(\mu')] \tau_\lambda(\mu')}{1 - \tau_\lambda^2(\mu') \rho_{a-p}(\mu') \rho_{p-w}(\mu')} + \rho_{w-p}(\mu) I_{\lambda\omega}^-(0) \quad (\mu > 0)$$

(III.7)

donde  $\rho_{a-p}$  es la reflectividad en la interfaz aire-vidrio,  $\rho_{p-w}$  la reflectividad en la interfaz vidrio-solución acuosa y  $\rho_{w-p}$  la reflectividad en la interfaz solución acuosa-vidrio.

Finalmente, se supone reflexión difusa de la radiación en la superficie del fondo del reactor (condición de contorno en  $x = L$ ). Como se explica en la sección III.4, el reactor solar se construyó en grillón; este material presenta una superficie áspera con irregularidades pequeñas. Por consiguiente, aunque el modelo de reflexión difusa constituye una situación límite, es una buena aproximación al tipo de reflexión que realmente existe en el fondo del reactor. Por lo tanto:

$$I_{\lambda\omega}(L) = \rho_B \frac{q_{B,\lambda}}{\pi} \quad (\mu < 0) \quad (III.8)$$

Entonces, la intensidad de radiación  $I_{\lambda\omega}(x)$  para cualquier longitud de onda  $\lambda$  se obtiene empleando las ecuaciones III.6 a III.8. Para evaluar la velocidad volumétrica local de absorción de fotones (LVREA) (Cassano et al., 1991, 1995) y el flujo de radiación neto local (LNRF) (Ozisik, 1973), se deben resolver las siguientes relaciones:

$$e_\lambda^a(x) = \kappa_\lambda \int_{4\pi} I_{\lambda\omega}(x) d\omega \quad (III.9)$$

$$q_{n,\lambda}(x) = \int_{4\pi} I_{\lambda\omega}(x) \mu d\omega \quad (\text{III.10})$$

Finalmente, integrando las ecuaciones III.9 y III.10, el modelo del campo de radiación posibilita obtener los valores de LVREA y LNRF para cada longitud de onda de interés (ver Apéndice B):

$$e_{\lambda}^a(x) = \kappa_{\lambda} \left\{ q_{D,\lambda} \frac{[1 - \rho_{a-p}(\mu_i^*)][1 - \rho_{p-w}(\mu_r')]\tau_{\lambda}(\mu_r')}{1 - \tau_{\lambda}^2(\mu_r') \rho_{a-p}(\mu_r') \rho_{p-w}(\mu_r')} \exp(-\kappa_{\lambda} x / \mu_r) + \right. \\ \left. 2q_{S,\lambda} \frac{n_w^2}{n_a^2} \int_{\mu_{cr}}^1 \frac{[1 - \rho_{a-p}(\mu^*)][1 - \rho_{p-w}(\mu')]\tau_{\lambda}(\mu')}{1 - \tau_{\lambda}^2(\mu') \rho_{a-p}(\mu') \rho_{p-w}(\mu')} \exp(-\kappa_{\lambda} x / \mu) d\mu + \right. \\ \left. 2\rho_B q_{B,\lambda} \left[ \int_0^1 \rho_{w-p}(\mu) \exp[-\kappa_{\lambda} (L+x) / \mu] d\mu + \int_0^1 \exp[-\kappa_{\lambda} (L-x) / \mu] d\mu \right] \right\} \quad (\text{III.11})$$

$$q_{n,\lambda}(x) = q_{D,\lambda} \frac{[1 - \rho_{a-p}(\mu_i^*)][1 - \rho_{p-w}(\mu_r')]\tau_{\lambda}(\mu_r')}{1 - \tau_{\lambda}^2(\mu_r') \rho_{a-p}(\mu_r') \rho_{p-w}(\mu_r')} \exp(-\kappa_{\lambda} x / \mu_r) + \\ 2q_{S,\lambda} \frac{n_w^2}{n_a^2} \int_{\mu_{cr}}^1 \frac{[1 - \rho_{a-p}(\mu^*)][1 - \rho_{p-w}(\mu')]\tau_{\lambda}(\mu')}{1 - \tau_{\lambda}^2(\mu') \rho_{a-p}(\mu') \rho_{p-w}(\mu')} \exp(-\kappa_{\lambda} x / \mu) \mu d\mu + \\ 2\rho_B q_{B,\lambda} \left\{ \int_0^1 \rho_{w-p}(\mu) \exp[-\kappa_{\lambda} (L+x) / \mu] \mu d\mu - \int_0^1 \exp[-\kappa_{\lambda} (L-x) / \mu] \mu d\mu \right\} \quad (\text{III.12})$$

La expresión para evaluar el flujo de radiación que se refleja en el fondo del reactor ( $q_{B,\lambda}$ ), incluido en el tercer término del lado derecho de las ecuaciones III.11 y III.12, se obtiene en el Apéndice B.

Por otro lado, las relaciones entre los ángulos de incidencia y refracción en cada interfaz, es decir: (i)  $\mu_i^*$  y  $\mu_r'$ , (ii)  $\mu_r'$  y  $\mu_r$ , (iii)  $\mu^*$  y  $\mu'$ , y (iv)  $\mu'$  y  $\mu$ , están dadas

por la ley de Snell. La expresión general usada para relacionar los ángulos de incidencia (inc) y refracción (ref) es:

$$\mu_{\text{inc}} = \left[ 1 - \left( \frac{n_{\text{ref}}}{n_{\text{inc}}} \right)^2 (1 - \mu_{\text{ref}}^2) \right]^{1/2} \quad (\text{III.13})$$

### III.2.b Balance de Materia

El dispositivo experimental está conformado por un reactor fotoquímico y un tanque agitado con reciclo, que opera en forma discontinua y a temperatura constante; dentro del reactor se lleva cabo una reacción actinométrica. La reacción actinométrica elegida para verificar el modelado del reactor es la fotodescomposición del oxalato de uranilo en solución acuosa.

Las condiciones de operación del sistema experimental son: (i) sistema isotérmico, (ii) alto caudal de recirculación, (iii) mezclado perfecto, y (iv) el volumen del reactor es mucho menor que el volumen del tanque ( $V_R \ll V_T$ ).

El balance de materia y la condición inicial para un sistema que cumple con las hipótesis anteriores, está dado por:

$$\frac{dC_{\text{ox}}(t)}{dt} = -\frac{V_R}{V_T} \frac{1}{L} \int_0^L R_{\text{ox}}(x) dx = -\frac{V_R}{V_T} \langle R_{\text{ox}}(x) \rangle_L \quad (\text{III.14})$$

$$C_{\text{ox}} = C_{\text{ox}}^0 \quad t = 0 \quad (\text{III.15})$$

donde el reactivo clave es el ácido oxálico (ox).

Si la conversión del ácido oxálico se mantiene en valores bajos ( $\leq 20\%$ ), la velocidad de fotodescomposición local del complejo sulfato de uranilo – ácido oxálico se expresa como el producto entre la LVRPA ( $e_{\lambda}^a$ ) y el rendimiento cuántico global ( $\Phi_{\lambda}$ ). Como la radiación solar que llega a la superficie de la tierra es policromática, y las propiedades ópticas de la placa de vidrio y del actinómetro dependen de la longitud de onda, es necesario realizar una integración en todo el rango de longitudes de onda. Entonces:

$$R_{\text{ox}}(x) = \sum_{\lambda=\lambda_1}^{\lambda=\lambda_N} \Phi_{\lambda} e_{\lambda}^a(x) \quad (\text{III.16})$$

Bajo condiciones controladas (la conversión final del ácido oxálico no debe ser mayor a aproximadamente 0.20), la reacción es de orden cero respecto a la concentración del sulfato de uranilo, por lo tanto el coeficiente de absorción es independiente del tiempo de reacción. Entonces, la velocidad de fotodescomposición del actinómetro es solamente función de la posición.

Sustituyendo la ecuación III.16 en la III.14 e integrando entre  $t = 0$  y  $t$ , el modelo presenta la siguiente evolución temporal de la concentración del ácido oxálico:

$$C_{\text{ox}} = C_{\text{ox}}^o - \frac{V_R}{V_T} \left\langle \sum_{\lambda=\lambda_1}^{\lambda=\lambda_N} \Phi_{\lambda} e_{\lambda}^a(x) \right\rangle_L t \quad (\text{III.17})$$

donde  $e_{\lambda}^a(x)$  está dada por la ecuación III.11. La evolución de la concentración del oxalato es una recta, cuya pendiente es proporcional a la velocidad de reacción promedio en el volumen.

Por otro lado, si se usa la expresión del LNRF (ecuación III.12) para evaluar la velocidad volumétrica de absorción de fotones, la velocidad de reacción en cada punto dentro del reactor presenta la siguiente relación lineal:

$$C_{ox} = C_{ox}^o - \frac{V_R}{V_T} \frac{1}{L} \sum_{\lambda=\lambda_1}^{\lambda=\lambda_N} \Phi_{\lambda} [q_{n,\lambda}(0) - q_{n,\lambda}(L)] t \quad (III.18)$$

### III.3 RESOLUCIÓN NUMÉRICA

El modelo matemático formulado se resuelve computacionalmente en dos etapas:

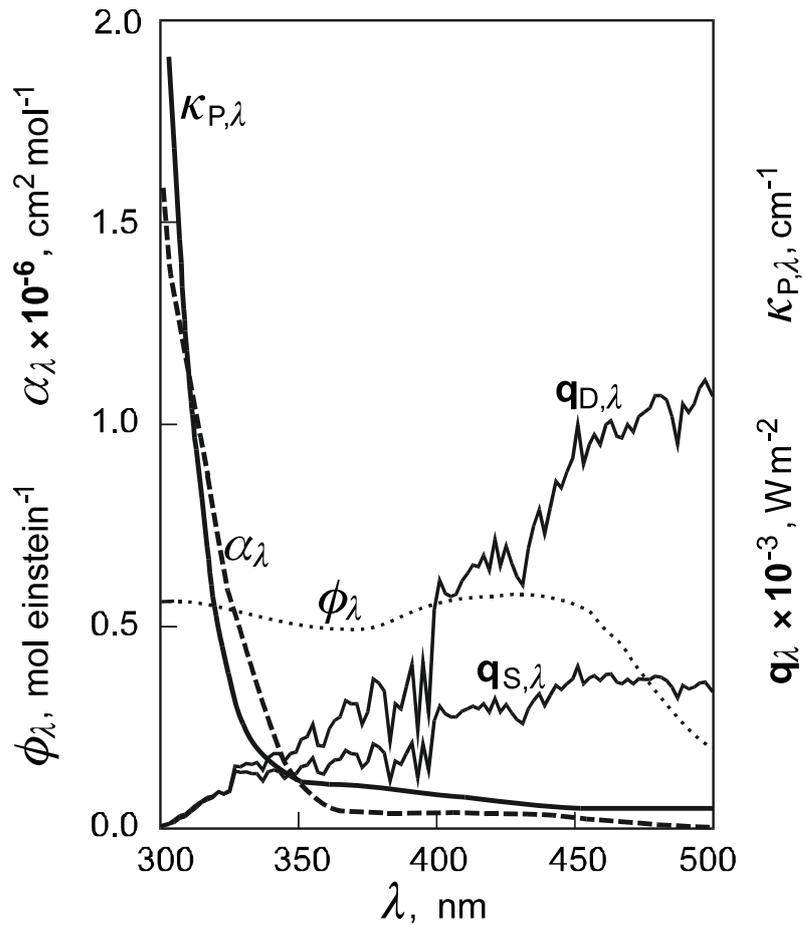
- (i) evaluación de la radiación solar directa y difusa incidente sobre la superficie del reactor.
- (ii) evaluación de la velocidad volumétrica de absorción de energía solar y de la velocidad de reacción promedio en el interior del reactor.

Se ha desarrollado y verificado un programa computacional que permite obtener, en condiciones de cielo claro, la radiación total (espectro solar completo) en función de la longitud de onda que incide sobre una superficie inclinada

u horizontal (sección II.2). El programa permite realizar la integración de la radiación en un determinado intervalo de longitud de onda, de manera tal que informa la cantidad de radiación global para dicho intervalo que llega a la superficie considerada. Este modelo fue presentado originalmente por Bird y Riordan (1986), pero luego se le han introducido modificaciones con el objetivo de mejorar las predicciones en el rango ultravioleta del espectro solar (región utilizada para producir las reacciones químicas). Las predicciones de la radiación solar ultravioleta realizadas con el modelo desarrollado se han verificado a través de mediciones efectuadas en el Observatorio de la ciudad de Rosario (sección II.4).

Para predecir la velocidad de absorción de fotones y la velocidad de reacción en el interior del reactor, se ha resuelto computacionalmente el problema matemático planteado (ecuaciones III.11, III.16 y III.17). Los parámetros geométricos más importantes del fotorreactor son: la profundidad del mismo ( $L = 2.52$  cm) y el espesor de la placa de vidrio ( $e = 0.34$  cm). La reflectividad de la superficie del fondo del reactor ( $\rho_B = 0.5$ ), se determinó utilizando el espectrofotómetro Cary 17 y una esfera integradora. Además, se adoptaron los siguientes parámetros ópticos (Siegel y Howell, 1992): índice de refracción del aire ( $n_a = 1.00$ ) y del agua ( $n_w = 1.33$ ). El índice de refracción de la placa de borosilicato ( $n_p = 1.47$ ) se obtuvo del catálogo suministrado por el fabricante (Schott Glaswerke, 1993).

En la Figura III.2 se muestra el coeficiente de absorción del vidrio ( $\kappa_{p,\lambda}$ ), la absorptividad molar del oxalato de uranilo ( $\alpha_\lambda$ ) y el rendimiento cuántico global de la fotodescomposición del oxalato de uranilo ( $\phi_\lambda$ ) en función de la longitud de onda en el rango de 300 a 500 nm.



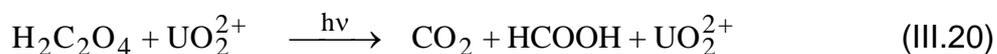
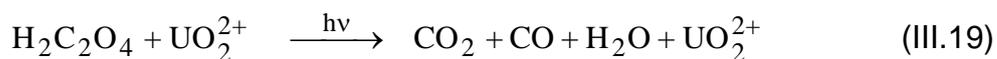
**Figura III.2. Información Espectral para el Actinómetro, la Radiación Solar Directa y Difusa, y la Placa de Vidrio**

El coeficiente de absorción de la placa de vidrio se determinó en el espectrofotómetro, la absortividad molar y el rendimiento cuántico del oxalato de uranilo se obtuvieron de bibliografía específica (Murov et al., 1993). Además, en la Figura III.2 se representa la radiación solar directa ( $q_{D,\lambda}$ ) y difusa ( $q_{S,\lambda}$ ) en función de la longitud de onda en condiciones de cielo claro, para un ángulo cenital de  $10^\circ$ ; dichos valores se determinaron con el modelo de radiación solar previamente expuesto.

#### III.4 ESTUDIO EXPERIMENTAL

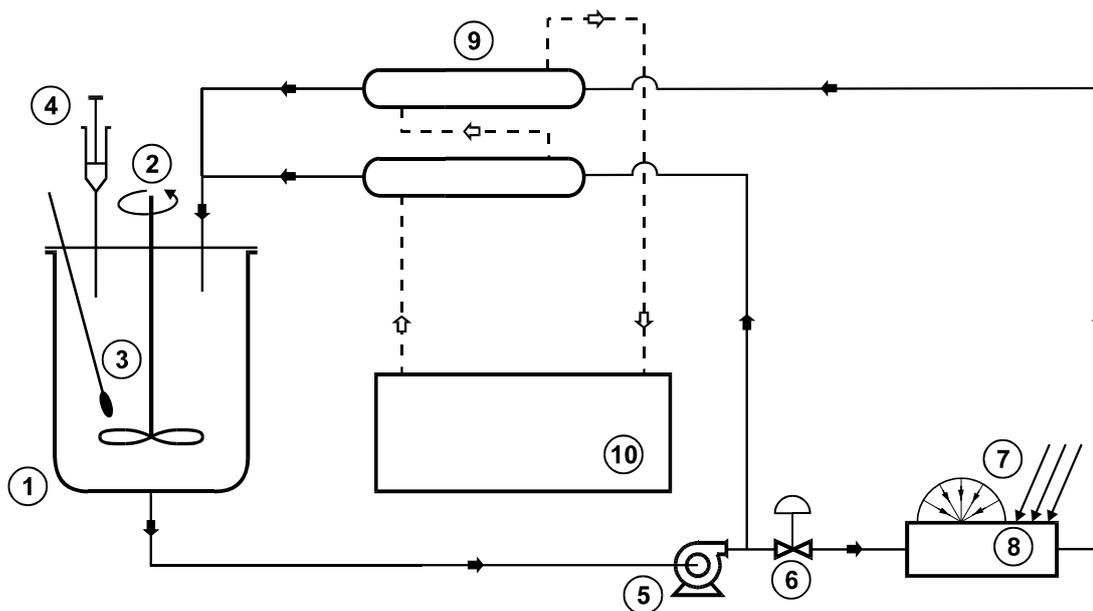
### III.4.a Actinometría

El actinómetro que se utiliza para llevar a cabo el estudio experimental es el oxalato de uranilo en solución acuosa, obteniéndose a partir de una mezcla de soluciones de ácido oxálico y sulfato de uranilo en una relación molar de 5:1. La radiación solar ultravioleta es absorbida por el medio reaccionante y produce la descomposición del oxalato de uranilo; la distribución de los productos es dependiente del pH. La reacción fotoquímica global puede escribirse de la siguiente manera (Murov et al., 1993; Heidt et al., 1970):



### III.4.b Dispositivo experimental

El dispositivo experimental consta básicamente de un tanque de vidrio de aproximadamente 3000 cm<sup>3</sup> de capacidad con recirculación, provisto de un agitador mecánico, un termómetro, una válvula de extracción de muestras y el reactor químico propiamente dicho. En la Figura III.3 se muestra el esquema correspondiente.



Circuito del Reactor (—); Circuito de Refrigeración (- - - - -)

- |                           |                     |
|---------------------------|---------------------|
| 1 – Tanque                | 6 – Válvula         |
| 2 – Agitador              | 7 – Radiación Solar |
| 3 – Termómetro            | 8 – Fotorreactor    |
| 4 – Extracción de muestra | 9 – Refrigerantes   |
| 5 – Bomba                 | 10 – Criotermostato |

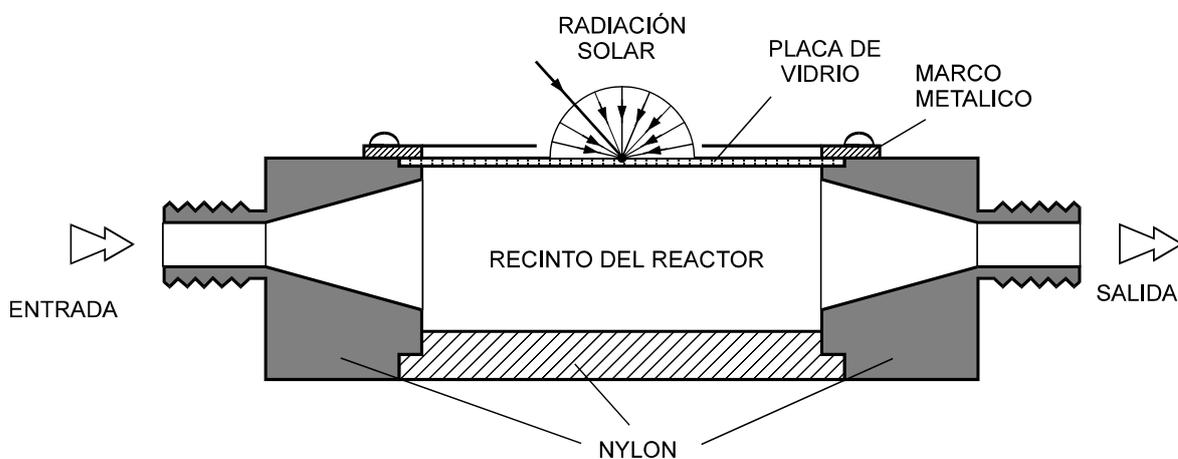
**Figura III.3. Esquema del Dispositivo Experimental**

El caudal de recirculación de la solución actinométrica se mantuvo en un valor alto, mediante una bomba centrífuga tipo Vanton Flex-I-Liner. El caudal volumétrico del sistema se fijó en  $2300 \text{ cm}^3/\text{min}$ , mediante una válvula de regulación. Para mantener constante la temperatura de la solución acuosa en  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , se utilizaron dos refrigerantes en paralelo conectados a un criotermostato (Lauda K2R).

El reactor de caras planas paralelas se construyó en grillón. Tiene una capacidad de  $207.25 \text{ cm}^3$  y posee una ventana de vidrio de borosilicato a través de

la cual ingresa la radiación solar que es absorbida por el medio reaccionante. En la Figura III.4 se muestran detalles constructivos del fotorreactor.

Para evitar el ingreso de la radiación solar, todos los elementos que integran el dispositivo experimental fueron recubiertos con papel de aluminio, a excepción de la ventana de vidrio del reactor.



**Figura III.4. Detalles Constructivos del fotorreactor Solar.**

### III.4.c Procedimiento Experimental

El procedimiento a seguir en cada experimento es el siguiente: (i) programación del tiempo de corrida y muestreo, (ii) preparación de la solución de ácido oxálico y sulfato de uranilo, (iii) verificación de la hermeticidad y limpieza del equipo, y (iv) realización de la corrida.

La predicción de la velocidad de reacción a través del programa computacional desarrollado y la posterior resolución del correspondiente balance de materia, posibilitaron la obtención de los resultados conversión vs. tiempo para la

reacción química elegida, utilizando diferentes condiciones operativas del sistema. En base a estas predicciones, se pudo estimar el tiempo necesario de cada corrida para lograr una determinada conversión.

El procedimiento experimental comenzó con la preparación de 3000 cm<sup>3</sup> de solución actinométrica, la cual se vertió en el tanque. Luego, se pusieron en funcionamiento el agitador, la bomba centrífuga y el criotermostato. Se esperó que la temperatura del sistema se estabilice. Durante este período la ventana de vidrio del reactor solar se mantuvo cubierta por medio de una placa opaca, para evitar el ingreso de la radiación solar. Cuando se alcanzó la estabilización térmica del sistema (aproximadamente 30 minutos), se extrajo del tanque agitado una muestra de líquido reaccionante de 50 cm<sup>3</sup> y se destapó el fotorreactor, siendo éste el momento de inicio de la reacción química.

Las corridas experimentales tuvieron una duración entre 1 a 2 horas, dependiendo de las condiciones de trabajo (ángulo cenital solar, concentración inicial del actinómetro, inclinación del reactor, etc.); durante este período se extrajeron muestras del actinómetro a intervalos periódicos de tiempo, que luego se valoraron con una solución de permanganato de potasio. Esto permitió obtener los resultados de concentración del actinómetro en función del tiempo, que en concordancia con la resolución del balance de materia (ecuación III.17 ó III.18), mostraron una variación lineal con el tiempo. A partir de las mediciones de la concentración del actinómetro en función del tiempo, se determinó la velocidad de reacción promedio en el volumen del reactor para diferentes condiciones de operación. En el Apéndice C se muestran las gráficas concentración vs. tiempo de cada corrida experimental realizada.

Durante la corrida experimental se extrajo un volumen total de muestra, que no excedió el 10% del volumen inicial del sistema reaccionante. Se verificó que esta reducción de volumen no produjo una diferencia significativa en los resultados de concentración de ácido oxálico en función del tiempo (Alfano et al., 1986).

#### **III.4.d Verificación Experimental de la Simetría Azimutal**

Si se analizan las expresiones finales de la LVRPA (ecuación III.11) ó de la LNRF (ecuación III.12), se puede ver que son independientes del ángulo azimutal solar de la radiación incidente sobre la ventana de vidrio del reactor.

Para verificar la simetría azimutal del sistema se realizaron experiencias en el dispositivo experimental con el reactor colocado en forma horizontal, orientado en tres direcciones respecto a la posición del sol: a  $0^\circ$  (en dirección al sol), a  $45^\circ$  y a  $90^\circ$ , manteniendo aproximadamente constante el ángulo cenital y la concentración inicial del actinómetro.

En la Tabla III.1 se muestran los resultados obtenidos en estas corridas, observándose que la velocidad de reacción promedio del actinómetro es prácticamente constante y por lo tanto se verifica la simetría azimutal. El error máximo observado, empleando el reactor en dirección al sol como referencia ( $0^\circ$ ), fue de aproximadamente un 5%.

**Tabla III.1. Verificación Experimental de la Simetría Azimutal**

<b>ANGULO CENITAL (°)</b>	<b><math>C_{ox}^0 \times 10^6</math> (mol/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>POSICIÓN DEL REACTOR (°)</b>	<b><math>\langle R_{ox}(x) \rangle \times 10^9</math> (mol/cm<sup>3</sup> s)</b>	<b>ERROR (%)</b>
26.3	4.52	0	2.06	-
29.2	4.52	45	2.17	5.3
28.5	4.35	90	2.03	1.5

#### **III.4.e Comparación entre los Resultados Teóricos y Experimentales**

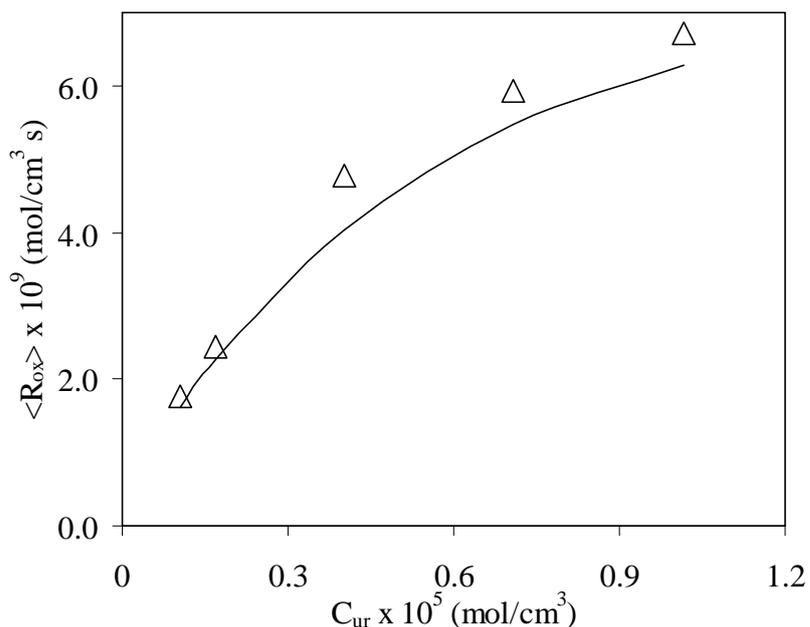
En esta sección se compara la velocidad de descomposición promedio del oxalato de uranilo predicha por el modelo teórico con los correspondientes valores experimentales, para diferentes ángulos cenitales y concentraciones iniciales del actinómetro. Se estudia el efecto del ángulo cenital sobre la velocidad de reacción para el caso del reactor posicionado en forma horizontal y directa al sol. Debe notarse que el ángulo cenital varía muy poco durante el transcurso de la corrida experimental; por lo tanto se usó el valor promedio del ángulo cenital en el tiempo de reacción. Sin embargo, para corridas muy largas, se consideraron las primeras muestras para determinar el ángulo cenital promedio y la correspondiente velocidad de reacción.

#### **Reactor Horizontal**

En la Figura III.5 se analiza el efecto de la concentración inicial del actinómetro sobre la velocidad de reacción, para el reactor posicionado en forma horizontal ( $\beta = 0$ ) y un valor aproximadamente constante del ángulo cenital solar

promedio ( $\langle \theta_i^* \rangle = 35^\circ$ ). La línea llena corresponde a las predicciones del modelo teórico, mientras que los símbolos a los datos experimentales. La desviación máxima entre los valores predichos y los experimentales es del 12%, para el caso de la concentración de uranilo de  $0.4 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ .

Se observa que al aumentar la concentración inicial del reactivo se produce un aumento de la velocidad de reacción, y que este aumento es menos pronunciado para elevados valores de esta concentración. A elevados valores de la concentración del actinómetro (especie absorbente de la radiación), la velocidad de reacción tiende a un valor asintótico. Esto indica que, a ese dado ángulo cenital y de inclinación, el reactor opera a la máxima velocidad de fotodegradación.

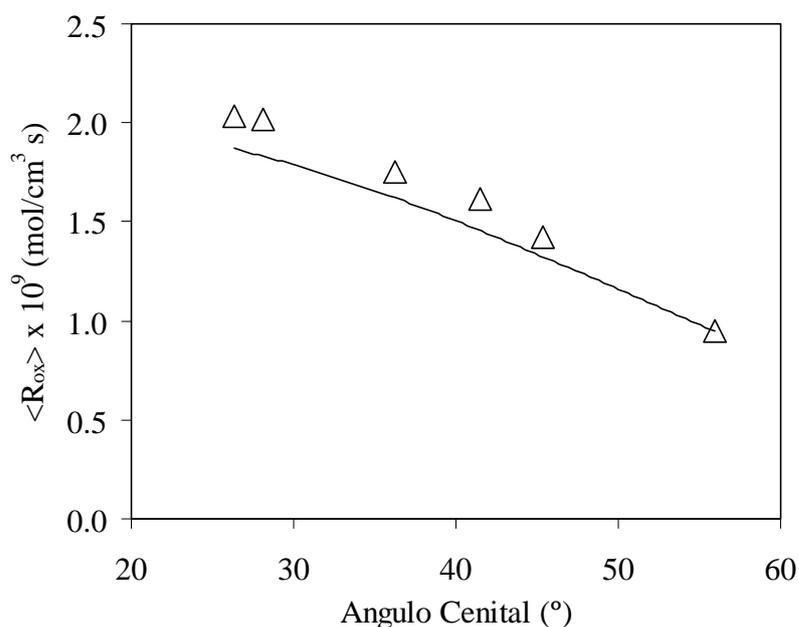


**Figura III.5. Velocidad de Reacción Promedio en función de la Concentración del Ion Uranilo para  $\langle \theta_i^* \rangle = 35^\circ$  y  $\beta = 0^\circ$ .**

**( — ) Predicciones Teóricas; (  $\Delta$  ) Valores Experimentales.**

En la Figura III.6 se presentan las predicciones del modelo (línea llena) y los valores experimentales (símbolos) de la velocidad de reacción promedio en función del ángulo cenital ( $\langle \theta_i^* \rangle$ ), para el reactor posicionado en forma horizontal ( $\beta = 0^\circ$ ) y para un valor constante de la concentración del ion uranilo ( $C_{ur} = 1.0 \times 10^{-6}$  mol/cm<sup>3</sup>). Los valores teóricos y experimentales muestran un buen acuerdo, siendo el error máximo del 8 % para un ángulo cenital solar de 41.5°.

Se observa que el valor de la velocidad de descomposición del oxalato de uranilo disminuye en más del 50% cuando el ángulo cenital crece desde  $\langle \theta_i^* \rangle \cong 25^\circ$  a  $\langle \theta_i^* \rangle \cong 55^\circ$ . Esto se produce como consecuencia directa de: (i) un decaimiento en el valor de la radiación solar incidente sobre la ventana de vidrio del reactor (debido a que aumenta la masa de aire relativa) y (ii) un incremento del ángulo de incidencia de un rayo que incide sobre un plano horizontal en la superficie de la tierra.



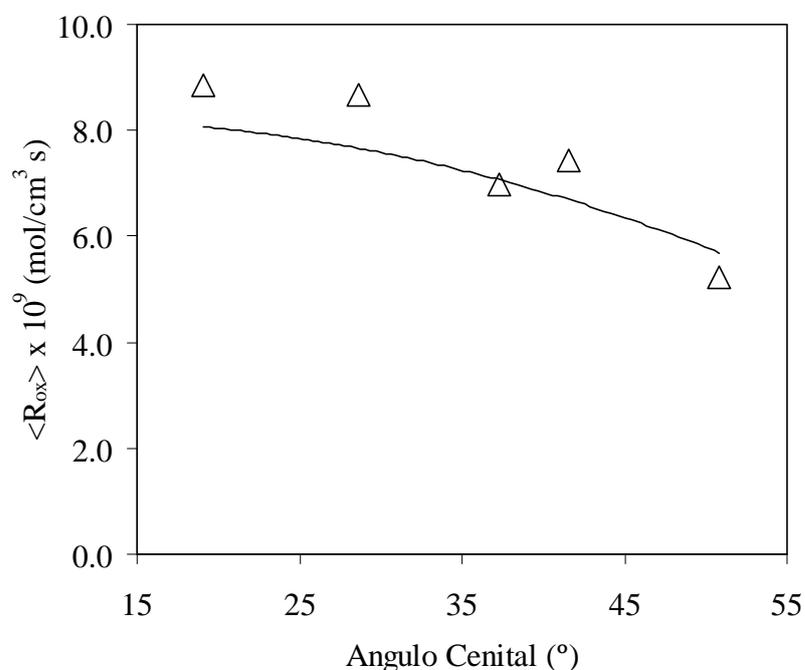
**Figura III.6. Velocidad de Reacción Promedio en función del Ángulo Cenital**

para  $C_{ur} = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$  y  $\beta = 0^\circ$ .

( — ) Predicciones Teóricas; (  $\Delta$  ) Valores experimentales.

### Reactor Inclinado

En la Figura III.7 se representa la velocidad de reacción promedio en función del ángulo cenital, para el caso del reactor posicionado en forma normal a la dirección del sol (ángulo de incidencia nulo ó  $\beta = \langle \theta_i^* \rangle$ ) y para una concentración del ion uranilo constante ( $C_{ur} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ ). Se observa también un buen acuerdo entre las predicciones teóricas y los resultados experimentales, siendo el error máximo aproximadamente del 11%.



**Figura III.7. Velocidad de Reacción Promedio en función del Ángulo Cenital**

para  $C_{ur} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$  y  $\beta = \langle \theta_i^* \rangle$ .

( — ) Predicciones Teóricas; ( Δ ) Valores experimentales.

Notar que los resultados teóricos y experimentales muestran un comportamiento cualitativamente similar a la Figura III.6 (es decir, la velocidad de reacción promedio disminuye al aumentar el ángulo cenital). Para este caso se debe notar que las velocidades de reacción obtenidas teórica y experimentalmente son mayores a las de la Figura 6 por dos razones: (i) se utilizó una concentración inicial mayor del reactivo ( $1.0 \times 10^{-6}$  mol/cm<sup>3</sup> en la Figura III.6 y  $1.0 \times 10^{-5}$  mol/cm<sup>3</sup> en la Figura III.7), y (ii) los rayos que alcanzan la ventana del reactor poseen un ángulo de incidencia nulo.

### III.5 CONCLUSIONES

Se ha logrado modelar y verificar experimentalmente el comportamiento de un reactor químico homogéneo y perfectamente mezclado, activado con radiación solar en el rango UV del espectro, operado en forma discontinua e isotérmica a temperatura ambiente. El modelo desarrollado se ha resuelto computacionalmente obteniéndose la velocidad volumétrica de absorción de fotones y la velocidad de la reacción química en cada punto interior del reactor. Se utilizó la fotodescomposición del oxalato de uranilo en solución acuosa como actinómetro químico. Las principales conclusiones se resumen a continuación:

- La velocidad de descomposición del oxalato de uranilo se incrementa a medida que aumenta la concentración de la especie absorbente de la radiación (complejo

uranilo). A elevados valores de la concentración de la especie absorbente de la radiación, la velocidad de reacción tiende a un valor asintótico. Esto indica que, a ese dado ángulo cenital y de inclinación, el reactor opera a la máxima velocidad de fotodegradación.

- Al incrementarse el ángulo cenital, para el reactor posicionado en forma horizontal (ángulo de inclinación nulo) y a una concentración constante del compuesto absorbente de la radiación, siempre se produce una disminución de la velocidad de reacción.
- Al incrementarse el ángulo cenital, para el reactor posicionado en forma normal a la dirección del sol (ángulo de incidencia nulo) y a una concentración constante del compuesto absorbente de la radiación, se observa un efecto similar que para el caso del reactor horizontal, pero este efecto resulta menos pronunciado.
- Considerando que el modelo desarrollado no tiene parámetros de ajuste y que las variables operativas (concentración inicial del actinómetro, ángulo cenital solar y ángulo de inclinación del reactor) se han variado apreciablemente durante el estudio experimental, se puede concluir que existe un buen acuerdo entre los resultados experimentales y las predicciones teóricas obtenidas con el modelo desarrollado. El error relativo entre los valores de la velocidad de reacción teórica y experimental alcanza un valor máximo aproximado del 12%.



## **CAPÍTULO IV**

### ***CINÉTICA DE LA DEGRADACIÓN DE UN CONTAMINANTE ORGÁNICO EN SOLUCIÓN ACUOSA EMPLEANDO LA REACCIÓN DE FOTO-FENTON***

## IV.1 INTRODUCCIÓN

Los llamados procesos de oxidación avanzado (AOPs) que involucran la generación “in situ” de radicales oxhidrilos altamente reactivos, han tomado importancia en los últimos años (Alfano et al., 1997, 2001; Cabrera et al., 1997; Martín et al., 2000). Estas reacciones son de gran interés en bioquímica y también en la depuración de aguas naturales (Luñac y Sedlák, 1992; Huang y Shu, 1995). La reacción del agua oxigenada con sales ferrosas, conocida como reacción de Fenton (Zepp et al., 1992) y la descomposición fotoasistida del agua oxigenada con sales ferrosas (reacción de foto-Fenton) son fuentes posibles de radicales oxhidrilos para la destrucción de contaminantes orgánicos (Kiwi et al., 1993; Ruppert y Bauer, a, b, 1993).

En 1876, H. J. H. Fenton descubrió que mezclando ion ferroso y peróxido de hidrógeno en solución acuosa podía oxidar fácilmente moléculas orgánicas. El equipo necesario para llevar a cabo esta reacción no era complicado, ya que trabajaba a presión atmosférica y a temperatura ambiente. Investigaciones posteriores, demostraron que el mecanismo de oxidación descubierto por Fenton se debía al poder reactivo del radical oxhidrilo, generado “in situ” en solución ácida por la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno. Desde entonces, se han realizado muchos trabajos referidos a la extraordinaria capacidad de oxidación del radical oxhidrilo.

Como consecuencia, la reacción de Fenton se define, históricamente, como la generación catalítica de radicales oxhidrilos a partir de la reacción en

cadena entre el ion ferroso y el peróxido de hidrógeno, aunque esta reacción puede ser también iniciada por la presencia de iones férricos. Los radicales oxhidrilos generados oxidan una gran variedad de moléculas orgánicas y, en la mayoría de los casos, pueden lograr la destrucción completa del compuesto (Haag y Yao, 1992; Oliveros et al., 1997). Por esta razón, muchos investigadores han tratado de encontrar un mecanismo de reacción que describa el proceso de la reacción de Fenton (Walling y Goosen, 1973; De Laat y Gallard, 1999).

La oxidación completa de los compuestos orgánicos por medio de la reacción de Fenton depende básicamente de la relación de concentraciones entre el peróxido de hidrógeno y el contaminante, mientras que la velocidad de oxidación está determinada por la concentración inicial del hierro y la temperatura del medio. No obstante, la cantidad de hierro necesaria para iniciar la reacción es muy baja. Además, como la reacción es muy exotérmica, se debe controlar el calor liberado, ya sea trabajando en condiciones diluidas o bien dosificando adecuadamente la concentración de peróxido de hidrógeno (Bigda, 1995).

El principal objetivo de algunos trabajos, ha sido la aplicación a gran escala de la reacción de Fenton para el tratamiento de distintos efluentes industriales, obteniéndose diferentes tecnologías alternativas (Bigda, 1995).

Walling y Goosen (1973) y luego De Laat y Gallard (1999), presentaron modelos cinéticos para la descomposición del peróxido de hidrógeno producida por el ion férrico en solución acuosa y medio ácido ( $\text{pH} \cong 3$ ). La reacción se realizó experimentalmente a temperatura constante ( $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Estos modelos cinéticos

resultan de gran importancia para el estudio de la reacción de Fenton o foto-Fenton, ya que la generación de radicales oxhidrilos “in situ”, se lleva cabo por medio de este mecanismo.

Una discusión más detallada sobre el mecanismo de reacción del sistema ion férrico/peróxido de hidrógeno/radiación UV (reacción de foto-Fenton), fue realizada por Sun y Pignatello (1993a). El avance de la reacción de Fenton fotoasistida sobre la reacción de Fenton, se debe a que el ion ferroso es generado “in situ”, manteniéndose la concentración del mismo constante y en un valor relativamente bajo, y por lo tanto se minimiza la reducción del radical oxhidrilo por el ion ferroso. Se ha demostrado que la reacción de Fenton fotoasistida puede mineralizar rápidamente, bajo condiciones moderadas, herbicidas clorofenoxiacéticos (Pignatello, 1992; Sun y Pignatello, 1993a, b), dioxinas cloradas y furano en herbicidas clorofenóxidos (Pignatello y Huang, 1993), aromáticos halogenados (Pignatello y Chapa, 1994) y varios compuestos alifáticos halogenados. Además, adicionando ion ferroso o férrico a sistemas en los cuales el peróxido de hidrógeno es fotolizado a radical oxhidrilo mediante radiación policromática (200-400 nm), es factible acelerar la destrucción de fenoles, ftalatos, hidrocarburos aromáticos, nitroaromáticos y benzoatos (Ruppert et al., 1993; Sedlák et al., 1987, 1989).

Algunos investigadores han llevado a cabo, en forma experimental, la reacción de foto-Fenton para estudiar la degradación de contaminantes orgánicos en medio acuoso. Este proceso es posible ya que el ion férrico y sus complejos absorben en el UV y/o UV-VIS, reduciéndose a ion ferroso. Esto produce un

aumento de la concentración de radicales oxhidrilos en el medio reaccionante y como consecuencia provoca un incremento en la velocidad de destrucción del contaminante (Bauer, 1994; Bolton et al., 1996).

Pignatello y Huang (1993), Pignatello y Sun (1995), y Huston y Pignatello (1996) han propuesto mecanismos de reacción para la mineralización de diferentes contaminantes orgánicos por medio de la reacción de Fenton asistida con radiación UV-VIS, utilizando como fuente de energía diferentes lámparas. Obtuvieron experimentalmente que la velocidad de mineralización térmica (reacción de Fenton) es mucho más lenta y no logra destruir por completo el contaminante, aún en condiciones de alta concentración de peróxido de hidrógeno. En contraste, con la aplicación de la reacción de foto-Fenton se logra la degradación completa de la sustancia orgánica y en menor tiempo de reacción. Esto se debe a que la concentración de radicales oxhidrilos es mayor durante esta última reacción, ya que la fotorreducción del ion férrico contribuye a la formación de  $\text{HO}^{\bullet}$ .

En este capítulo se modela y verifica experimentalmente la degradación de un contaminante orgánico en medio acuoso diluido, por medio de la reacción de foto-Fenton asistida con radiación UV artificial. Se adopta un mecanismo de reacción aceptado en la bibliografía específica para este proceso y, a partir de éste, se deduce la velocidad de reacción de los reactivos (contaminante y peróxido de hidrógeno). Se plantean posteriormente los balances de materia para el fotorreactor adoptado y, del sistema de ecuaciones diferenciales resultante, se obtiene la concentración de los reactivos en función del tiempo. Luego se realiza un estudio experimental con el objetivo de evaluar la destrucción del contaminante y de

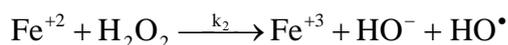
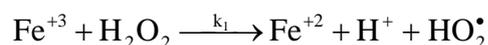
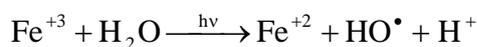
comparar las predicciones del modelo desarrollado y los resultados obtenidos experimentalmente.

El objetivo final es obtener un modelo cinético completo (expresión cinética y valores de las constantes), que pueda ser utilizado posteriormente para analizar la degradación del contaminante orgánico en medio acuoso por medio de la reacción de foto-Fenton asistida con radiación UV solar (Rossetti et al., 1998).

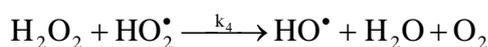
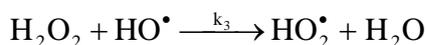
#### IV.2 MODELO CINÉTICO DE LA DEGRADACIÓN DE UN COMPUESTO ORGÁNICO POR MEDIO DE LA REACCIÓN DE FOTO-FENTON

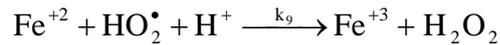
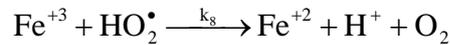
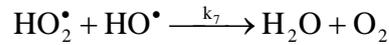
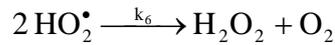
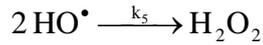
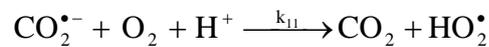
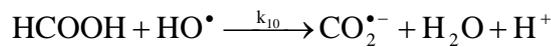
El contaminante elegido para estudiar la cinética de la degradación de un compuesto orgánico en medio acuoso empleando la reacción de foto-Fenton, es el ácido fórmico. Se ha utilizado un mecanismo de reacción que tiene en cuenta las etapas de iniciación, propagación y terminación (Pignatello, 1992; De Laat y Gallard, 1999). El esquema de reacción es el siguiente:

**Iniciación:**



**Propagación:**



**Terminación:****Descomposición:**

El ion férrico en solución acuosa y en condiciones ácidas ( $\text{pH} \cong 3$ ), se encuentra formando el complejo  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ . Este complejo absorbe radiación UV-VIS, fotorreduciéndose, y de esta manera incrementa el poder oxidante de la reacción de Fenton, ya que incorpora una fuente de radicales oxhidrilos altamente reactivos (Faust y Hoigné, 1990).

La etapa de iniciación, además de tener en cuenta la reacción de fotorreducción del ion férrico, involucra la descomposición del peróxido de hidrógeno por los iones férrico y ferroso. En la etapa de propagación intervienen las reacciones del peróxido de hidrógeno con los radicales oxhidrilo y peroxhidrilo. En la descomposición del compuesto orgánico, también se forma un radical peroxhidrilo; por lo tanto, las reacciones 10 y 11 se podrían considerar también parte de la etapa de propagación. En la etapa de terminación se tienen en cuenta las reacciones que se pueden producir entre los distintos radicales, y también entre éstos y los iones férrico y ferroso.

En base al mecanismo de reacción propuesto se obtienen las expresiones de velocidad de reacción de los reactivos, realizando las siguientes suposiciones:

- (i) Hipótesis de estado estacionario cinético para los radicales peroxhidrilo, oxhidrilo y carboxilo.
- (ii) La concentración del ion ferroso durante el transcurso de la reacción permanece constante (De Laat y Gallard, 1999).
- (iii) La concentración de oxígeno no es limitante.

En primer lugar, se obtienen las expresiones de velocidades de reacción de las especies intermediarias, es decir, del ion ferroso y de los radicales oxhidrilo, peroxhidrilo y carboxilo:

$$R_{Fe^{2+}} = \bar{\Phi} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x) + k_1 C_{Fe^{3+}} C_P - k_2 C_{Fe^{2+}} C_P + k_8 C_{Fe^{3+}} C_{HO_2^{\bullet}} - k_9 C_{Fe^{2+}} C_{HO_2^{\bullet}} \quad (IV.1)$$

$$R_{HO^{\bullet}} = \bar{\Phi} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x) + k_2 C_{Fe^{2+}} C_P - k_3 C_{HO^{\bullet}} C_P + k_4 C_{HO_2^{\bullet}} C_P - 2k_5 C_{HO^{\bullet}}^2 - k_7 C_{HO^{\bullet}} C_{HO_2^{\bullet}} - k_{10} C_F C_{HO^{\bullet}} \quad (IV.2)$$

$$R_{HO_2^{\bullet}} = k_1 C_{Fe^{3+}} C_P + k_3 C_{HO^{\bullet}} C_P - k_4 C_P C_{HO_2^{\bullet}} - 2k_6 C_{HO_2^{\bullet}}^2 - k_7 C_{HO^{\bullet}} C_{HO_2^{\bullet}} - k_8 C_{Fe^{3+}} C_{HO_2^{\bullet}} - k_9 C_{Fe^{2+}} C_{HO_2^{\bullet}} + k_{11} C_{CO_2^{\bullet-}} C_{O_2} \quad (IV.3)$$

$$R_{CO_2^{\bullet-}} = k_{10} C_{HO^{\bullet}} C_F - k_{11} C_{CO_2^{\bullet-}} C_{O_2} \quad (IV.4)$$

donde  $\bar{\Phi}$  es el rendimiento cuántico primario promedio de la fotorreducción del ion férrico en el rango de longitudes de onda ( $\lambda$ ),  $e_{\lambda}^a(x)$  la velocidad volumétrica local de

absorción de fotones en función de la posición dentro del reactor fotoquímico,  $k_i$  las constantes cinéticas de las reacciones involucradas en el mecanismo de reacción,  $C_P$  la concentración molar del peróxido de hidrógeno,  $C_F$  la concentración molar del ácido fórmico,  $C_{Fe^{3+}}$  la concentración molar del ion férrico,  $C_{Fe^{2+}}$  la concentración molar del ion ferroso,  $C_{O_2}$  la concentración molar del oxígeno disuelto (solución saturada),  $C_{OH^\bullet}$  la concentración molar del radical oxhidrilo,  $C_{HO_2^\bullet}$  la concentración molar del radical peroxhidrilo y  $C_{CO_2^{\bullet-}}$  la concentración molar del radical carboxilo.

Asumiendo la aproximación de estado estacionario para las especies  $HO^\bullet$ ,  $HO_2^\bullet$ ,  $CO_2^{\bullet-}$  y  $Fe^{2+}$ , y despreciando los términos en donde aparece el producto de la concentración de dos radicales libres frente a los demás términos, se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$0 = \bar{\Phi} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x) + k_1 C_{Fe^{3+}} C_P - k_2 C_{Fe^{2+}} C_P + k_8 C_{Fe^{3+}} C_{HO_2^\bullet} - k_9 C_{Fe^{2+}} C_{HO_2^\bullet} \quad (IV.5)$$

$$0 = \bar{\Phi} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x) + k_2 C_{Fe^{2+}} C_P - k_3 C_{HO^\bullet} C_P + k_4 C_{HO_2^\bullet} C_P + k_{10} C_F C_{HO^\bullet} \quad (IV.6)$$

$$0 = k_1 C_{Fe^{3+}} C_P + k_3 C_{HO^\bullet} C_P - k_4 C_P C_{HO_2^\bullet} - k_8 C_{Fe^{3+}} C_{HO_2^\bullet} - k_9 C_{Fe^{2+}} C_{HO_2^\bullet} + k_{11} C_{CO_2^{\bullet-}} C_{O_2} \quad (IV.7)$$

$$0 = k_{10} C_{HO^\bullet} C_F - k_{11} C_{CO_2^{\bullet-}} C_{O_2} \quad (IV.8)$$

De la ecuación IV.8, se obtiene la siguiente igualdad:

$$k_{10} C_{HO^\bullet} C_F = k_{11} C_{CO_2^{\bullet-}} C_{O_2} \quad (IV.9)$$

Sumando la ecuación IV.6 y IV.7, y luego utilizando la ecuación IV.5 y IV.9, se llega a la siguiente igualdad:

$$k_2 C_{Fe^{2+}} C_P = k_8 C_{Fe^{3+}} C_{HO_2} \quad (IV.10)$$

Despejando la concentración del radical peroxhidrilo de la ecuación IV.10, se obtiene:

$$C_{HO_2} = \frac{k_2}{k_8} C_P \frac{C_{Fe^{2+}}}{C_{Fe^{3+}}} \quad (IV.11)$$

Combinando las ecuaciones IV.5, IV.10 y IV.11, se halla la concentración del ion ferroso en función del campo de radiación y de las concentraciones de ion férrico y peróxido de hidrógeno:

$$C_{Fe^{2+}} = \left( \frac{k_8}{k_2 k_9} \right)^{1/2} \left( \frac{C_{Fe^{3+}}}{C_P} \bar{\Phi} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x) + k_1 C_{Fe^{3+}}^2 \right)^{1/2} \quad (IV.12)$$

Reemplazando la ecuación IV.12 en la ecuación IV.11, se llega a la expresión de la concentración del radical peroxhidrilo:

$$C_{HO_2} = \left( \frac{k_2}{k_8 k_9} \right)^{1/2} \left( \frac{\bar{\Phi} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x)}{C_P C_{Fe^{3+}}} + k_1 \right)^{1/2} C_P \quad (IV.13)$$

Reemplazando las expresiones IV.12 y IV.13 en la ecuación IV.6, se puede despejar la concentración del radical oxhidrilo, obteniéndose la siguiente expresión:

$$C_{HO\cdot} = \frac{\overline{\Phi} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x) + \left( \frac{\overline{\Phi} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x)}{C_P C_{Fe^{3+}}} + k_1 \right)^{1/2} \left( \frac{k_8 k_9}{k_2} \right)^{1/2} \left( C_{Fe^{3+}} + \frac{k_4}{k_8} C_P \right) C_P}{(k_3 C_P + k_{10} C_F)} \quad (IV.14)$$

Luego, se plantea la expresión de velocidad de reacción para el peróxido de hidrógeno:

$$R_P = -\overline{\Phi} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x) - k_2 C_{Fe^{2+}} C_P - k_3 C_{HO\cdot} C_P - k_4 C_{HO_2\cdot} C_P + 2k_5 C_{HO\cdot}^2 + 2k_6 C_{HO_2\cdot}^2 + k_9 C_{HO_2\cdot} C_{Fe^{2+}} \quad (IV.15)$$

Despreciando los términos en donde aparece el producto de dos radicales libres, utilizando las ecuaciones IV.12, IV.13 y IV.14, y reordenando la ecuación IV.15, se obtiene la siguiente expresión de la velocidad de reacción del peróxido de hidrógeno:

$$R_P = \frac{\overline{\Phi} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x)}{\left( 1 + \frac{k_3 C_P}{k_{10} C_F} \right)} - \left( 1 + \frac{\overline{\Phi} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x)}{k_1 C_{Fe^{3+}} C_P} \right)^{1/2} \times \left\{ \left[ 1 + \frac{\left( 1 + \frac{k_4 C_P}{k_8 C_{Fe^{3+}}} \right)}{\left( 1 + \frac{k_{10} C_F}{k_3 C_P} \right)} \right] \left( \frac{k_1 k_2 k_8}{k_9} \right)^{1/2} C_P C_{Fe^{3+}} + k_4 \left( \frac{k_1 k_2}{k_8 k_9} \right)^{1/2} C_P^2 \right\} \quad (IV.16)$$

En la ecuación IV.16 se puede distinguir un término que es función exclusivamente de las constantes cinéticas y de las concentraciones (Rossetti et al.,

2000). Si a dicho término se lo denomina velocidad de reacción térmica del peróxido de hidrógeno ( $R_P^T$ ), resulta:

$$R_P^T = - \left\{ \left[ 1 + \frac{\left( 1 + \frac{k_4 C_P}{k_8 C_{Fe^{3+}}} \right)}{\left( + \frac{k_{10} C_F}{k_3 C_P} \right)} \right] \left( \frac{k_1 k_2 k_8}{k_9} \right)^{1/2} C_P C_{Fe^{3+}} + k_4 \left( \frac{k_1 k_2}{k_8 k_9} \right)^{1/2} C_P^2 \right\} \quad (IV.17)$$

Luego, la velocidad de reacción del peróxido de hidrógeno se escribe de la siguiente forma (Rossetti et al., 2001):

$$R_P = \frac{\overline{\Phi} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x)}{\left( 1 + \frac{k_3 C_P}{k_{10} C_F} \right)} + \left( 1 + \frac{\overline{\Phi} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x)}{k_1 C_{Fe^{3+}} C_P} \right)^{1/2} R_P^T \quad (IV.18)$$

Notar que si  $e_{\lambda}^a(x) = 0$ , la descomposición del agua oxigenada no es nula, sino que sigue reaccionando según la expresión IV.17 (reacción de Fenton).

Finalmente, la velocidad de degradación del ácido fórmico se determina a partir de la siguiente ecuación:

$$R_F = -r_{10} = -k_{10} C_F C_{HO} \quad (IV.19)$$

Reemplazando la concentración de radical oxhidrilo (ecuación IV.14), y reordenando los términos, se obtiene:

$$R_F = - \left( \frac{\overline{\Phi \sum e_{\lambda}^a(x)}}{\lambda} \right) \left( 1 + \frac{\overline{\Phi \sum e_{\lambda}^a(x)}}{k_1 C_{Fe^{3+}} C_P} \right)^{1/2} \left( \frac{k_1 k_2 k_8}{k_9} \right)^{1/2} \frac{\left( 1 + \frac{k_4 C_P}{k_8 C_{Fe^{3+}}} \right)}{\left( 1 + \frac{k_3 C_P}{k_{10} C_F} \right)} C_{Fe^{3+}} C_P \quad (IV.20)$$

También en este caso se observa que en la velocidad de degradación del ácido fórmico interviene un término que es función de las constantes cinéticas y de las concentraciones (Rossetti et al., 2000). Entonces, se puede denominar a dicho término velocidad de reacción térmica del contaminante ( $R_F^T$ ):

$$R_F^T = - \left( \frac{k_1 k_2 k_8}{k_9} \right)^{1/2} \frac{\left( 1 + \frac{k_4 C_P}{k_8 C_{Fe^{3+}}} \right)}{\left( 1 + \frac{k_3 C_P}{k_{10} C_F} \right)} C_{Fe^{3+}} C_P \quad (IV.21)$$

Luego, la velocidad de degradación del ácido fórmico se expresa de la siguiente forma (Rossetti et al., 2001):

$$R_F = - \left( \frac{\overline{\Phi \sum e_{\lambda}^a(x)}}{\lambda} \right) \left( 1 + \frac{\overline{\Phi \sum e_{\lambda}^a(x)}}{k_1 C_{Fe^{3+}} C_P} \right)^{1/2} R_F^T \quad (IV.22)$$

Notar que si  $e_{\lambda}^a(x) = 0$ , la descomposición del ácido fórmico no es nula, sino que sigue reaccionando según la expresión IV.21 (reacción de Fenton).

En la Tabla IV.1 se presentan los valores de las constantes cinéticas, extraídas de referencias bibliográficas (Walling y Goosen, 1973; Buxton et. al, 1988):

**Tabla IV.1. Valores de las Constantes Cinéticas**

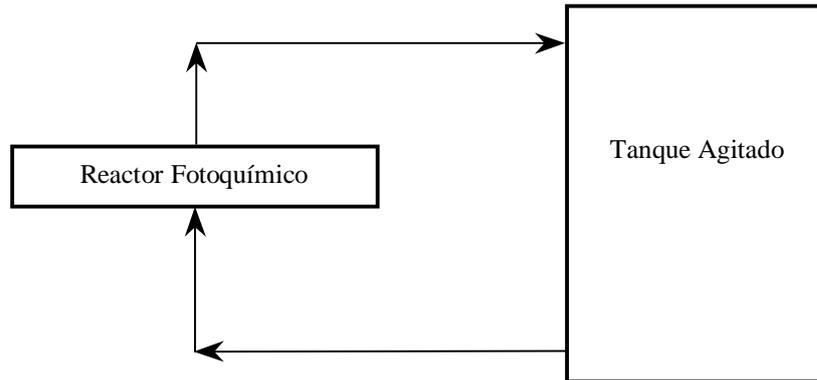
CONSTANTE	VALOR (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
k <sub>1</sub>	2.00 × 10 <sup>-3</sup>
k <sub>2</sub>	53.00
k <sub>3</sub>	2.70 × 10 <sup>7</sup>
k <sub>4</sub>	3.70
k <sub>5</sub>	4.00 × 10 <sup>9</sup>
k <sub>6</sub>	8.30 × 10 <sup>5</sup>
k <sub>7</sub>	3.72 × 10 <sup>10</sup>
k <sub>8</sub>	2.88 × 10 <sup>4</sup>
k <sub>9</sub>	1.20 × 10 <sup>6</sup>
k <sub>10</sub>	1.40 × 10 <sup>8</sup>
k <sub>11</sub>	1.00 × 10 <sup>9</sup>

### IV.3 BALANCE DE MATERIA

Para evaluar la dependencia de la concentración de los reactivos con el tiempo, se plantea el balance de materia para una especie genérica *i* en un sistema conformado por un reactor fotoquímico y un tanque agitado con reciclo, que opera en forma discontinua y a temperatura constante (ver Figura IV.1). Integrando la ecuación del balance de materia local para la especie *i* en el volumen total del sistema (*V*), y aplicando el teorema de la divergencia en el término correspondiente al flujo molar, resulta:

$$\int_V \frac{\partial C_i}{\partial t} dV + \int_A N_i \cdot \underline{n} dA = \int_V R_i dV \quad (\text{IV.23})$$

Considerando que el sistema es cerrado (no existen entradas ni salidas de materia) y además, que el flujo difusivo es nulo (mezcla perfecta). Por consiguiente, el término correspondiente al flujo molar de materia de la especie  $i$  es nulo.



**Figura IV.1. Esquema simplificado del Sistema.**

Teniendo en cuenta que la velocidad de reacción de los reactivos en la reacción de foto-Fenton es térmica y fotoquímica, y además que: (i) en el reactor tiene lugar la reacción fotoquímica y térmica, y (ii) en el resto del dispositivo se produce solamente la reacción térmica. El balance de materia para la especie  $i$ , se puede escribir:

$$\int_V \frac{\partial C_i}{\partial t} dV = \int_{V_R} R_i dV + \int_{V-V_R} R_i^T dV \quad (IV.24)$$

donde  $V$  es el volumen total del sistema,  $V_R$  es el volumen del reactor y  $V-V_R$  es el volumen del tanque y mangueras del dispositivo. Promediando en el volumen y dividiendo por  $V$ , se obtiene:

$$\frac{d\langle C_i \rangle_V}{dt} = \frac{V_R}{V} \langle R_i \rangle_{V_R} + \frac{(V - V_R)}{V} R_i^T \quad (\text{IV.25})$$

Por lo tanto, el balance de materia para la degradación del ácido fórmico por medio de la reacción de foto-Fenton en un sistema discontinuo, está representado por la ecuación diferencial ordinaria no lineal y de primer orden, y la condición inicial siguientes:

$$\frac{dC_F}{dt} = \frac{V_R}{V} \left\langle R_F \left( \bar{\Phi} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x), C_F, C_P, C_{Fe^{3+}}, k_i \right) \right\rangle_{V_R} + \left( \frac{V - V_R}{V} \right) R_F^T(C_F, C_P, C_{Fe^{3+}}, k_i)$$

$t = 0 \quad C_F = C_F^0$

(IV.26)

Reemplazando las velocidades de reacción por sus expresiones (ecuaciones IV.20 y IV.21):

$$\frac{dC_F}{dt} = \frac{V_R}{V} \left\langle \left\{ - \left( \frac{\bar{\Phi} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x)}{1 + \frac{k_3 C_P}{k_{10} C_F}} \right) - \left( 1 + \frac{\bar{\Phi} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x)}{k_1 C_{Fe^{3+}} C_P} \right)^{1/2} \left( \frac{k_1 k_2 k_8}{k_9} \right)^{1/2} \frac{\left( 1 + \frac{k_4 C_P}{k_8 C_{Fe^{3+}}} \right)}{\left( 1 + \frac{k_3 C_P}{k_{10} C_F} \right)} \right. \right. \\ \left. \left. C_{Fe^{3+}} C_P \right\} \right\rangle_{V_R} - \frac{(V - V_R)}{V} \left( \frac{k_1 k_2 k_8}{k_9} \right)^{1/2} \frac{\left( 1 + \frac{k_4 C_P}{k_8 C_{Fe^{3+}}} \right)}{\left( 1 + \frac{k_3 C_P}{k_{10} C_F} \right)} C_{Fe^{3+}} C_P$$

(IV.27)

Finalmente, el balance de materia para el peróxido de hidrógeno, teniendo en cuenta la ecuación IV.25, está representado por la ecuación diferencial ordinaria no lineal y de primer orden, y la condición inicial siguientes:

$$\frac{dC_P}{dt} = \frac{V_R}{V} \left\langle R_P \left( \overline{\Phi} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x), C_F, C_P, C_{Fe^{3+}}, k_i \right) \right\rangle_{V_R} + \left( \frac{V - V_R}{V} \right) R_P^T(C_F, C_P, C_{Fe^{3+}}, k_i)$$

$$t = 0 \quad C_P = C_P^0$$

(IV.28)

Reemplazando las velocidades de reacción por sus expresiones (ecuaciones IV.16 y IV.17):

$$\begin{aligned} \frac{dC_P}{dt} = \frac{V_R}{V} \left\langle \left\{ \left( \frac{\overline{\Phi} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x)}{1 + \frac{k_3 C_P}{k_{10} C_F}} \right) - \left( 1 + \frac{\overline{\Phi} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x)}{k_1 C_{Fe^{3+}} C_P} \right)^{1/2} \times \right. \right. \\ \left. \left[ \left( 1 + \frac{\left( 1 + \frac{k_4 C_P}{k_8 C_{Fe^{3+}}} \right)}{\left( 1 + \frac{k_{10} C_F}{k_3 C_P} \right)} \right) \left( \frac{k_1 k_2 k_8}{k_9} \right)^{1/2} C_P C_{Fe^{3+}} + k_4 \left( \frac{k_1 k_2}{k_8 k_9} \right)^{1/2} C_P^2 \right] \right\} \right\rangle_{V_R} - \\ \frac{(V - V_R)}{V} \left\{ \left[ 1 + \frac{\left( 1 + \frac{k_4 C_P}{k_8 C_{Fe^{3+}}} \right)}{\left( 1 + \frac{k_{10} C_F}{k_3 C_P} \right)} \right] \left( \frac{k_1 k_2 k_8}{k_9} \right)^{1/2} C_P C_{Fe^{3+}} + k_4 \left( \frac{k_1 k_2}{k_8 k_9} \right)^{1/2} C_P^2 \right\} \end{aligned}$$

(IV.29)

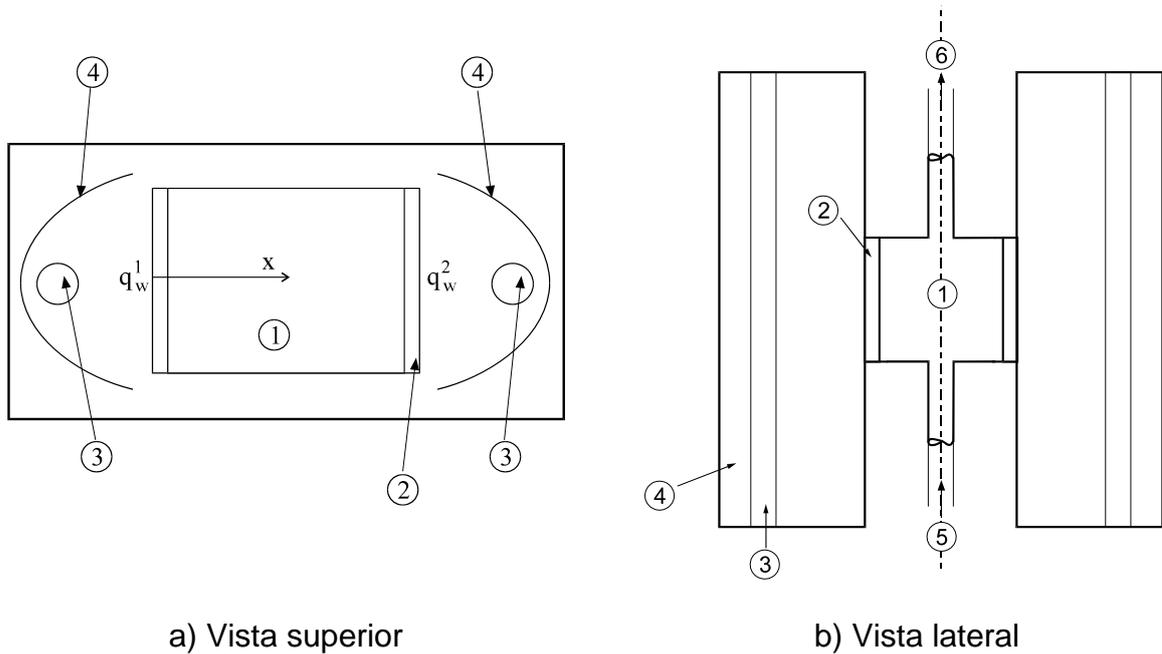
## IV.4 CAMPO DE RADIACIÓN

### IV.4.a Velocidad Volumétrica de Absorción de Fotones

La velocidad de reacción de fotorreducción del ion férrico es proporcional a la velocidad volumétrica local de absorción de fotones (LVRPA). Por

lo tanto, es necesario obtener la dependencia de esta variable con respecto a la posición dentro del fotorreactor y la concentración de la especie absorbente: el complejo  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ .

Para poder obtener la LVRPA, en primer lugar se debe definir la geometría del sistema reactor fotoquímico - fuente de radiación - reflector. El reactor fotoquímico que se utiliza para llevar a cabo la verificación experimental del modelo cinético es de caras planas paralelas, de sección transversal circular e irradiado en ambas caras por medio de dos lámparas tubulares colocadas en el foco axial de dos reflectores parabólicos. En la Figura IV.2 se esquematiza el sistema reactor fotoquímico - fuente de radiación - reflector.



- |                       |                          |
|-----------------------|--------------------------|
| 1 – Reactor           | 4 – Reflector parabólico |
| 2 – Ventana de cuarzo | 5 – Entrada al reactor   |
| 3 – Lámpara           | 6 – Salida del reactor   |

**Figura 2. Esquema del Sistema Reactor Fotoquímico - Fuente de Radiación - Reflector.**

Un modelo riguroso para el campo de radiación generado por una lámpara tubular UV y un reflector cilíndrico de sección transversal parabólica fue propuesto por Alfano et al. (1985), y posteriormente verificado experimentalmente (Alfano et al., 1986 a, b). En un sistema de coordenadas cilíndricas, dicho modelo contempla la variación del campo de radiación en forma radial, angular y axial; es decir:  $e_{\lambda}^a = e_{\lambda}^a(x, r, \beta, t)$ .

Los autores han encontrado que, para determinadas características ópticas y geométricas del reactor, la variación radial y angular del campo de radiación no es significativa frente a la variación axial. Entonces, la LVRPA puede ser aproximada por la siguiente expresión (modelo 1-D):

$$e_{\lambda}^a(x) = \kappa_{\lambda} q_{w,\lambda} \exp(-\kappa_{T,\lambda} x) \quad (\text{IV.30})$$

Para el caso de un reactor plano irradiado en ambas caras por medio de dos lámparas tubulares colocadas en el eje focal de dos reflectores parabólicos, se puede plantear una ecuación similar para el campo de radiación provocado por cada una de las lámparas. De acuerdo al esquema de la Figura IV.1, se tiene:

$$e_{\lambda}^a(x) = \kappa_{\lambda} q_{w,\lambda}^1 \exp(-\kappa_{T,\lambda} x) \quad (\text{IV.31})$$

$$e_{\lambda}^a(x) = \kappa_{\lambda} q_{w,\lambda}^2 \exp[-\kappa_{T,\lambda} (L - x)] \quad (\text{IV.32})$$

Considerando que las lámparas son iguales ( $q_{w,\lambda}^1 = q_{w,\lambda}^2 = q_{w,\lambda}$ , ver verificación experimental en la sección IV.4.3), la expresión de la LVRPA es la suma de ambos campos de radiación (ecuaciones IV.31 y IV.32):

$$e_{\lambda}^a(x) = \kappa_{\lambda} q_{w,\lambda} \left\{ \exp(-\kappa_{T,\lambda} x) + \exp[-\kappa_{T,\lambda} (L - x)] \right\} \quad (IV.33)$$

donde:

$$\kappa_{\lambda} = \alpha_{\text{Fe}^{3+},\lambda} C_{\text{Fe}^{3+}} \quad \kappa_{T,\lambda} = \sum_i \alpha_{i,\lambda} C_i$$

siendo  $\alpha_{\text{Fe}^{3+},\lambda}$  el coeficiente de absorptividad molar del complejo  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  en función de la longitud de onda,  $\alpha_{i,\lambda}$  el coeficiente de absorptividad molar de cada una de las especies del sistema reaccionante, y  $q_{w,\lambda}$  el flujo de radiación ultravioleta que llega a la cara interior de la pared del reactor.

El flujo de radiación espectral  $q_{w,\lambda}$  se puede expresar de la siguiente forma:

$$q_{w,\lambda} = q_w f_{\lambda} \quad (IV.34)$$

donde  $f_{\lambda}$  es el factor de distribución espectral de potencia de la lámpara y  $q_w$  es el flujo de radiación total que llega a la pared del fotorreactor.

En el sistema reaccionante que se estudia, es decir ácido fórmico – peróxido de hidrógeno – sales de hierro, la única especie que absorbe radiación en

el rango de longitudes de onda empleado es el complejo  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ . Por lo tanto, considerando las ecuaciones IV.33 y IV.34, la expresión de la LVRPA es:

$$e_{\lambda}^a(x) = \alpha_{\text{Fe}^{3+}, \lambda} C_{\text{Fe}^{3+}} f_{\lambda} q_w \left\{ \exp(-\alpha_{\text{Fe}^{3+}, \lambda} C_{\text{Fe}^{3+}} x) + \exp[-\alpha_{\text{Fe}^{3+}, \lambda} C_{\text{Fe}^{3+}} (L - x)] \right\} \quad (\text{IV.35})$$

#### IV.4.b Características del Sistema Reactor - Fuente de Radiación - Reflector

En la Tabla IV.2 se detallan las características y dimensiones del reactor fotoquímico, lámparas y reflector.

**Tabla IV.2. Características y Dimensiones del Reactor, Lámparas y Reflector**

<b>REACTOR</b>	<b>VALOR</b>	<b>UNIDADES</b>
Volumen de líquido total	3000 (1050)*	cm <sup>3</sup>
Volumen irradiado	69.94	cm <sup>3</sup>
Diámetro	4.40	cm
Longitud	4.60	cm
<b>LAMPARA PHILIPS TL/08</b>		
Potencia nominal	20	W
Potencia emitida entre 310-420 nm	2.39	W
Diámetro	3.7	cm
Longitud nominal	60	cm
<b>REFLECTOR</b>		
Constante característica de la parábola	2.75	cm
Distancia entre el vértice de la parábola y el reactor	6.0	cm
Longitud	50	cm

\* volumen correspondiente a las corridas experimentales de la sección IV.6.e

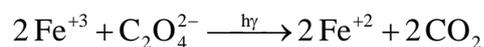
En la Tabla IV.3 se presenta el valor del factor de distribución espectral de potencia ( $f_\lambda$ ) de las lámparas, obtenido a partir de la información provista por el fabricante (Philips, 1977).

**Tabla IV.3. Factor de Distribución Espectral de Potencia**

<b>RANGO DE LONGITUDES DE ONDA (nm)</b>	<b>FACTOR DE DISTRIBUCIÓN DE POTENCIA (<math>f_\lambda</math>)</b>
310 – 320	0.01340
320 – 330	0.06530
330 – 340	0.13400
340 – 350	0.21770
350 – 360	0.21770
360 – 370	0.16750
370 – 380	0.11390
380 – 390	0.04195
390 – 400	0.01681
400 – 410	0.00838
410 – 420	0.00336

#### **IV.4.c Evaluación del Flujo de Radiación Ultravioleta en la Pared Interior del Reactor**

Para evaluar el flujo de radiación total ultravioleta en la pared interior del reactor se recurre a técnicas actinométricas. En este caso, se utiliza la fotorreducción del ferrioxalato de potasio en solución acuosa, cuya reacción global es la siguiente:



Partiendo de la ecuación IV.23, y teniendo en cuenta que la reacción ocurre solamente en el fotorreactor, se obtiene el balance de materia para el ion ferroso (especie i):

$$\frac{d\langle C_i \rangle}{dt} = \frac{V_R}{V} \langle R_i \rangle_{V_R} \quad (IV.36)$$

donde la velocidad de reacción promediada en el volumen del reactor se ha definido como:

$$\langle R_i \rangle_{V_R} = \frac{1}{V_R} \int_{V_R} R_\lambda(x) dV = \frac{1}{L} \int_0^L R_\lambda(x) dx \quad (IV.37)$$

donde L es la longitud del reactor.

Para este actinómetro, la velocidad de reacción es de primer orden respecto a la LVRPA y de orden cero respecto a la concentración de los reactivos.

Por lo tanto:

$$R_i(x) = \int_{\lambda} \Phi_{\lambda} e_{\lambda}^a(x) d\lambda \cong \sum_{\lambda} \Phi_{\lambda} e_{\lambda}^a(x) \quad (IV.38)$$

Reemplazando la ecuación IV.38 en la IV.37:

$$\langle R_i \rangle_{V_R} = \frac{1}{L} \int_0^L \left( \sum_{\lambda} \Phi_{\lambda} e_{\lambda}^a(x) \right) dx \quad (IV.39)$$

Teniendo en cuenta que el rendimiento cuántico es solo función de la longitud de onda, y reemplazando en la ecuación IV.36, se obtiene:

$$\frac{d\langle C_i \rangle}{dt} = \frac{V_R}{V} \frac{1}{L} \sum_{\lambda} \Phi_{\lambda} \int_0^L e_{\lambda}^a(x) dx \quad (\text{IV.40})$$

Considerando la expresión de la LVRPA (ecuación IV.33), la integración se puede escribir de la siguiente forma:

$$\int_0^L e_{\lambda}^a(x) dx = \kappa_{\lambda} q_{w,\lambda} \int_0^L \{\exp(-\kappa_{\lambda} x) + \exp[-\kappa_{\lambda} (L-x)]\} dx \quad (\text{IV.41})$$

Resolviendo matemáticamente la integración:

$$\int_0^L e_{\lambda}^a(x) dx = 2q_{w,\lambda} (1 - e^{-\kappa_{\lambda} L}) \quad (\text{IV.42})$$

Sabiendo que para este actinómetro el término  $e^{-\kappa_{\lambda} L}$  es despreciable frente a 1, y considerando el factor de distribución de potencia de la lámpara:

$$\int_0^L e_{\lambda}^a(x) dx = 2q_{w,\lambda} = 2f_{\lambda} q_w \quad (\text{IV.43})$$

Finalmente, el balance de materia del actinómetro se expresa:

$$\frac{d\langle C_i \rangle}{dt} = \frac{V_R}{V} \frac{1}{L} 2q_w \sum_{\lambda} \Phi_{\lambda} f_{\lambda} \quad (\text{IV.44})$$

Dentro del rango de operación empleado para este actinómetro, se ha verificado que la variación de la concentración del ion ferroso con respecto al tiempo es una constante. Denominando  $m$  a dicha constante, resulta:

$$m = \frac{V_R}{V} \frac{1}{L} 2q_w \sum_{\lambda} \Phi_{\lambda} f_{\lambda} \quad (\text{IV.45})$$

Despejando  $q_w$ :

$$q_w = \frac{m V L}{2 V_R \sum_{\lambda} \Phi_{\lambda} f_{\lambda}} \quad (\text{IV.46})$$

En la Tabla IV.4 se presenta el rendimiento cuántico promediado en un determinado intervalo de longitudes de onda de la fotorreducción del ferrioxalato de potasio (Murov, 1993).

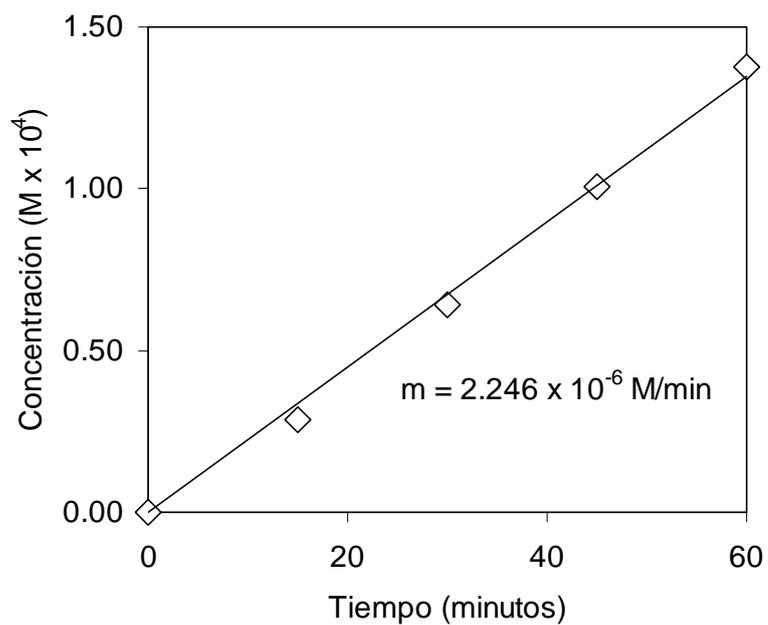
La variación de la concentración del ion ferroso con respecto al tiempo ( $m$ ) se determina experimentalmente utilizando el dispositivo experimental que se describe en el punto IV.7.1. Para ello, se han realizado corridas experimentales de 60 minutos de duración, en las cuales se han extraído muestras de la solución reaccionante cada 15 minutos. En cada muestra se determinó la concentración del ion ferroso por medio de un método espectrofotométrico, basado en la medición de la absorbancia del complejo ion ferroso – fenantrolina a 510 nm.

**Tabla IV.4. Rendimiento Cuántico de la Fotorreducción del  
Ferrioxalato de Potasio**

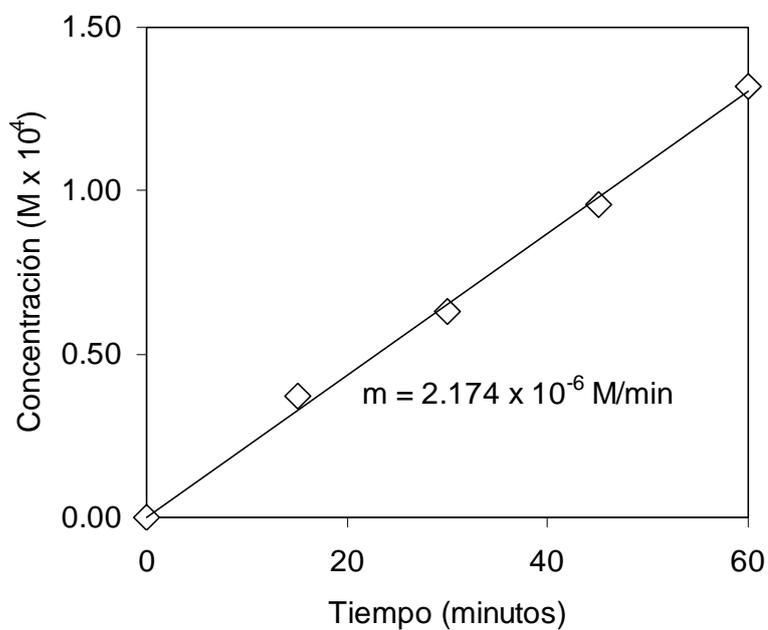
<b>RANGO DE LONGITUDES DE ONDA (nm)</b>	<b>RENDIMIENTO CUÁNTICO PROMEDIO (mol/eins)</b>
310 – 320	1.240
320 – 330	1.235
330 – 340	1.225
340 – 350	1.215
350 – 360	1.205
360 – 370	1.195
370 – 380	1.180
380 – 390	1.165
390 – 400	1.155
400 – 410	1.140
410 – 420	1.120

En la Figura IV.3 y IV.4 se muestran dos corridas experimentales llevadas a cabo con ambas lámparas encendidas. De las gráficas concentración de ion ferroso en función del tiempo se obtiene la constante (m).

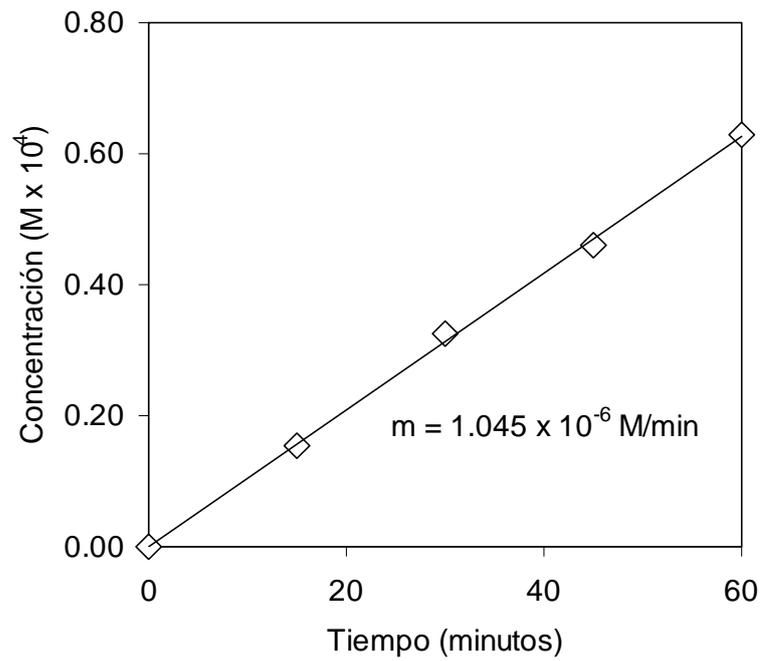
En la Figura IV.5 se muestra una corrida llevada a cabo con la lámpara 1 encendida solamente, mientras en la Figura IV.6 se presenta una corrida con la lámpara 2 encendida. De ambas gráficas se obtiene prácticamente la misma pendiente, con lo cual se puede concluir que las lámparas, en las condiciones de trabajo, poseen igual potencia emitida.



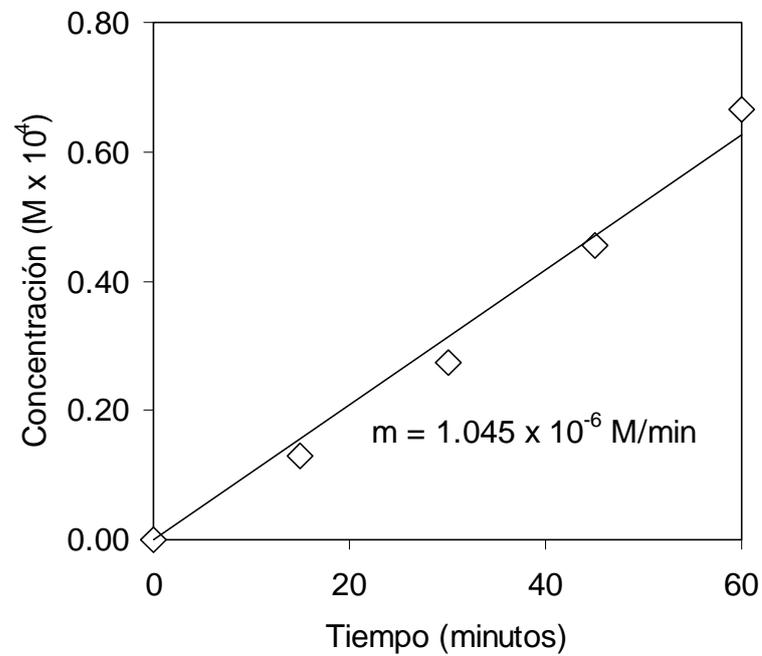
**Figura IV.3. Concentración de Ion Ferroso en función del Tiempo de la Corrida 1.**



**Figura IV.4. Concentración de Ion Ferroso en función del Tiempo de la Corrida 2.**



**Figura IV.5. Concentración de Ion Ferroso en Función del Tiempo de la Lámpara 1**



**Figura IV.6. Concentración de Ion Ferroso en función del Tiempo de la Lámpara 2**

De las corridas experimentales correspondientes a las Figuras IV.3 y IV.4, se determina una pendiente promedio:

$$m = 2.21 \times 10^{-6} \text{ mol/L min.}$$

Luego, con la ecuación IV.46 se determina el flujo total de radiación que llega a la pared interior del fotorreactor, considerando:

$$V \text{ (volumen del sistema)} = 3000 \text{ cm}^3$$

$$V_R \text{ (volumen del reactor)} = 69.94 \text{ cm}^3$$

$$L \text{ (longitud axial del reactor)} = 4.60 \text{ cm}$$

$$\sum_{\lambda} \Phi_{\lambda} f_{\lambda} = 1.2044 \text{ mol/eins}$$

Finalmente:

$$q_w = 3.017 \times 10^{-9} \text{ eins / cm}^2 \text{ s}$$

## IV.5 RESOLUCIÓN NUMÉRICA

El sistema de dos ecuaciones diferenciales ordinarias planteado (ecuaciones IV.27 y IV.29, con la expresión para la LVRPA dada por la ecuación IV.35) se resuelve empleando el método numérico de Runge-Kutta. El programa computacional desarrollado proporciona las concentraciones de ácido fórmico y peróxido de hidrógeno en función del tiempo, en el sistema.

Los parámetros necesarios para el programa computacional desarrollado son: los valores de las constantes de reacción involucradas en el modelo cinético que se obtuvieron de la bibliografía (Tabla IV.1), el rendimiento cuántico primario promedio de la fotorreducción del ion férrico en el rango de longitudes de onda que se obtiene a través de una estimación paramétrica utilizando los resultados experimentales ( $\bar{\Phi}$ ), el flujo de radiación ultravioleta que llega a la pared del reactor que se ha determinado por técnicas actinométricas ( $q_w$ ), la absorptividad molar del complejo  $\text{Fe(OH)}^{2+}$  en función de la longitud de onda ( $\alpha_{\text{Fe}^{3+},\lambda}$ ), el volumen total del sistema ( $V$ ), el volumen ( $V_R$ ) y la longitud axial ( $L$ ) del fotorreactor. En la Tabla IV.5 se presenta la absorptividad molar del complejo  $\text{Fe(OH)}^{2+}$  en función de la longitud de onda (Faust y Hoigné, 1990).

**Tabla IV.5. Valor de la Absorptividad Molar del  $\text{Fe(OH)}^{2+}$**

<b>LONGITUD DE ONDA (nm)</b>	<b>VALOR (<math>\text{m}^2 \text{mol}^{-1}</math>)</b>
300	467.4
310	425.9
320	353.4
330	270.5
340	192.3
350	128.9
360	81.7
370	48.4
380	27.6
390	15.0
400	8.1
410	4.6
420	2.3

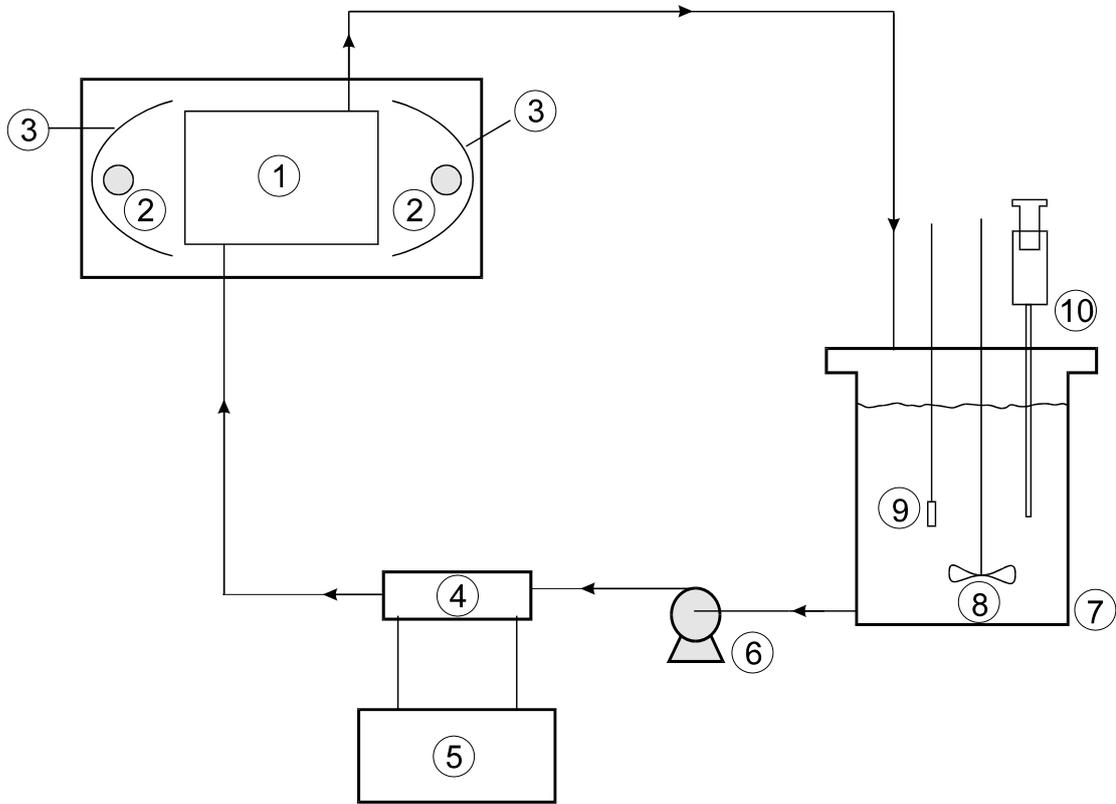
## IV.6 ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL MODELO CINÉTICO DESARROLLADO

De acuerdo al mecanismo de reacción se ha obtenido que la velocidad de degradación del ácido fórmico por medio de la reacción de foto-Fenton, depende de las constantes cinéticas involucradas y del campo de radiación. Por lo tanto, en primer lugar se corrobora en forma experimental el modelo cinético desarrollado sin el empleo de radiación UV, es decir, la degradación del ácido fórmico por medio de la reacción de Fenton (mezcla de sales de hierro y peróxido de hidrógeno). Luego, se realizan experiencias incorporando la radiación UV, con el objetivo de estimar el rendimiento cuántico primario promedio de la fotorreducción del ion férrico, parámetro necesario para poder modelar la degradación del ácido fórmico por medio de la reacción de foto-Fenton.

### IV.6.a Dispositivo Experimental

Para realizar el estudio experimental se ha utilizado un dispositivo que opera en forma discontinua y que consta básicamente de un tanque con recirculación, un agitador mecánico y termómetro, una bomba centrífuga, un sistema de refrigeración para mantener constante la temperatura del sistema (refrigerante y criotermostato), y el reactor químico. El reactor es de caras planas paralelas, de sección transversal circular e irradiado en ambas caras por medio de lámparas tubulares colocadas en el eje focal de dos reflectores parabólicos construidos con láminas de aluminio con tratamiento Alzac. El reactor fue construido en vidrio Pyrex y las ventanas irradiadas en cuarzo Suprasil. Dichas ventanas están provistas de

tapas obturadoras de la radiación. En la Figura IV.7 se muestra un esquema simplificado del dispositivo experimental.



- 1 – Fotorreactor
- 2 – Lámpara
- 3 – Reflector
- 4 – Refrigerantes
- 5 – Criotermostato

- 6 – Bomba de impulsión
- 7 – Tanque agitado
- 8 – Agitador
- 9 – Termómetro
- 10 – Toma de muestra

**Figura IV.7. Dispositivo Experimental**

#### IV.6.b Sustancias Químicas

En la Tabla IV.6 se detallan las sustancias químicas principales utilizadas en las experiencias realizadas, especificando marca comercial y grado de pureza.

**Tabla IV.6. Marca y Grado de Pureza de las Sustancias Químicas**

<b>SUSTANCIA</b>	<b>MARCA</b>	<b>GRADO DE PUREZA</b>
Ácido Fórmico	Merck	ACS
Peróxido de Hidrógeno (30 % en peso)	Carlo Erba	ACS
Sulfato Férrico	Carlo Erba	RPE
Ácido Sulfúrico (96 % en peso)	Carlo Erba	ACS
Sulfito de Sodio	Anedra	99%
Bifluoruro de Amonio	Anedra	99%

#### **IV.6.c Verificación Experimental del Modelo Cinético para la Degradación del Ácido Fórmico por medio de la Reacción de Fenton.**

Se ha programado una serie de corridas experimentales modificando la concentración inicial del contaminante y del peróxido de hidrógeno.

##### **IV.6.c.1 Procedimiento Experimental**

El procedimiento para realizar las experiencias comienza con la mezcla de las soluciones de sulfato férrico y peróxido de hidrógeno. Luego se ajusta el pH a un valor de aproximadamente 3.0 con ácido sulfúrico concentrado. Se carga el dispositivo experimental con esta solución preparada y por último se agrega el contaminante orgánico. El volumen del sistema reaccionante es de 3000 cm<sup>3</sup>.

Cada corrida experimental tiene una duración de 120 minutos. Durante este período se extraen, cada 30 minutos, muestras de la solución reaccionante. En cada muestra se analiza la concentración de ácido fórmico, de peróxido de hidrógeno e ion ferroso, por lo tanto es necesario dividir cada muestra en tres porciones.

Para obtener la concentración de ácido fórmico en función del tiempo, se toma una porción de la muestra y se agrega sulfito de sodio con el objetivo de “congelar” la reacción. El sulfito de sodio elimina uno de los reactivos (peróxido de hidrógeno). Luego se analiza el contenido de carbono orgánico total (TOC) en el equipo TC-5000A, SHIMADZU, y a partir de este valor se obtiene la concentración del ácido fórmico.

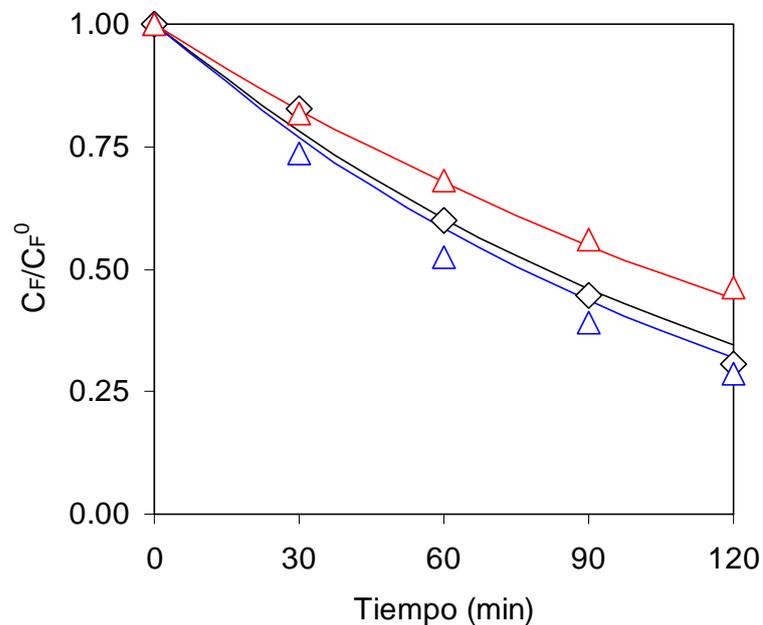
La concentración de peróxido de hidrógeno se analiza por medio del método iodimétrico modificado (Frew et al., 1983), por lo que es necesario eliminar el ion férrico, ya que interfiere en la medición de la absorbancia. Para ello se trata la porción de la muestra correspondiente con bifluoruro de amonio, que forma un complejo con el ion férrico. La concentración de ion ferroso se obtiene por medio del método espectrofotométrico, basado en la medición de la absorbancia del complejo ion férrico – fenantrolina a 510 nm.

#### **IV.6.c.2 Comparación entre los Resultados Teóricos y Experimentales**

Para estudiar la influencia de la variación inicial de la concentración de peróxido de hidrógeno sobre la velocidad de degradación del contaminante, se

llevaron a cabo tres corridas experimentales en las cuales se ha mantenido aproximadamente constante la concentración inicial de ácido fórmico ( $C_F^0 = 2.0 \times 10^{-3}$  M) y la concentración de ion férrico ( $C_{Fe^{3+}} = 1.0 \times 10^{-3}$  M).

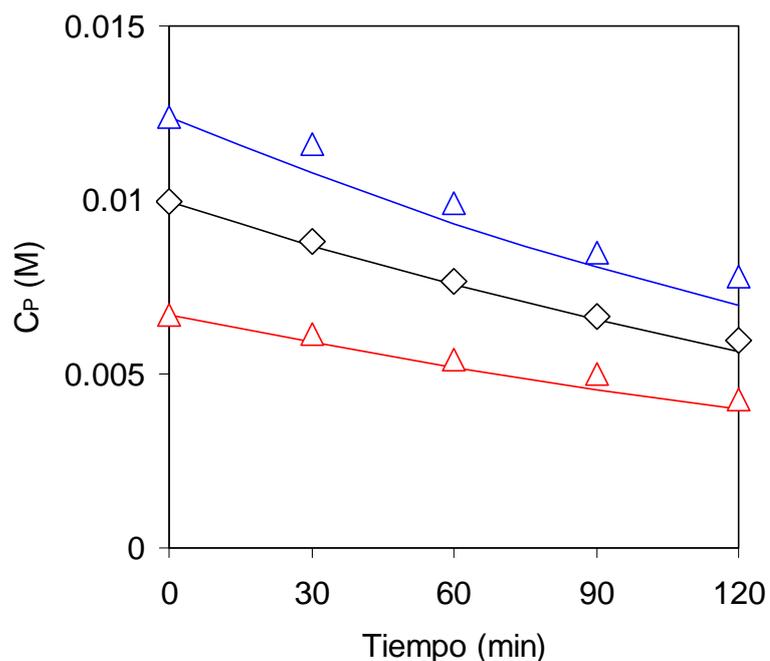
En la Figura IV.8 se representa la concentración de ácido fórmico relativa a la concentración inicial, en función del tiempo. Las líneas corresponden a las predicciones del modelo teórico, mientras que los símbolos representan los valores obtenidos experimentalmente. Se observa que al aumentar la concentración de peróxido de hidrógeno, la degradación del contaminante es mayor, o sea que se incrementa la conversión de ácido fórmico. Las predicciones del modelo presentan un error máximo del 12 % respecto a los valores experimentales.



**Figura IV.8. Concentración de Ácido Fórmico relativa a la Concentración Inicial en función del Tiempo.**

(—,  $\Delta$ )  $C_p^0 = 6.70 \times 10^{-3}$  M, (—,  $\diamond$ )  $C_p^0 = 9.94 \times 10^{-3}$  M, (—,  $\Delta$ )  $C_p^0 = 1.23 \times 10^{-2}$  M.

En la Figura IV.9 se representa la concentración de peróxido de hidrógeno correspondiente a las corridas experimentales de la Figura IV.8. Se observa también un buen acuerdo entre los resultados teóricos y experimentales, con un error máximo del 9 %.

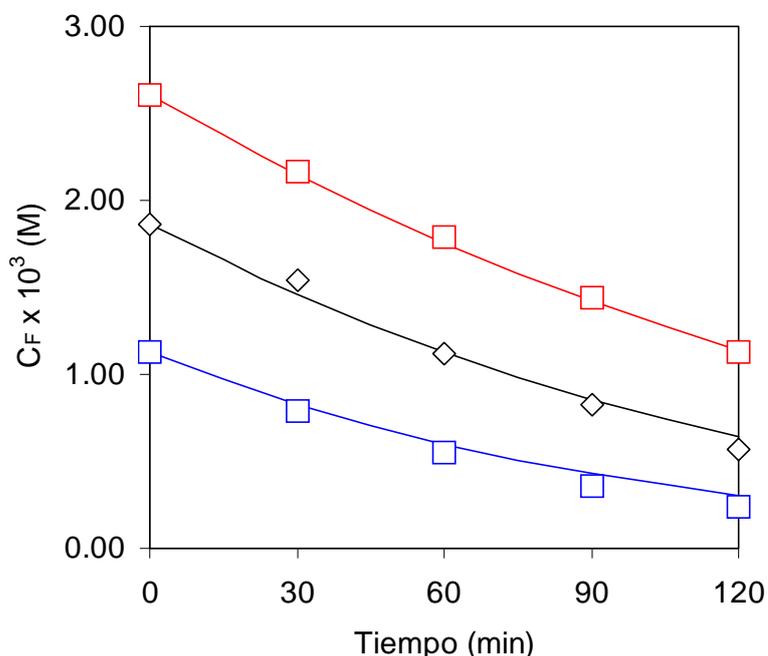


**Figura IV.9. Concentración de Peróxido de Hidrógeno en función del Tiempo.**

Finalmente, para estudiar la influencia de la variación inicial de la concentración del contaminante sobre la velocidad de degradación, se llevaron a cabo tres corridas experimentales, en las cuales se ha mantenido aproximadamente constante la concentración inicial de peróxido de hidrógeno ( $C_p^0 = 1.0 \times 10^{-2}$  M) y la concentración de ion férrico ( $C_{Fe^{3+}} = 1.0 \times 10^{-3}$  M).

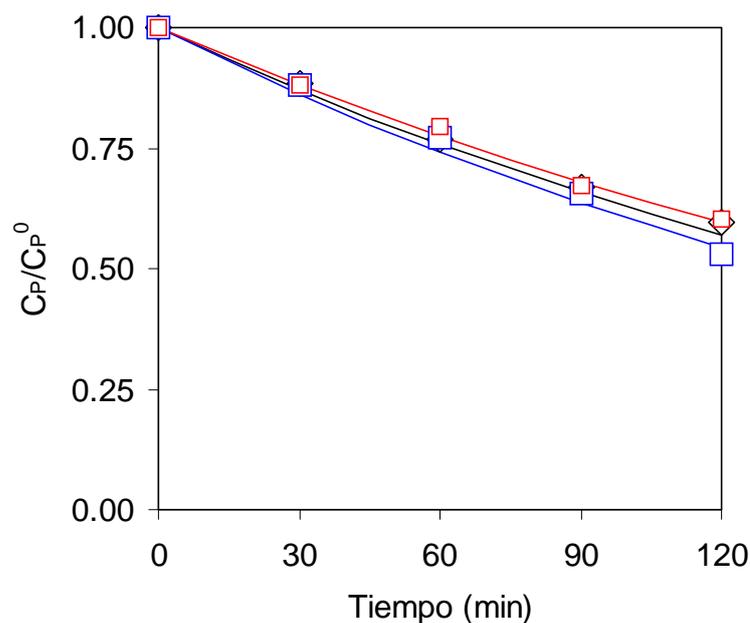
En la Figura IV.10 se representa la concentración de ácido fórmico en función del tiempo. Las líneas corresponden a las predicciones del modelo teórico

desarrollado, mientras que los símbolos representan los valores obtenidos experimentalmente. Se observa que a medida que aumenta la concentración inicial del ácido fórmico, las curvas correspondientes presentan una mayor pendiente a  $t = 0$ , es decir que se incrementa la velocidad inicial de degradación del contaminante.



**Figura IV.10. Concentración de Ácido Fórmico en función del Tiempo, manteniendo constante la Concentración Inicial de Peróxido de Hidrógeno ( $C_p^0 = 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ ).**

En la Figura IV.11 se representa la concentración de peróxido de hidrógeno relativo a la concentración inicial, correspondiente a las corridas experimentales de la Figura IV.10. También en este estudio se observa una buena concordancia entre los resultados del modelo y los experimentales, siendo el error máximo del 6 %.



**Figura IV.11. Concentración de Peróxido de Hidrógeno relativa a la Concentración Inicial en función del Tiempo.**

(—, □)  $C_F^0 = 2.61 \times 10^{-3} \text{ M}$ , (—, ◇)  $C_F^0 = 1.93 \times 10^{-3} \text{ M}$ , (—, □)  $C_F^0 = 1.13 \times 10^{-3} \text{ M}$ .

Como se ha mencionado, en cada muestra de las corridas experimentales se ha analizado la concentración de ion ferroso, corroborándose que permanece constante durante el tiempo de reacción. Además, para una concentración de ion férrico de  $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ , la concentración de ion ferroso está en el orden de  $1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ , por lo tanto se cumple que  $C_{\text{Fe}^{3+}} / C_{\text{Fe}^{2+}} \geq 100$ . Es decir que la hipótesis realizada en el tratamiento teórico donde se había supuesto que la concentración de ion férrico es prácticamente constante durante el tiempo de reacción, es correcta (Sun y Pignatello, 1993; De Laat y Gallard, 1999).

#### **IV.6.d Estimación del Rendimiento Cuántico Promedio**

Con el objetivo de realizar una estimación paramétrica del rendimiento cuántico promedio de la fotorreducción del ion férrico, reacción que interviene en la degradación del ácido fórmico por medio de la reacción de foto-Fenton, se ha programado una serie de corridas experimentales modificando la concentración inicial del contaminante y del peróxido de hidrógeno.

##### **IV.6.d.1 Procedimiento Experimental**

El procedimiento para realizar las experiencias comienza con la mezcla de las soluciones de sulfato férrico y peróxido de hidrógeno. Luego se ajusta el pH a un valor de aproximadamente 3.0 con ácido sulfúrico concentrado. Se carga el dispositivo experimental con esta solución, se agrega el contaminante orgánico y luego de extraer la primer muestra, se retiran las tapas obturadoras de la radiación.

Las lámparas se encienden aproximadamente 2 horas antes de realizar la experiencia, para lograr su estabilización. El volumen del sistema reaccionante es de 3000 cm<sup>3</sup>. Luego el procedimiento experimental es igual al descrito en la sección IV.6.c.1.

##### **IV.6.d.2 Rendimiento Cuántico Promedio**

Con los valores experimentales de la concentración de ácido fórmico y peróxido de hidrógeno, obtenidos en las cinco corridas experimentales, se ha realizado una estimación paramétrica del rendimiento cuántico promedio de la

fotorreducción del ion férrico. Para ello se ha determinado el mínimo valor de una función objetivo, definida de la siguiente forma:

$$\varphi = \sum_{i=1}^N \left[ (C_{F,i}^P - C_{F,i}^E)^2 + (C_{P,i}^P - C_{P,i}^E)^2 \right] \quad (IV.47)$$

donde  $i$  es una muestra genérica,  $N$  es el número total de muestras,  $C_{F,i}^P$  es la concentración del ácido fórmico teórica obtenida con el modelo desarrollado correspondiente a la muestra  $i$ ,  $C_{F,i}^E$  es la concentración del ácido fórmico experimental de la muestra  $i$ ,  $C_{P,i}^P$  es la concentración del peróxido de hidrógeno teórica obtenida con el modelo desarrollado correspondiente a la muestra  $i$  y  $C_{P,i}^E$  es la concentración del peróxido de hidrógeno experimental de la muestra  $i$ .

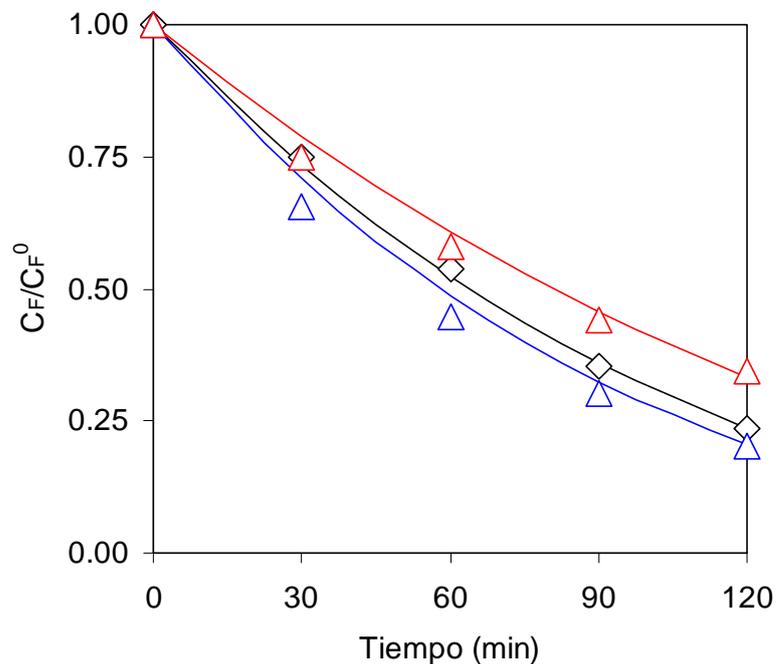
El mejor valor que ajusta los datos experimentales es el siguiente:

$$\bar{\Phi} = 0.83 \text{ mol/eins}$$

Notar que en la literatura se han reportado valores de rendimiento cuántico para diferentes complejos que forma el ion férrico con aniones carboxílicos. Por ejemplo, con el oxalato tiene un valor de 1.23 mol/eins a 340 nm y 1.21 mol/eins a 360 nm (Hatchard y Parker, 1956), con el terbutanol tiene un valor de 0.186 mol/eins a 350 nm (Langford y Carey, 1975) y para el 2-propanol de 0.98 mol/eins a 308 nm (Hislop y Bolton, 1999).

#### IV.6.d.3 Comparación entre los Resultados Teóricos y Experimentales

Se llevaron a cabo tres corridas experimentales en las cuales se ha mantenido aproximadamente constante la concentración inicial de ácido fórmico ( $C_F^0 = 2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) y la concentración de ion férrico ( $C_{\text{Fe}^{3+}} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ).



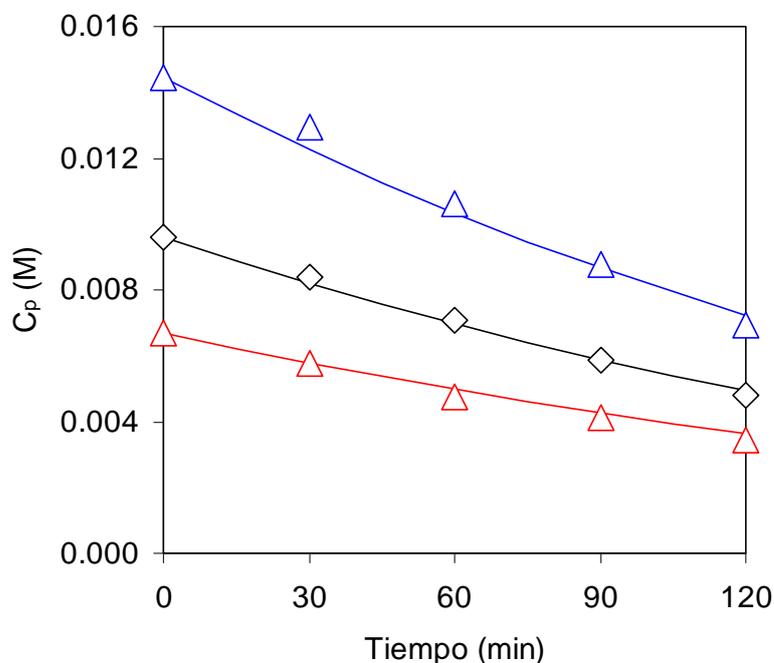
**Figura IV.12. Concentración de Ácido Fórmico relativa a la Concentración Inicial en función del Tiempo.**

(—,  $\Delta$ )  $C_p^0 = 6.69 \times 10^{-3} \text{ M}$ , (—,  $\diamond$ )  $C_p^0 = 9.59 \times 10^{-3} \text{ M}$ , (—,  $\Delta$ )  $C_p^0 = 1.44 \times 10^{-2} \text{ M}$ .

En la Figura IV.12 se representa la concentración de ácido fórmico en función del tiempo. Las líneas corresponden a las predicciones del modelo teórico desarrollado, mientras que los símbolos representan los valores obtenidos experimentalmente. Se observa que a medida que aumenta la concentración de peróxido de hidrógeno, se incrementa la velocidad de degradación y la conversión

del ácido fórmico. Se ha obtenido un error máximo del 9 % entre los resultados teóricos y experimentales.

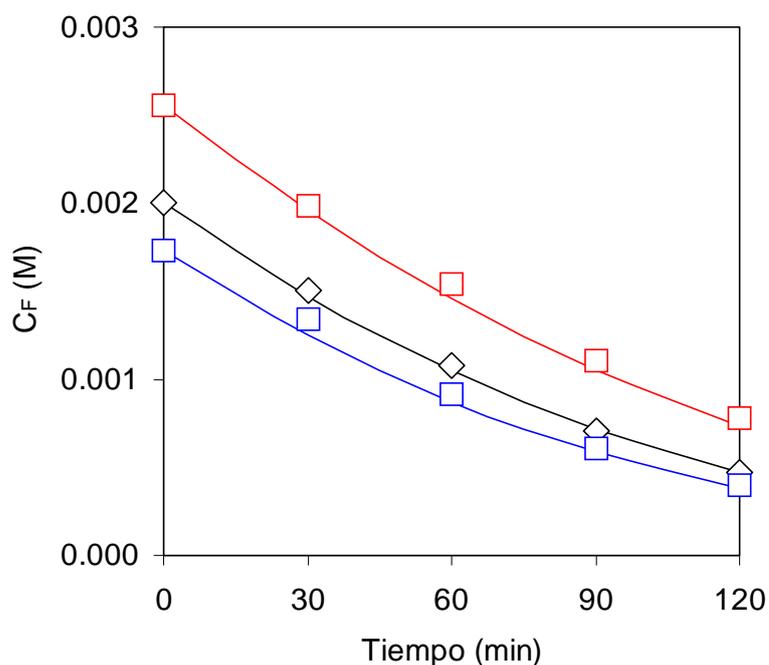
En la Figura IV.13 se representa la concentración de peróxido de hidrógeno correspondiente a las corridas experimentales de la Figura IV.12. Se observa también un buen acuerdo entre los resultados teóricos y experimentales, con un error máximo del 6 %.



**Figura IV.13. Concentración de Peróxido de Hidrógeno en función del Tiempo.**

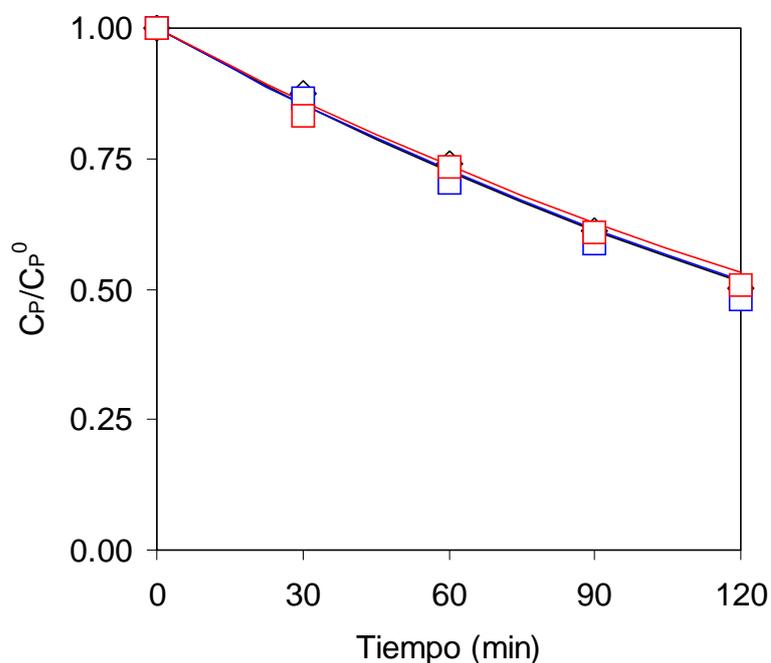
Finalmente, para estudiar la influencia de la variación inicial de la concentración del contaminante sobre la velocidad de degradación, se llevaron a cabo tres corridas experimentales, en las cuales se ha mantenido aproximadamente constante la concentración inicial de peróxido de hidrógeno ( $C_p^0 = 1.0 \times 10^{-2}$  M) y la concentración de ion férrico ( $C_{Fe^{3+}} = 1.0 \times 10^{-3}$  M).

En la Figura IV.14 se representa la concentración de ácido fórmico en función del tiempo. Las líneas corresponden a las predicciones del modelo teórico desarrollado, mientras que los símbolos representan los valores obtenidos experimentalmente. Se observa que a medida que aumenta la concentración inicial del ácido fórmico, las curvas correspondientes presentan una mayor pendiente a  $t = 0$ , es decir que se incrementa la velocidad inicial de degradación del contaminante. Sin embargo, la conversión obtenida disminuye a medida que aumenta la concentración inicial del ácido fórmico. Se ha obtenido un error máximo del 7 % entre los resultados teóricos y experimentales.



**Figura IV.14. Concentración de Ácido Fórmico en función del Tiempo, manteniendo constante la Concentración Inicial de Peróxido de Hidrógeno ( $C_p^0 = 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ ).**

En la Figura IV.15 se representa la concentración de peróxido de hidrógeno relativa a la concentración inicial, correspondiente a las corridas experimentales de la Figura IV.14. También en este estudio se observa una buena concordancia entre los resultados del modelo y los experimentales, siendo el error máximo del 8 %.



**Figura IV.15. Concentración de Peróxido de Hidrógeno relativa a la Concentración Inicial en función del Tiempo.**

(—, □)  $C_F^0 = 1.73 \times 10^{-3} M$ , (—, ◇)  $C_F^0 = 2.01 \times 10^{-3} M$ , (—, □)  $C_F^0 = 2.56 \times 10^{-3} M$ .

También en estos experimentos se ha analizado la concentración de ion ferroso en cada muestra, verificándose que es prácticamente constante durante el tiempo de reacción. Además, para una concentración de ion férrico de  $1.0 \times 10^{-3}$

M, la concentración de ion ferroso se mantiene en el orden de  $1.0 \times 10^{-5}$  M. Por lo tanto  $C_{\text{Fe}^{3+}} / C_{\text{Fe}^{2+}} \geq 100$ .

#### IV.6.e Comparación entre la Degradación del Ácido Fórmico por medio de la Reacción de Fenton y de foto-Fenton

Se ha estudiado el aumento de la conversión que se produce entre la utilización de la reacción de Fenton y foto-Fenton para producir la degradación del ácido fórmico, en forma teórica a través del programa computacional desarrollado, y experimentalmente, realizando corridas en el dispositivo presentado. Se han llevado a cabo dos corridas experimentales con cada reacción, a diferentes relaciones  $C_p^0 / C_F^0$  y a una concentración inicial de ácido fórmico de  $2.0 \times 10^{-3}$  M, con un volumen total de reacción de  $1050 \text{ cm}^3$ . En la Tabla IV.7 se compara la conversión del contaminante a los 60 minutos de reacción, para el caso de las reacciones de Fenton y foto-Fenton.

**Tabla IV.7. Aumento Porcentual de la Conversión.**

ORIGEN DE LOS VALORES	RELACIÓN $C_p^0 / C_F^0$	CONVERSIÓN (%)		AUMENTO PORCENTUAL
		FENTON	FOTO-FENTON	
Experimental	3.1	31.2	49.2	57.8
Teórico	3.1	30.5	49.8	63.3
Experimental	6.7	43.1	65.2	51.3
Teórico	6.7	43.0	63.5	47.7

Se observa que, bajo las condiciones de operación empleadas, el uso de la reacción de foto-Fenton logra aumentar la degradación del contaminante hasta un 63 % respecto de la reacción de Fenton. Este aumento es mayor a menores valores de la relación  $C_p^0/C_F^0$ . Se debe notar que la relación entre el volumen irradiado (reacción de foto-Fenton) y el volumen de líquido total (reacción de Fenton) es de 0.067.

#### **IV.7 ESTUDIO PARAMÉTRICO DEL MODELO CINÉTICO DESARROLLADO**

Se realiza un estudio paramétrico del modelo cinético desarrollado para analizar la influencia de la concentración de los reactivos sobre la conversión del ácido fórmico. Para ello, se adopta un volumen del sistema de 1000 cm<sup>3</sup> y un tiempo de reacción de 60 minutos.

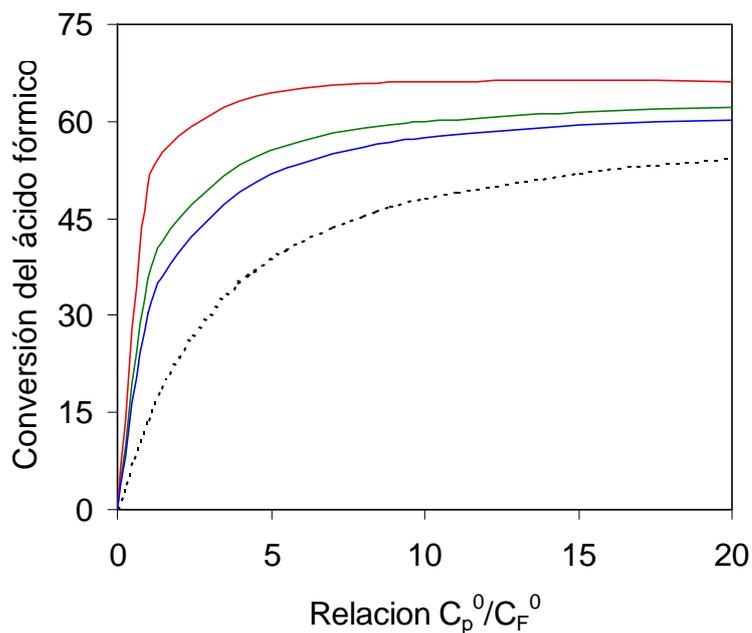
En primer lugar, se estudia la variación de la conversión con respecto a la relación concentración de peróxido de hidrógeno y ácido fórmico ( $C_p^0/C_F^0$ ), a distintas concentraciones iniciales del contaminante, manteniendo constante la concentración de ion férrico ( $C_{Fe^{3+}} = 1.0 \times 10^{-3}$  M). En la Tabla IV.8 se presentan los valores de conversión para diferentes concentraciones iniciales del contaminante para el caso de la reacción llevada a cabo sin radiación (reacción de Fenton). Se observa que a medida que aumenta la relación  $C_p^0/C_F^0$  se produce un incremento en la conversión, pero la influencia de la concentración inicial del contaminante no es significativa.

**Tabla IV.8. Conversión del Ácido Fórmico en función de la Relación  $C_P^0 / C_F^0$**

RELACIÓN $C_P^0 / C_F^0$	CONVERSIÓN PORCENTUAL DEL ÁCIDO FÓRMICO		
	$C_F^0 = 50$ ppm	$C_F^0 = 100$ ppm	$C_F^0 = 150$ ppm
0	0.00	0.00	0.00
1	13.80	13.80	13.81
2	23.32	23.32	23.33
4	34.91	34.93	34.94
6	41.39	41.42	41.44
8	45.40	45.41	45.47
10	48.11	48.15	48.19
15	52.07	52.14	52.20
20	54.20	54.30	54.39

En la Figura IV.16 se presentan resultados de conversión del ácido fórmico en función de la relación  $C_P^0 / C_F^0$ , para distintas concentraciones iniciales de ácido fórmico, para el caso de la reacción llevada a cabo con radiación UV (reacción de foto-Fenton). Además se incluye como referencia la curva para el caso de la reacción de Fenton para una concentración inicial de ácido fórmico de 100 ppm.

Se observa que en el caso de la degradación por medio de la reacción de foto-Fenton, la influencia de la variación de la concentración inicial del contaminante es significativa; la conversión disminuye a medida que ésta se incrementa. A valores altos de la relación  $C_P^0 / C_F^0$  las curvas tienden a una asíntota; este efecto es más pronunciado a menores concentraciones del contaminante. Además, la diferencia de conversión entre las curvas de foto-Fenton y Fenton, es menor a medida que aumenta la relación  $C_P^0 / C_F^0$ .



**Figura IV.16. Conversión Porcentual del Ácido Fórmico en función de la Relación  $C_p^0/C_F^0$ , manteniendo constante la Concentración de Ion Férrico ( $C_{Fe^{3+}} = 1.0 \times 10^{-3} M$ ).**

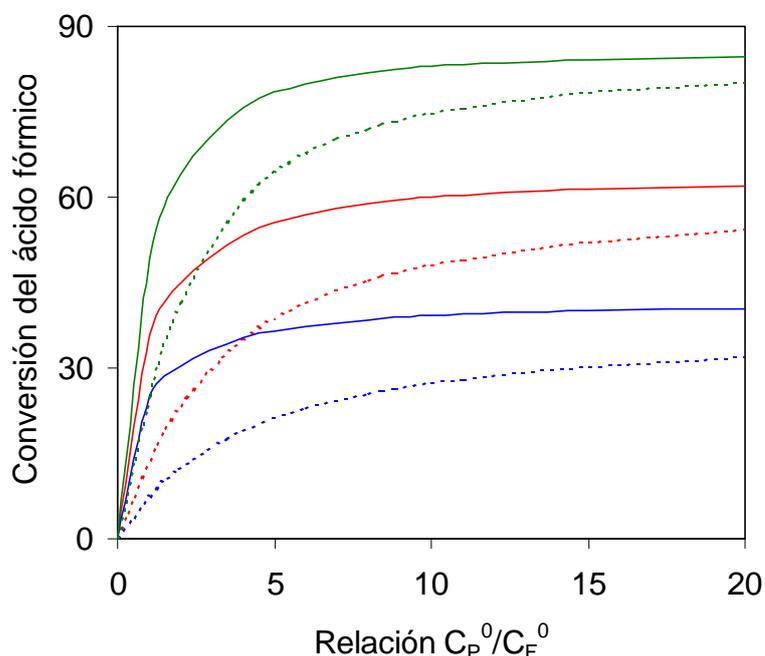
**Línea de trazos: Reacción de Fenton, Línea continua: Reacción de foto-Fenton.**

**(—)  $C_F^0 = 50$  ppm, (—)  $C_F^0 = 100$  ppm, (—)  $C_F^0 = 150$  ppm**

La utilidad práctica de este estudio, es que permite determinar las condiciones óptimas de operación (relación  $C_p^0/C_F^0$ ) para el caso de la degradación de un contaminante orgánico en medio acuoso. De esta manera, se puede tener una estimación del grado de destrucción del compuesto orgánico en un período de reacción de una hora, para las condiciones de operación adoptadas.

Finalmente, se estudia la variación de la conversión del contaminante en función de la relación  $C_p^0/C_F^0$  para distintas concentraciones del ion férrico. En la Figura IV.17 se presentan curvas de conversión en función de la relación  $C_p^0/C_F^0$

para distintas concentraciones del ion férrico, manteniendo constante la concentración inicial del ácido fórmico, para el caso de la reacción llevada a cabo con radiación (foto-Fenton) y sin radiación (Fenton). Se observa que a medida que aumenta la concentración de ion férrico se incrementa la conversión alcanzada por la reacción en ambos casos, pero la diferencia de conversión entre la reacción de Fenton y foto-Fenton disminuye.



**Figura IV.17. Conversión Porcentual del Ácido Fórmico en función de la Relación  $C_P^0/C_F^0$ , manteniendo constante la Concentración Inicial del Ácido Fórmico (100 ppm).**

**Línea de trazos: Reacción de Fenton, Línea continua: Reacción de foto-Fenton**  
**(—)  $C_{Fe^{3+}} = 0.5 \times 10^{-3} M$ , (—)  $C_{Fe^{3+}} = 1.0 \times 10^{-3} M$ , (—)  $C_{Fe^{3+}} = 2.0 \times 10^{-3} M$ .**

En este caso la utilidad práctica de esta gráfica, es que permite optimizar el agregado del ion férrico, de acuerdo al grado de destrucción del compuesto orgánico que se quiere lograr.

## IV.8 CONCLUSIONES

Se ha presentado y verificado experimentalmente un modelo cinético para la degradación de un contaminante orgánico, utilizando la reacción de foto-Fenton (agua oxigenada, sales de hierro y radiación ultravioleta). En relación con dicho modelo y experimentos, se pueden obtener las siguientes conclusiones:

- En las expresiones de velocidad de reacción de los reactivos, se pueden distinguir claramente dos términos diferentes: térmico y fotoquímico (función de la velocidad volumétrica de absorción de fotones).
- Al estudiar la influencia de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno sobre la velocidad de degradación del contaminante, manteniendo constante la concentración del ion férrico y del compuesto orgánico, se observa que a medida que aumenta la concentración de peróxido de hidrógeno se incrementa la velocidad de degradación y la conversión del contaminante.
- Un análisis de la influencia de la variación inicial de la concentración del contaminante sobre la velocidad de degradación del mismo, manteniendo constante la concentración del ion férrico y peróxido de hidrógeno, muestra que a medida que aumenta la concentración inicial del compuesto orgánico se incrementa la velocidad de degradación y disminuye la conversión obtenida.
- En las condiciones de operación utilizadas para este trabajo, el método de descontaminación propuesto permite alcanzar conversiones del ácido fórmico de hasta un 80%.

- Se ha realizado una estimación paramétrica del rendimiento cuántico de la fotorreducción del ion férrico, obteniéndose un valor de 0.83 mol/eins. Utilizando dicho valor en el modelo computacional desarrollado, se logra un buen acuerdo entre los valores teóricos y los resultados experimentales, con un error relativo máximo del 9 %.
- En las condiciones de operación de este trabajo, se ha logrado aumentar en más del 60% la degradación del contaminante, asistiendo al sistema Fenton con radiación UV.

## **CAPÍTULO V**

### ***DEGRADACIÓN DEL ÁCIDO FÓRMICO POR MEDIO DE LA REACCIÓN DE FOTO-FENTON EMPLEANDO RADIACIÓN UV SOLAR***

## V.1 INTRODUCCIÓN

La captura y almacenaje de la radiación solar a través de procesos fotoquímicos ha sido un área activa de investigación en los últimos 30 años. Sin embargo, los progresos obtenidos no han sido significativos, ya que aún no se ha conseguido desarrollar un proceso fotoquímico solar que sea, tanto práctico como económico. Existe un área donde la fotoquímica solar parece tener buenas perspectivas en su aplicación práctica, y es principalmente en la destrucción de compuestos orgánicos tóxicos, convirtiéndolos en productos que no dañan el medio ambiente, es decir, en dióxido de carbono y agua (Safarzadeh-Amiri et al., 1996).

La remoción de contaminantes orgánicos en solución acuosa, tradicionalmente involucraba técnicas de aireación o bien la utilización de filtros de carbón activado. El problema fundamental de estos métodos es que solamente transfieren el contaminante desde un medio a otro, sin resolver el problema ambiental global. La destrucción de compuestos orgánicos es posible utilizando sustancias oxidantes como ser ozono o peróxido de hidrógeno. No obstante, estos métodos son de bajo rendimiento cuando se los lleva a cabo sin la asistencia de radiación ultravioleta (Bolton et al., 1996).

En los últimos años han surgido los denominados Procesos de Oxidación Avanzada (AOPs), que posibilitan la completa mineralización de las sustancias orgánicas; es decir, producen agua, dióxido de carbono e iones inorgánicos. Estos procesos se basan en la generación de radicales libres altamente reactivos tal como el radical oxhidrilo.

El espectro solar comienza prácticamente en 300 nm y solamente el 4.5 % de la radiación solar que llega a la superficie de la tierra se encuentra en el rango ultravioleta (300 – 400 nm). Por lo tanto, cualquier sistema de descontaminación solar debe basarse en una sustancia absorbidora activa a partir de 300 nm. Esta situación restringe la aplicación de los procesos de descontaminación basados en el uso de peróxido de hidrógeno y ozono con radiación UV solar, ya que absorben radiación por debajo de 300 nm.

El dióxido de titanio es un catalizador que absorbe hasta 385 nm, y se sabe que es efectivo en procesos de destoxificación solar (Curcó et al., 1996; Malato et al., 1996; Muszkat et al., 1995), pero solamente absorbe una pequeña fracción de la radiación solar (aproximadamente el 3 %) y además tiene un rendimiento cuántico muy bajo en la generación de radicales oxhidrilos. Claramente, es necesario encontrar un catalizador y/o mediador alternativo que sea capaz de absorber y utilizar una mayor porción de la radiación solar.

El ion férrico y sus complejos con ácidos orgánicos y ésteres son catalizadores y/o mediadores posibles en los procesos de descontaminación solar, ya que presentan una mayor banda de absorción, tanto en la región ultravioleta como en el visible (Safarzadeh-Amiri et al., 1996).

Actualmente, se están realizando investigaciones sobre una nueva técnica en AOPs, en la cual la generación de radicales oxhidrilos puede iniciarse mediante la absorción de radiación solar por medio de complejos férricos y peróxido de hidrógeno (reacción de foto-Fenton asistida con Radiación Solar). El ferrioxalato,

por ejemplo, es uno de estos complejos, y ha sido usado como actinómetro químico durante décadas, ya que absorbe radiación hasta 500 nm. Por lo tanto, la utilización de este complejo férrico para la destrucción de contaminantes orgánicos vía reacción de foto-Fenton asistida con radiación solar, tiene la ventaja de aprovechar tanto la radiación solar ultravioleta como parte de la visible (Bolton et al., 1996; Hislop y Bolton, 1999).

La transformación de compuestos nitroaromáticos puede realizarse por medio de dos métodos: fotocatalisis heterogénea (dióxido de titanio) o bien por medio de la reacción de foto-Fenton. Resultados experimentales han demostrado que, si bien ambos métodos de descontaminación de sistemas acuosos son viables, la velocidad de degradación de compuestos nitroaromáticos resulta ser mayor en el caso de utilizar la reacción de foto-Fenton, debido a que la concentración de radicales oxhidrilos se mantiene más alta durante el transcurso de esta reacción (Dillert et al., 1999). Además, se ha comprobado que los procesos de descontaminación de cursos de aguas conteniendo sustancias orgánicas por medio de la reacción de foto-Fenton asistida con radiación solar y utilizando el complejo ferrioxalato de potasio, son por lo menos de 25 a 45 veces más eficiente que los procesos de descontaminación que utilizan dióxido de titanio y agua oxigenada (Safarzadeh-Amiri et al., 1996).

En este capítulo, se estudia la degradación del ácido fórmico en solución acuosa por medio de la reacción de foto-Fenton empleando radiación solar. La reacción se lleva a cabo en un reactor plano, perfectamente mezclado, con reciclo y operado en forma discontinua e isotérmica a temperatura ambiente. Se

desarrolla un modelo teórico para predecir la degradación del contaminante en función del tiempo, considerando el campo de radiación dentro del reactor obtenido en el Capítulo III y el modelo cinético para esta reacción, desarrollado y corroborado en el Capítulo IV. El modelo teórico completo se resuelve computacionalmente, obteniéndose la concentración de los reactivos en función del tiempo.

Luego, se lleva a cabo un estudio experimental con la finalidad de estudiar la influencia de la relación de las concentraciones de peróxido de hidrógeno y ácido fórmico y del ángulo cenital solar, sobre la degradación del contaminante. Finalmente, se comparan las predicciones del modelo completo y los valores obtenidos experimentalmente.

## **V.2 MODELO TEORICO**

Para predecir la degradación del ácido fórmico por medio de la reacción de foto-Fenton, en función del tiempo, se ha desarrollado un modelo teórico que involucra el balance de materia para el contaminante y el peróxido de hidrógeno en el sistema y la expresión resultante del campo de radiación en el interior del fotorreactor.

### **V.2.a Balance de Materia**

En la sección IV.3 se ha deducido el balance de materia para el ácido fórmico y el peróxido de hidrógeno en un sistema conformado por un reactor fotoquímico y un tanque agitado con reciclo, que opera en forma discontinua y a

temperatura constante. El balance de materia obtenido para el ácido fórmico es (ecuación IV.27):

$$\frac{dC_F}{dt} = \frac{V_R}{V} \left\langle \left\{ - \left( \frac{\bar{\Phi} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x)}{1 + \frac{k_3 C_P}{k_{10} C_F}} \right) - \left( 1 + \frac{\bar{\Phi} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x)}{k_1 C_{Fe^{3+}} C_P} \right)^{1/2} \left( \frac{k_1 k_2 k_8}{k_9} \right)^{1/2} \frac{\left( 1 + \frac{k_4 C_P}{k_8 C_{Fe^{3+}}} \right)}{\left( 1 + \frac{k_3 C_P}{k_{10} C_F} \right)} \times \right. \right. \\ \left. \left. C_{Fe^{3+}} C_P \right\} \right\rangle_{V_R} - \frac{(V - V_R)}{V} \left( \frac{k_1 k_2 k_8}{k_9} \right)^{1/2} \frac{\left( 1 + \frac{k_4 C_P}{k_8 C_{Fe^{3+}}} \right)}{\left( 1 + \frac{k_3 C_P}{k_{10} C_F} \right)} C_{Fe^{3+}} C_P \quad (V.1)$$

con la condición inicial siguiente:

$$C_F = C_F^0 \quad t = 0 \quad (V.2)$$

Finalmente, el balance de materia resultante para el peróxido de hidrógeno es (ecuación IV.29):

$$\frac{dC_P}{dt} = \frac{V_R}{V} \left\langle \left\{ \left( \frac{\bar{\Phi} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x)}{1 + \frac{k_3 C_P}{k_{10} C_F}} \right) - \left( 1 + \frac{\bar{\Phi} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x)}{k_1 C_{Fe^{3+}} C_P} \right)^{1/2} \times \right. \right. \\ \left. \left[ \left( \frac{1 + \frac{k_4 C_P}{k_8 C_{Fe^{3+}}}}{1 + \frac{k_{10} C_F}{k_3 C_P}} \right) \left( \frac{k_1 k_2 k_8}{k_9} \right)^{1/2} C_P C_{Fe^{3+}} + k_4 \left( \frac{k_1 k_2}{k_8 k_9} \right)^{1/2} C_P^2 \right] \right\} \right\rangle_{V_R} - \\ \frac{(V - V_R)}{V} \left\{ \left[ \left( \frac{1 + \frac{k_4 C_P}{k_8 C_{Fe^{3+}}}}{1 + \frac{k_{10} C_F}{k_3 C_P}} \right) \left( \frac{k_1 k_2 k_8}{k_9} \right)^{1/2} C_P C_{Fe^{3+}} + k_4 \left( \frac{k_1 k_2}{k_8 k_9} \right)^{1/2} C_P^2 \right] \right\} \quad (V.3)$$

con la siguiente condición inicial:

$$C_p = C_p^0 \quad t = 0 \quad (V.4)$$

### V.2.b Campo de Radiación

En la sección III.2.a se ha obtenido el campo de radiación en el interior del fotorreactor solar plano. La expresión final obtenida para la velocidad volumétrica local de absorción de fotones (LVRPA) en función de la longitud de onda y de la posición dentro del reactor, es:

$$e_\lambda^a(x) = \kappa_\lambda \left\{ q_{D,\lambda} \frac{[1 - \rho_{a-p}(\mu_i^*)][1 - \rho_{p-w}(\mu_r')]\tau_\lambda(\mu_r')}{1 - \tau_\lambda^2(\mu_r')\rho_{a-p}(\mu_r')\rho_{p-w}(\mu_r')} \exp(-\kappa_\lambda x / \mu_r) + \right. \\ \left. 2q_{S,\lambda} \frac{n_w^2}{n_a^2} \int_{\mu_{cr}}^1 \frac{[1 - \rho_{a-p}(\mu^*)][1 - \rho_{p-w}(\mu')]\tau_\lambda(\mu')}{1 - \tau_\lambda^2(\mu')\rho_{a-p}(\mu')\rho_{p-w}(\mu')} \exp(-\kappa_\lambda x / \mu) d\mu + \right. \\ \left. 2\rho_B q_{B,\lambda} \left[ \int_0^1 \rho_{w-p}(\mu) \exp[-\kappa_\lambda (L + x) / \mu] d\mu + \int_0^1 \exp[-\kappa_\lambda (L - x) / \mu] d\mu \right] \right\} \quad (V.5)$$

### V.3 RESOLUCIÓN NUMÉRICA

El modelo matemático desarrollado se resuelve computacionalmente en tres etapas:

- (i) evaluación de la radiación solar directa y difusa incidente sobre la superficie del reactor.
- (ii) evaluación de la velocidad volumétrica de absorción de fotones en función de la posición dentro del reactor
- (iii) evaluación de la concentración de ácido fórmico y peróxido de hidrógeno en función del tiempo.

Se ha desarrollado y verificado a través de mediciones de la radiación ultravioleta solar efectuadas en el Observatorio de la ciudad de Rosario, un programa computacional que permite obtener, en condiciones de cielo claro, la radiación solar UV global, directa y difusa que incide sobre una superficie horizontal o inclinada (ver sección II.4).

Para predecir la LVRPA en el interior del reactor, se ha resuelto computacionalmente la ecuación V.5. Los parámetros geométricos y ópticos más importantes que involucra el programa computacional son: espesor del fotorreactor ( $L$ ), espesor ( $e$ ) y coeficiente de absorción ( $\kappa_{p,\lambda}$ ) de la placa de vidrio, reflectividad de la superficie del fondo del reactor ( $\rho_B$ ), índice de refracción del aire ( $n_a$ ), índice de refracción de la solución reaccionante ( $n_w$ ) e índice de refracción de la placa de borosilicato ( $n_p$ ).

Finalmente, el sistema de ecuaciones diferenciales obtenido a partir de la aplicación del balance de materia con sus correspondientes condiciones de contorno (ecuaciones V.1 a V.4), se resuelve empleando el método numérico de Runge-Kutta. El programa computacional desarrollado, proporciona las concentraciones de ácido fórmico y peróxido de hidrógeno del sistema en función del

tiempo. Los datos necesarios para el programa computacional desarrollado son: los valores de las constantes de reacción involucradas en el modelo cinético que se obtuvieron de la bibliografía (ver Tabla IV.1); el rendimiento cuántico primario promedio de la fotorreducción del ion férrico que se ha obtenido a través de una estimación paramétrica utilizando los resultados experimentales ( $\bar{\Phi}$ ); el volumen total del sistema (V), y el volumen del fotorreactor solar ( $V_R$ ). En la Tabla V.1 se especifican estos parámetros.

**Tabla V.1. Parámetros del Sistema.**

<b>PARÁMETRO</b>	<b>VALOR</b>
e	0.34 cm
L	2.52 cm
$n_a$	1.00
$n_w$	1.33
$n_p$	1.47
$V_R$	207.25 cm <sup>3</sup>
V	3000 cm <sup>3</sup>
$\bar{\Phi}$	0.83 mol/eins
$\rho_B$	0.50

## **V.4 VERIFICACIÓN EXPERIMENTAL DEL MODELO TEÓRICO**

### **V.4.a Dispositivo Experimental**

Para llevar a cabo las experiencias se ha utilizado el dispositivo experimental descrito en la sección III.4.b.

#### **V.4.b Sustancias Químicas**

En la sección IV.6.b se ha presentado la Tabla IV.6, en la cual se detallan las sustancias químicas principales utilizadas en las experiencias, especificando marca comercial y grado de pureza.

#### **V.4.c Procedimiento Experimental**

El procedimiento para realizar las experiencias comienza con la preparación de las soluciones de sulfato férrico y peróxido de hidrógeno de acuerdo a las condiciones de operación. Se ajusta el pH a un valor de aproximadamente 3.0 con ácido sulfúrico concentrado. Se vierten las soluciones preparadas en el tanque agitado del dispositivo experimental. Luego, se ponen en funcionamiento el agitador, la bomba centrífuga y el criotermostato. Durante este período, la ventana de vidrio del reactor solar se mantiene cubierta por medio de una tapa opaca para evitar el ingreso de la radiación solar. Por último, se agrega el contaminante orgánico. Después de que el sistema se haya homogeneizado (2 minutos aproximadamente), se extrae la primera muestra. El volumen total del sistema reaccionante es de 3000 cm<sup>3</sup>.

Cada corrida experimental tiene una duración de 60 minutos. Durante este período se extraen, cada 20 minutos, muestras de la solución reaccionante. En cada muestra se analiza la concentración de ácido fórmico, de peróxido de hidrógeno e ion ferroso. El procedimiento para obtener las concentraciones de ácido fórmico, peróxido de hidrógeno e ion ferroso se ha explicado en la sección IV.6.c.1.

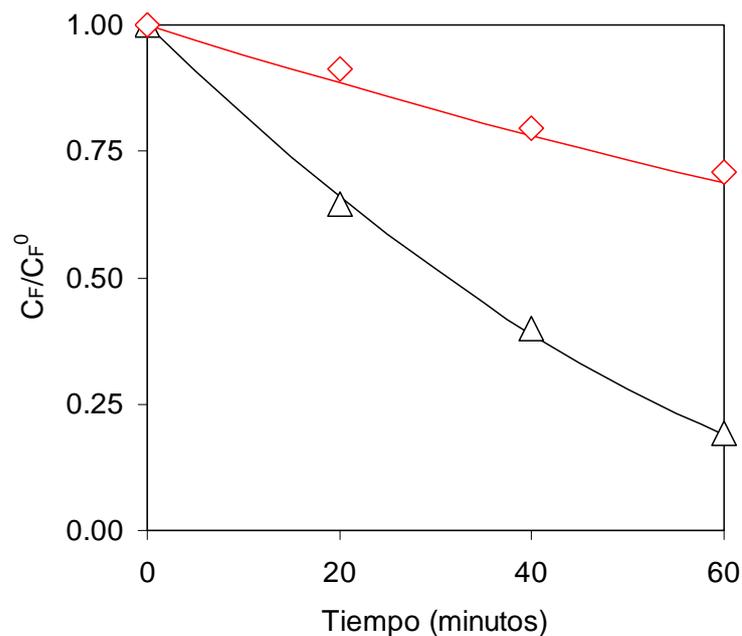
Se debe notar que durante todas las corridas experimentales llevadas a cabo, se ha medido la radiación ultravioleta solar en el momento en que se realizó la extracción de la muestra, por medio de un radiómetro tipo CUV3, marca Kipp & Zonen, que mide la radiación en un rango de longitudes de onda que va desde 315 nm a 378 nm.

#### **V.4.d Comparación entre Resultados Teóricos y Experimentales**

En primer lugar, se llevaron a cabo tres corridas experimentales a diferentes relaciones de concentración de peróxido de hidrógeno y ácido fórmico ( $C_P^0 / C_F^0 \cong 3, 5$  y  $8$ ), manteniendo constante la concentración de ion férrico ( $C_{Fe^{3+}} = 1.0 \times 10^{-3}$ ) y con la ventana de entrada de la radiación del reactor solar tapada. De esta manera fue posible constatar que el modelo cinético desarrollado para la degradación del ácido fórmico por medio de la reacción de Fenton se verifica en este reactor solar.

Luego, se realizaron tres corridas experimentales variando las relaciones entre la concentración inicial del contaminante y del peróxido de hidrógeno ( $C_P^0 / C_F^0 \cong 3, 5$  y  $8$ ), manteniendo constante la concentración del ion férrico y el ángulo cenital. El objetivo fue analizar la variación de la velocidad de degradación del contaminante al aplicar radiación UV solar al sistema Fenton. También se realizaron dos corridas experimentales a una determinada relación de concentraciones ( $C_P^0 / C_F^0 \cong 5$ ), para analizar el comportamiento de la velocidad de destrucción del contaminante en función del ángulo cenital solar, manteniendo constante la concentración de ion férrico.

En la Figura V.1 se muestra la concentración de ácido fórmico, relativa a la concentración inicial, en función del tiempo, para una relación  $C_p^0/C_F^0$  de aproximadamente 3.0 y un ángulo cenital promedio de  $13.1^\circ$ . Las líneas corresponden a las predicciones del modelo teórico, mientras que los símbolos representan los valores experimentales. A los 60 minutos de reacción, se observa que el valor de la concentración del ácido fórmico obtenida por medio de la reacción de foto-Fenton es solo un 27% del valor obtenido por medio de la reacción de Fenton.



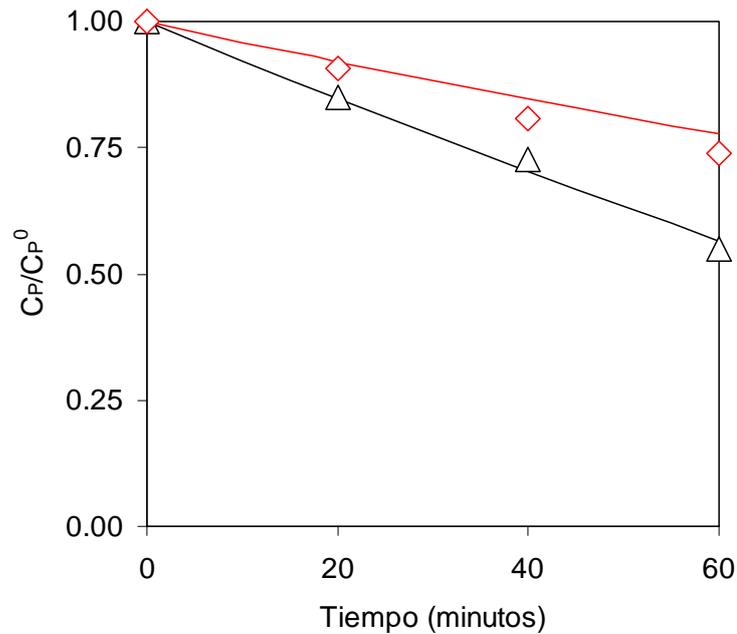
**Figura V.1. Concentración de Ácido Fórmico en función del Tiempo**

(—,  $\Delta$ ,  $C_F^0 = 2.13 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) Reacción de foto-Fenton,

(—,  $\diamond$ ,  $C_F^0 = 2.29 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) Reacción de Fenton

En la Figura V.2 se presenta la concentración del peróxido de hidrógeno relativa a la concentración inicial, en función del tiempo, para las corridas

experimentales correspondientes a la Figura V.1. La radiación UV promedio medida durante la experiencia fue de  $37.05 \text{ W/m}^2$ , mientras que la predicción de la radiación UV promedio con el modelo presentado en el Capítulo II fue de  $37.40 \text{ W/m}^2$ .



**Figura V.2. Concentración de Peróxido de Hidrógeno en función del Tiempo**

(—, Δ,  $C_p^0 = 7.03 \times 10^{-3}$ ) Reacción de foto-Fenton

(—, ◇,  $C_p^0 = 7.40 \times 10^{-3}$ ) Reacción de Fenton

Para analizar el efecto que tiene la radiación UV solar (reacción de foto-Fenton) sobre la degradación del contaminante, en relación al valor obtenido por medio de la reacción de Fenton, se define el “aumento porcentual de la degradación” ( $\%E_F$ ), que se obtiene de la siguiente forma:

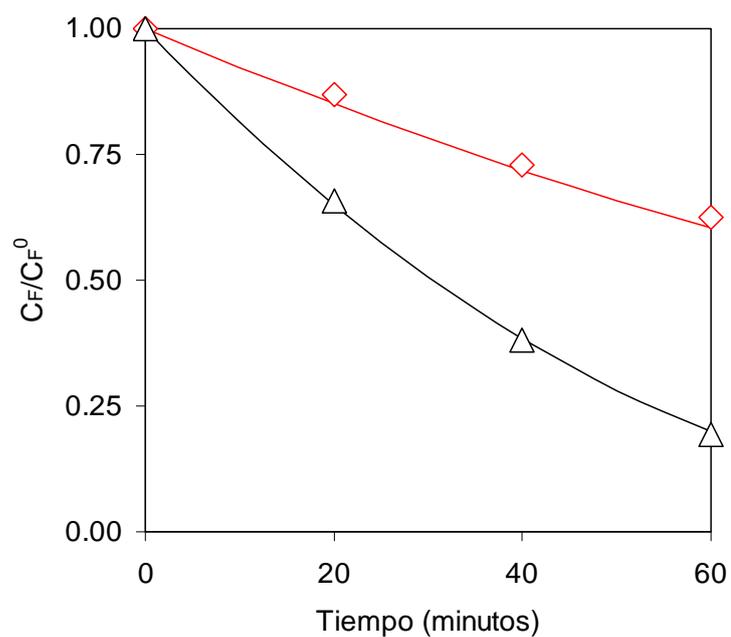
$$\% E_F = \frac{(X_F^{f-F} - X_F^F)}{X_F^F} \times 100 \quad (V.6)$$

donde  $x_F^{f-F}$  es la conversión del ácido fórmico obtenida por medio de la reacción de foto-Fenton y  $x_F^F$  es la conversión obtenida por medio de la reacción de Fenton, en las mismas condiciones de operación (concentración inicial del contaminante, relación de concentraciones, temperatura y tiempo de reacción).

Entonces, si se comparan las conversiones alcanzadas por ambos sistemas reaccionantes al cabo de 60 minutos de reacción (Figura V.1), se logra un aumento porcentual de la degradación de 159%.

En la Figura V.3 se muestra la concentración de ácido fórmico relativa en función del tiempo, para una relación  $C_p^0/C_F^0$  de aproximadamente 5.0 y un ángulo cenital promedio de  $12.7^\circ$ . Las líneas corresponden a las predicciones del modelo teórico, mientras que los símbolos representan los valores experimentales. A los 60 minutos de reacción, se observa que el valor de la concentración del ácido fórmico obtenida por medio de la reacción de foto-Fenton es solo un 33% del valor obtenido por medio de la reacción de Fenton. Por lo tanto, el aumento porcentual de la degradación del proceso foto-Fenton respecto al Fenton, es del 102%.

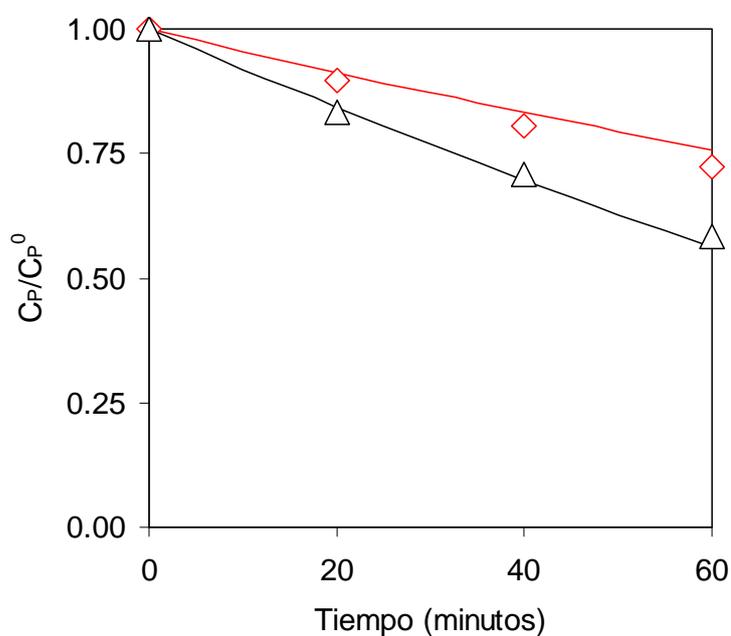
En la Figura V.4 se presenta la concentración del peróxido de hidrógeno en función del tiempo, para estas corridas experimentales. La radiación UV promedio medida durante la experiencia fue de  $36.47 \text{ W/m}^2$ , mientras que la radiación UV promedio obtenida con el modelo fue de  $37.50 \text{ W/m}^2$ .



**Figura V.3. Concentración de Ácido Fórmico en función del Tiempo**

(—, Δ,  $C_F^0 = 2.07 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) Reacción de foto-Fenton

(—, ◇,  $C_F^0 = 2.18 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) Reacción de Fenton

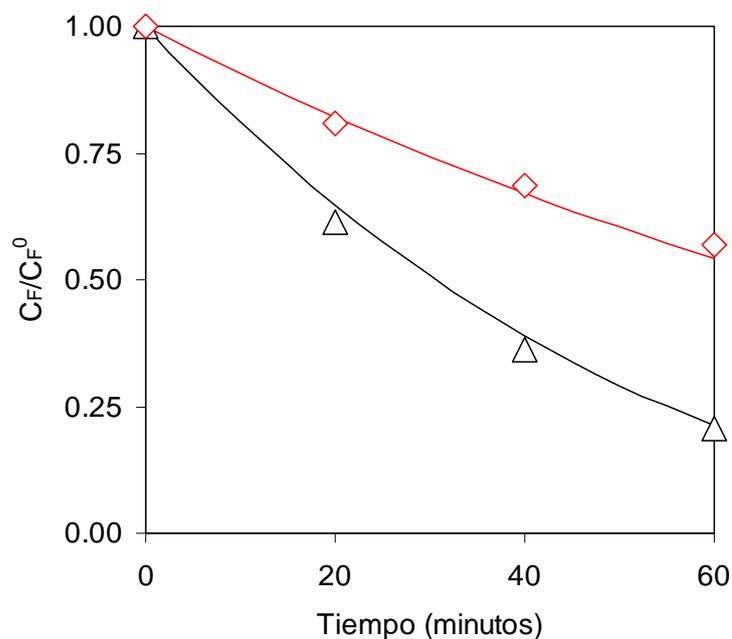


**Figura V.4. Concentración de Peróxido de Hidrógeno en función del Tiempo**

(—, Δ,  $C_p^0 = 1.13 \times 10^{-2} \text{ M}$ ) Reacción de foto-Fenton

(—, ◇,  $C_p^0 = 1.17 \times 10^{-2} \text{ M}$ ) Reacción de Fenton

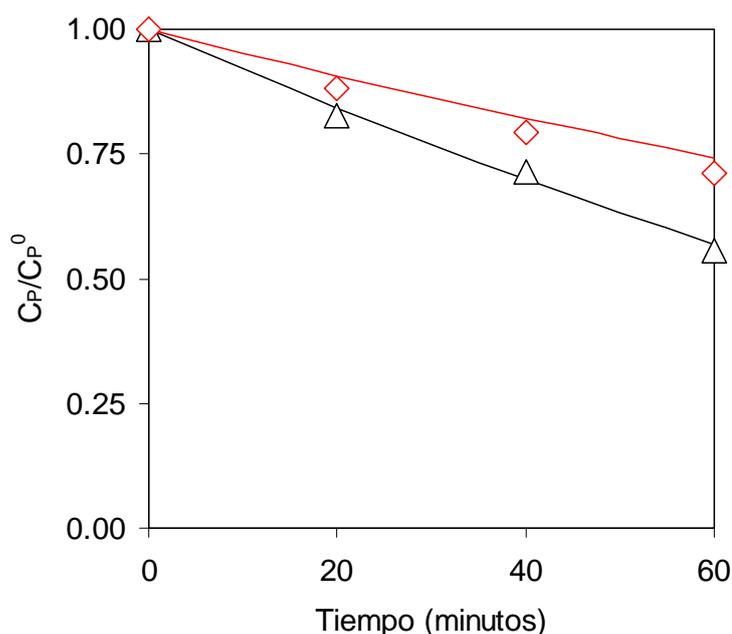
En la Figura V.5 se muestra la concentración de ácido fórmico relativa a la concentración inicial en función del tiempo, para una relación  $C_p^0/C_F^0$  de aproximadamente 8.0 y un ángulo cenital promedio de  $12.5^\circ$ . Las líneas corresponden a las predicciones del modelo teórico, mientras que los símbolos corresponden a los valores experimentales. A los 60 minutos de reacción, se observa que el valor de la concentración del ácido fórmico obtenida por medio de la reacción de foto-Fenton es solo un 39% del valor obtenido por medio de la reacción de Fenton. Como consecuencia, se logra un aumento porcentual de la degradación de 83 %. En la Figura V.6 se presenta la concentración del peróxido de hidrógeno en función del tiempo. La radiación UV promedio medida durante la experiencia fue de  $37.96 \text{ W/m}^2$ , mientras que la radiación UV promedio obtenida con el modelo fue de  $38.73 \text{ W/m}^2$ .



**Figura V.5. Concentración de Ácido Fórmico en función del Tiempo**

(—,  $\Delta$ ,  $C_F^0 = 2.13 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) Reacción de foto-Fenton

(—,  $\diamond$ ,  $C_F^0 = 2.08 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) Reacción de Fenton



**Figura V.6. Concentración de peróxido de hidrógeno en función del tiempo**

(—,  $\Delta$ ,  $C_p^0 = 1.80 \times 10^{-2} \text{ M}$ ) Reacción de foto-Fenton

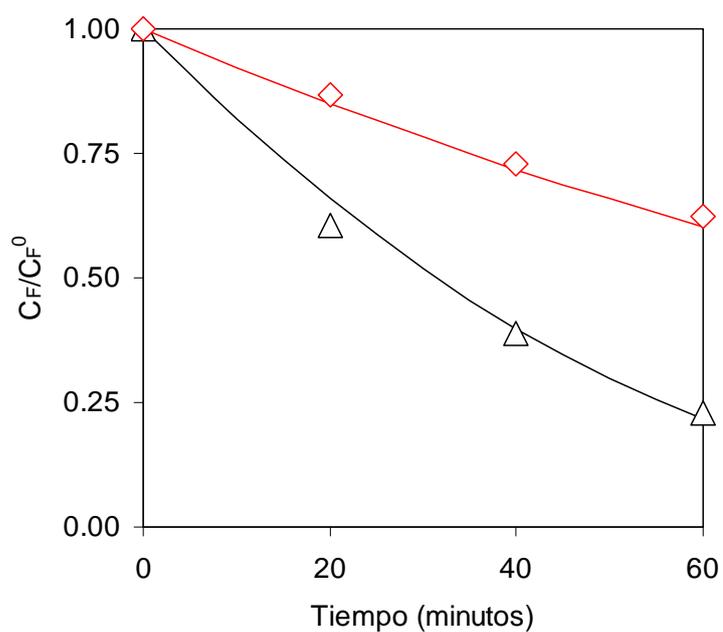
(—,  $\diamond$ ,  $C_p^0 = 1.71 \times 10^{-2} \text{ M}$ ) Reacción de Fenton

Al analizar los resultados de las corridas experimentales de la reacción de Fenton, se puede concluir que se verifica el modelo teórico desarrollado, ya que los valores predichos por el modelo no varían en más del 7% con respecto a los resultados obtenidos experimentalmente. En el caso de la destrucción por medio de la reacción de foto-Fenton, también existe una buena concordancia entre los valores predichos por el modelo y los resultados experimentales, existiendo un error máximo del 9 %, tanto para el caso del ácido fórmico como para el peróxido de hidrógeno. Además, se observa que a medida que aumenta la relación de concentraciones  $C_p^0 / C_F^0$ , a un ángulo cenital aproximadamente constante ( $12.7^\circ$ ), disminuye la diferencia entre la conversión alcanzada por la reacción de foto-Fenton y la obtenida por medio de la reacción de Fenton. Sin embargo esta diferencia sigue siendo alta

para las relaciones estudiadas, ya que el aumento porcentual de la conversión supera el 80 %.

En la Figura V.7 se muestra la concentración de ácido fórmico relativa a la concentración inicial en función del tiempo, para una relación  $C_P^0 / C_F^0$  de aproximadamente 5.0 y el ángulo cenital variando entre  $14.63^\circ$  y  $26.22^\circ$ . También, se representan los valores correspondientes a la reacción de Fenton para la misma relación de concentraciones. Las líneas corresponden a las predicciones del modelo teórico, mientras que los símbolos representan los valores experimentales. A los 60 minutos de reacción, se observa que el valor de la concentración del ácido fórmico obtenida por medio de la reacción de foto-Fenton es solo un 36% del valor obtenido por medio de la reacción de Fenton. Como consecuencia, se logra un aumento porcentual de la degradación de 106 %. En la Figura V.8 se presenta la concentración del peróxido de hidrógeno en función del tiempo, para estas corridas experimentales.

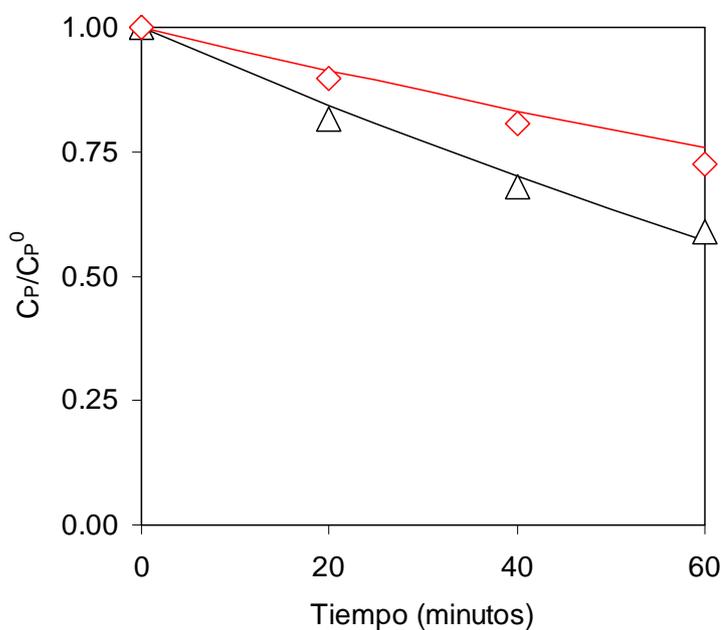
Se debe notar que para obtener los valores predichos, debido a que el ángulo cenital varía en forma considerable, se ha dividido el tiempo total de la corrida experimental en seis periodos de 10 minutos cada uno. Se ha tomado el ángulo cenital promedio en cada periodo para obtener a través del modelo computacional los valores de las concentraciones de ácido fórmico y peróxido de hidrógeno. Es decir que se contempla la variación del ángulo cenital discretizando el tiempo de la corrida experimental. En la Tabla V.2, se presentan los ángulos cenitales promedios en cada período. En la Tabla V.3, se muestran los valores de radiación solar UV medida y predicha por el modelo, durante la corrida experimental.



**Figura V.7. Concentración de Ácido Fórmico en función del Tiempo.**

(—, Δ,  $C_F^0 = 2.18 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) Reacción de foto-Fenton

(—, ◇,  $C_F^0 = 2.18 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) Reacción de Fenton



**Figura V.8. Concentración de Peróxido de Hidrógeno en función del Tiempo**

(—, Δ,  $C_P^0 = 1.16 \times 10^{-2} \text{ M}$ ) Reacción de foto-Fenton

(—, ◇,  $C_P^0 = 1.17 \times 10^{-2} \text{ M}$ ) Reacción de Fenton

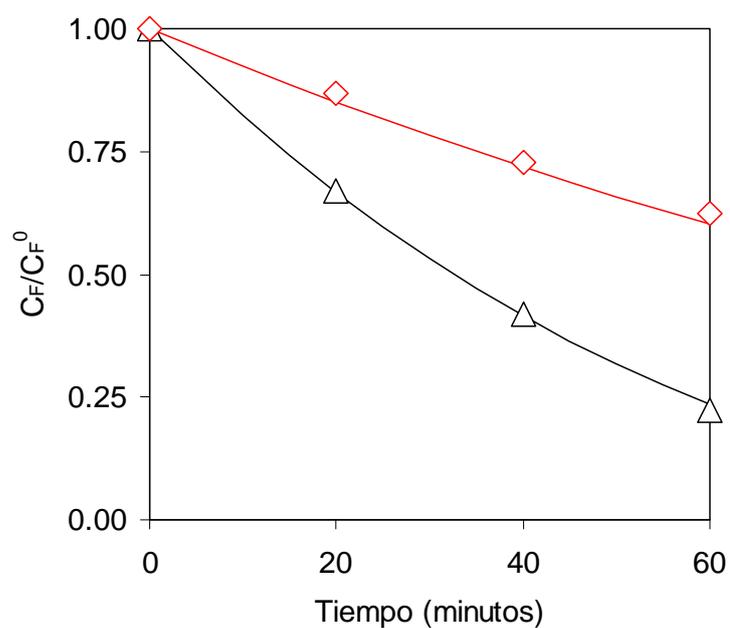
**Tabla V.2. Ángulo Cenital Promedio**

<b>PERÍODO (minutos)</b>	<b>ÁNGULO CENITAL PROMEDIO (°)</b>
0.0 – 10.0	15.5
10.0 – 20.0	17.31
20.0 – 30.0	19.20
30.0 – 40.0	21.16
40.0 – 50.0	23.16
50.0 – 60.0	25.19

**Tabla V.3. Valores de la Radiación Solar UV**

<b>TIEMPO (minutos)</b>	<b>ÁNGULO CENITAL (°)</b>	<b>RADIACIÓN SOLAR UV MEDIDA (W/m<sup>2</sup>)</b>	<b>RADIACIÓN SOLAR UV MODELO (W/m<sup>2</sup>)</b>
0.0	14.63	38.51	39.36
20.0	18.24	37.82	38.29
40.0	22.15	36.19	36.89
60.0	26.22	34.49	35.18

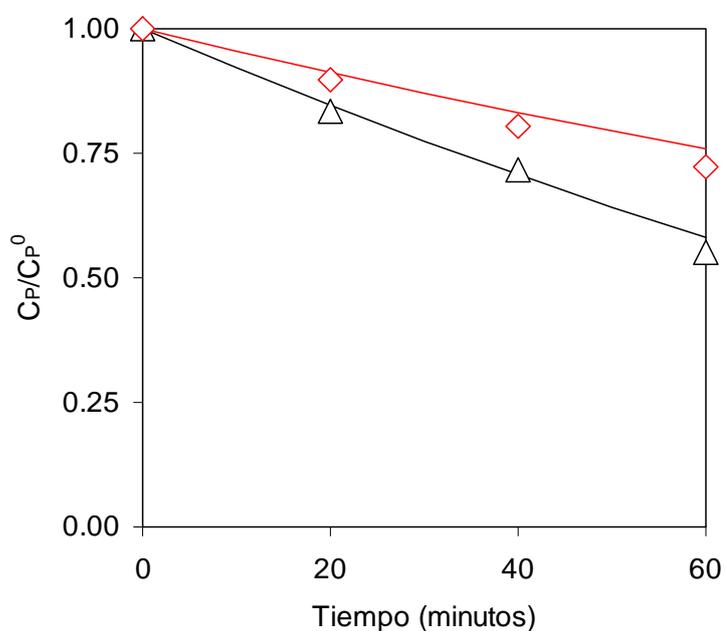
En la Figura V.9 se muestra la concentración de ácido fórmico relativa a la concentración inicial en función del tiempo, para una relación  $C_p^0/C_F^0$  de aproximadamente 5.0 y el ángulo cenital variando entre 24.93° y 37.34°. También, se representan los valores correspondientes a la reacción de Fenton. Las líneas corresponden a las predicciones del modelo teórico, mientras que los símbolos representan los valores experimentales. A los 60 minutos de reacción, se observa que el valor de la concentración del ácido fórmico obtenida por medio de la reacción de foto-Fenton es solo un 39% del valor obtenido por medio de la reacción de Fenton. Como consecuencia, se logra un aumento porcentual de la degradación de 103 %. En la Figura V.10 se presenta la concentración del peróxido de hidrógeno en función del tiempo, para estas corridas experimentales.



**Figura V.9. Concentración de Ácido Fórmico en función del Tiempo**

(—, Δ, C<sub>F</sub><sup>0</sup> = 2.09 × 10<sup>-3</sup> M) Reacción de foto-Fenton

(—, ◇, C<sub>F</sub><sup>0</sup> = 2.18 × 10<sup>-3</sup> M) Reacción de Fenton



**Figura V.10. Concentración de Peróxido de Hidrógeno en función del Tiempo**

(—, Δ, C<sub>P</sub><sup>0</sup> = 1.10 × 10<sup>-2</sup> M) Reacción de foto-Fenton

(—, ◇, C<sub>P</sub><sup>0</sup> = 1.17 × 10<sup>-2</sup> M) Reacción de Fenton

En este caso, también se ha corregido el ángulo cenital cada 10 minutos para obtener a través del modelo computacional los valores de las concentraciones de ácido fórmico y peróxido de hidrógeno. En la Tabla V.4, se presentan los ángulos cenitales promedio en cada periodo. En la Tabla V.5, se muestran los valores de radiación solar UV medida y predicha por el modelo, durante la corrida experimental.

**Tabla V.4. Ángulo Cenital Promedio**

<b>PERÍODO (minutos)</b>	<b>ÁNGULO CENITAL PROMEDIO (°)</b>
0.0 – 10.0	25.94
10.0 – 20.0	27.97
20.0 – 30.0	30.02
30.0 – 40.0	32.10
40.0 – 50.0	34.19
50.0 – 60.0	36.29

**Tabla V.5. Valores de la Radiación Solar UV**

<b>TIEMPO (minutos)</b>	<b>ÁNGULO CENITAL (°)</b>	<b>RADIACIÓN SOLAR UV MEDIDA (W/m<sup>2</sup>)</b>	<b>RADIACIÓN SOLAR UV MODELO (W/m<sup>2</sup>)</b>
0.0	24.93	32.78	33.71
20.0	28.99	30.97	31.93
40.0	33.14	28.93	29.52
60.0	37.34	26.72	27.63

En estas dos últimas corridas experimentales, en las cuales se ha mantenido constante aproximadamente la relación de concentraciones y se ha variado el rango de ángulos cenitales en la cual se llevó a cabo la experiencia, se

puede observar que existe un aumento importante (más del 100 %) de la degradación obtenida cuando se aplica radiación UV solar al sistema Fenton. Además, al igual que en los casos anteriores, se ha conseguido un buen acuerdo entre los valores experimentales y los predichos por el modelo teórico, no superando el 8 % el error máximo registrado.

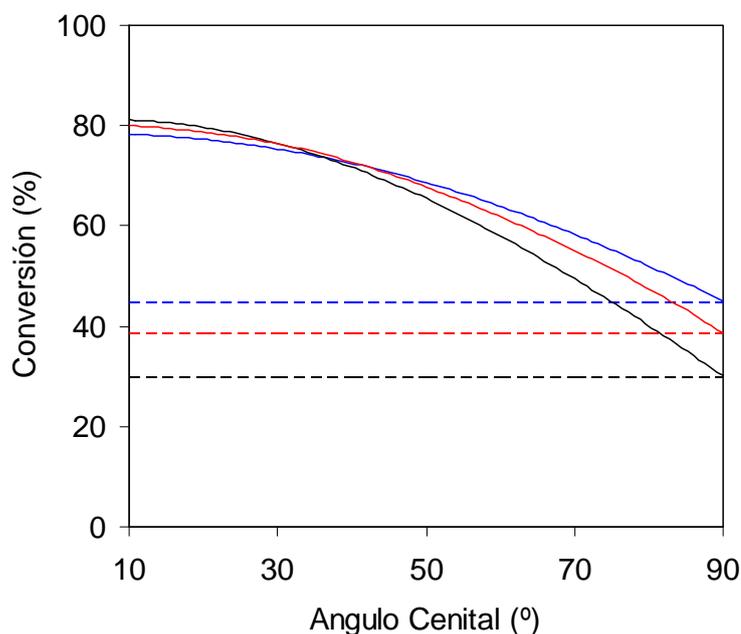
Como se ha mencionado, en cada muestra de las corridas experimentales se ha analizado la concentración de ion ferroso, corroborándose que permanece constante durante el tiempo de reacción, y además se cumple que  $C_{\text{Fe}^{3+}} / C_{\text{Fe}^{2+}} \geq 100$ .

## V.5 ESTUDIO PARAMÉTRICO

Se realiza un estudio paramétrico del modelo computacional desarrollado para analizar la influencia del ángulo cenital y la relación de concentraciones  $C_p^0 / C_F^0$  sobre la conversión del ácido fórmico, manteniendo constante la concentración inicial del contaminante ( $C_F^0 = 2.174 \times 10^{-3}$  M), la concentración del ion férrico ( $C_{\text{Fe}^{3+}} = 1.0 \times 10^{-3}$  M), el volumen del sistema ( $V = 3000$  cm<sup>3</sup>) y el tiempo de reacción ( $t = 60$  minutos).

En la Figura V.11 se presentan curvas de conversión en función del ángulo cenital para distintas relaciones de concentración ( $C_p^0 / C_F^0 = 3, 5$  y  $8$ ), para el caso de la degradación del ácido fórmico por medio de la reacción de foto-Fenton

asistida con radiación ultravioleta solar. Por otro lado, se incluyen, como referencia, las curvas correspondientes a la degradación del compuesto orgánico a través de la reacción de Fenton, en las mismas condiciones de trabajo (concentración inicial de ácido fórmico, concentración de ion férrico, relación de concentraciones, volumen total del sistema y tiempo de reacción).



**Figura V.11. Conversión en función del Ángulo Cenital**

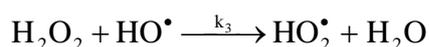
**Línea continua: Reacción de foto-Fenton, Línea de trazos: Reacción de Fenton**

**Color negro:  $C_P^0 / C_F^0 = 3$ , Color rojo:  $C_P^0 / C_F^0 = 5$ , Color azul:  $C_P^0 / C_F^0 = 8$**

Se observa que en el caso de la destrucción del compuesto orgánico por medio de la reacción de foto-Fenton, la variación del ángulo cenital es muy significativa; en todos los casos, la conversión aumenta a medida que éste disminuye. Se debe notar que para el caso de un ángulo cenital de 90°, es decir sin radiación solar, las curvas de foto-Fenton y Fenton coinciden perfectamente, lo que pone de manifiesto la consistencia del modelo computacional desarrollado.

Al analizar la influencia de la relación  $C_p^0 / C_F^0$  sobre la conversión del ácido fórmico, se observan dos efectos: (i) para ángulos cenitales bajos (menores de  $35^\circ$ ), un aumento de la relación  $C_p^0 / C_F^0$  produce una disminución de la conversión obtenida, y (ii) para ángulos cenitales altos (mayores de  $40^\circ$ ), un aumento de la relación  $C_p^0 / C_F^0$  produce un incremento de la conversión del ácido fórmico.

Esta situación, se puede explicar físicamente por medio del mecanismo de reacción (ver sección IV.2). Considerando la siguiente reacción:



A través de la misma, se puede notar que cuando la concentración de peróxido de hidrógeno es elevada se consume el radical oxhidrilo para producir dicha reacción; además la concentración de radical oxhidrilo también es elevada a niveles altos de radiación UV solar (ángulos cenitales menores a  $35^\circ$ ). Es decir que el peróxido de hidrógeno actúa como un veneno para la reacción de degradación del compuesto orgánico, ya que compite con el contaminante al reaccionar con el radical oxhidrilo.

Las corridas experimentales realizadas sobre la degradación del ácido fórmico por medio de la reacción de foto-Fenton (Figuras V.1, V.3, V.5, V.7 y V.9), se llevaron a cabo con ángulos cenitales menores que  $35^\circ$ . Por consiguiente, los valores obtenidos caen dentro de esta región de los parámetros, y por lo tanto se observó el efecto señalado en (i).

En la Tabla V.6 se presenta el aumento porcentual de la degradación en función del ángulo cenital y la relación  $C_P^0 / C_F^0$  del ácido fórmico. Notar que en todo el rango de ángulos cenitales, a medida que disminuye la relación  $C_P^0 / C_F^0$  se incrementa el aumento porcentual de la degradación, lográndose valores sumamente altos (superiores al 150 %) para ángulos cenitales menores de 30°.

**Tabla V.6. Aumento Porcentual de la Degradación en función del Ángulo Cenital y la Relación  $C_P^0 / C_F^0$**

ÁNGULO CENITAL (°)	AUMENTO PORCENTUAL (%)		
	$C_P^0 / C_F^0 = 3$	$C_P^0 / C_F^0 = 5$	$C_P^0 / C_F^0 = 8$
10	170.68	107.70	73.78
20	164.98	104.20	71.36
30	154.85	97.98	67.15
40	139.59	88.80	60.91
50	118.53	76.04	52.37
60	91.90	59.73	41.46
70	65.24	43.46	29.55
80	33.96	22.85	15.35
90	0.00	0.00	0.00

Este estudio es útil porque permite determinar las condiciones óptimas de operación (relación  $C_P^0 / C_F^0$  y ángulo cenital) en estos procesos de destrucción de contaminantes orgánicos en medio acuoso. De esta manera, se puede tener una estimación del grado de degradación del compuesto orgánico en un período de reacción predeterminado.

## V.6 CONCLUSIONES

Se ha desarrollado y verificado experimentalmente un modelo teórico computacional que permite predecir la degradación de un contaminante orgánico, utilizando la reacción de foto-Fenton asistida con radiación UV solar. En relación con dicho modelo y experimentos llevados a cabo, se pueden obtener las siguientes conclusiones:

- Al estudiar la influencia de la relación de concentraciones ( $C_P^0 / C_F^0$ ) sobre la degradación del contaminante, se observa que a medida que ésta aumenta, manteniendo aproximadamente constante el ángulo cenital, disminuye la diferencia entre la conversión alcanzada por la reacción de foto-Fenton y de la reacción de Fenton. Sin embargo, esta diferencia sigue siendo elevada para las relaciones más altas estudiadas, ya que supera el 80 %.
- Al analizar el efecto de la variación del ángulo cenital sobre la degradación del contaminante, manteniendo constante la relación de concentraciones ( $C_P^0 / C_F^0$ ), se verifica que a medida que aumenta el ángulo cenital disminuye la conversión del contaminante.
- Un análisis computacional de la influencia del ángulo cenital sobre la conversión alcanzada por medio de la reacción de foto-Fenton, a distintas relaciones de concentraciones, muestra que si se trabaja con ángulos cenitales menores que  $35^\circ$  es conveniente utilizar relaciones de concentraciones bajas para obtener las mayores conversiones. En cambio, cuando se trabaja con ángulos cenitales

mayores que 40°, conviene usar relaciones de concentraciones altas para lograr incrementar la conversión del contaminante.

- En las condiciones de operación utilizadas para este trabajo (relación de concentraciones, concentración inicial del ácido fórmico, concentración del ion férrico, volumen total del sistema, volumen del fotorreactor y tiempo de reacción), el método de descontaminación propuesto con la reacción de foto-Fenton permite alcanzar conversiones experimentales del ácido fórmico de hasta un 81%.
- Se ha logrado un buen acuerdo entre los valores predichos por el modelo desarrollado y los resultados experimentales, obteniéndose un error relativo máximo del 8 %.
- En las condiciones de operación de este trabajo, se ha logrado aumentar en aproximadamente 160% la degradación del contaminante por medio de la utilización de la reacción de foto-Fenton asistida con radiación solar, con respecto al sistema Fenton (peróxido de hidrógeno y sales de hierro).

## **CAPÍTULO VI**

### ***CONCLUSIONES***

De acuerdo a lo expuesto en este trabajo, se pueden citar las siguientes conclusiones principales:

- Se ha usado un modelo previamente publicado y verificado para predecir la radiación solar directa, difusa y global sobre la superficie terrestre para condiciones de cielo claro. Al comparar las predicciones de la radiación solar y las mediciones promediadas en diversas condiciones climáticas, éstas muestran una importante reducción con respecto a los valores de la radiación solar global promedio computados en condiciones de cielo claro, durante todos los meses del año.
- Se observa que hay un buen acuerdo entre los valores medidos y las predicciones del modelo de la radiación solar UV global, obteniéndose un error máximo del 7%. Además, a partir de las predicciones del modelo se observa que la radiación ultravioleta difusa predomina sobre la radiación ultravioleta directa cuando el ángulo cenital es superior a aproximadamente  $40^\circ$ . Dicha comportamiento difiere del correspondiente a las componentes difusa y directa en todo el espectro solar, donde predomina esta última en casi todo el rango de ángulos cenitales.
- Se ha logrado modelar y verificar experimentalmente el campo de radiación dentro de un reactor químico homogéneo y perfectamente mezclado, activado con radiación solar en el rango UV del espectro, operado en forma discontinua e isotérmica a temperatura ambiente. El modelo desarrollado se ha resuelto computacionalmente obteniéndose la velocidad volumétrica de absorción de

fotones en cada punto interior del reactor. Se utilizó la fotodescomposición del oxalato de uranilo en solución acuosa como actinómetro químico, para verificar experimentalmente el modelo teórico. Considerando que el modelo desarrollado no tiene parámetros de ajuste y que las variables operativas (concentración inicial del actinómetro, ángulo cenital solar y ángulo de inclinación del reactor) se han variado durante el estudio experimental, se puede concluir que existe un buen acuerdo entre los resultados experimentales y las predicciones teóricas obtenidas con el modelo desarrollado. El error relativo entre los valores de la velocidad de reacción teórica y experimental alcanza un valor máximo del 12%.

- Se ha presentado y verificado experimentalmente un modelo cinético para la degradación de un contaminante orgánico, utilizando la reacción de foto-Fenton (agua oxigenada, sales de hierro y radiación ultravioleta). En base a dicho modelo cinético se han obtenido las expresiones de velocidad de reacción de los reactivos, en las cuales se pueden distinguir claramente dos términos diferentes: térmico y fotoquímico (función de la velocidad volumétrica de absorción de fotones).
- Se ha realizado una estimación paramétrica del rendimiento cuántico de la fotorreducción del ion férrico, obteniéndose un valor de 0.83 mol/eins. Para ello se llevaron a cabo experiencias en un reactor fotoquímico de caras planas paralelas, de sección transversal circular e irradiado en ambas caras por medio de dos lámparas UV tubulares colocadas en el foco axial de dos reflectores parabólicos. Utilizando este valor del rendimiento cuántico primario en el modelo

computacional desarrollado, se logra un buen acuerdo entre los valores teóricos y los resultados experimentales, obteniéndose un error relativo máximo del 9 %.

- Se ha desarrollado y verificado experimentalmente un modelo teórico para predecir la degradación de un contaminante orgánico (ácido fórmico) en solución acuosa, por medio de la reacción de Fenton (sales de hierro y peróxido de hidrógeno) asistida con radiación ultravioleta solar (sistema foto-Fenton). En las condiciones de operación utilizadas para este trabajo (relación de concentraciones, concentración inicial del ácido fórmico, concentración del ion férrico, volumen total del sistema, volumen del fotorreactor y tiempo de reacción), el método de descontaminación propuesto permite alcanzar conversiones del ácido fórmico de hasta un 81%.
- Se ha logrado un buen acuerdo entre los valores predichos por el modelo del fotorreactor solar desarrollado y los resultados experimentales, obteniéndose un error relativo máximo del 8 %.

## NOMENCLATURA

$a_{\lambda\omega}$	velocidad de absorción y out-scattering de $\lambda\omega$ -fotones, fotones $\text{m}^{-3} \text{sr}^{-1} \text{s}^{-1} \text{nm}^{-1}$
$A_{\lambda\omega}$	velocidad de absorción y out-scattering de energía radiante de $\lambda\omega$ -fotones, einstein $\text{m}^{-3} \text{sr}^{-1} \text{s}^{-1} \text{nm}^{-1}$
$c$	velocidad de la luz, $\text{m s}^{-1}$
$C$	concentración molar, $\text{mol cm}^{-3}$
$D$	factor de corrección de la distancia sol-tierra, adimensional
$DU$	unidades Dobson
$e$	espesor de la placa de vidrio, cm
$e^a$	velocidad volumétrica local de absorción de fotones (LVRPA), einstein $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$
$e_{\lambda\omega}$	velocidad de emisión e in-scattering de $\lambda\omega$ -fotones, fotones $\text{m}^{-3} \text{sr}^{-1} \text{s}^{-1} \text{nm}^{-1}$
$E_{\lambda\omega}$	velocidad de emisión e in-scattering de la energía radiante de $\lambda\omega$ -fotones, einstein $\text{m}^{-3} \text{sr}^{-1} \text{s}^{-1} \text{nm}^{-1}$
$f$	factor de potencia, adimensional
$H_0$	radiación extraterrestre a la distancia media sol-tierra, $\text{W m}^{-2}$
$\bar{H}$	radiación solar diaria promedio mensual, $\text{MJ m}^{-2}$
$h$	constante de Plank, J s
$I$	intensidad de radiación, einstein $\text{cm}^{-2} \text{sr}^{-1} \text{s}^{-1}$
$k$	constante cinética, $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
$L$	profundidad del reactor, cm

n	índice de refracción, adimensional
$n_{\lambda,\omega}$	$\lambda,\omega$ -densidad de fotones, foton $\text{m}^{-3} \text{sr}^{-1} \text{nm}^{-1}$
q	flujo de radiación, einstein $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$
$q_n$	flujo de radiación neto local (LNRF), einstein $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$
R	velocidad de reacción, $\text{mol cm}^{-3} \text{s}^{-1}$
T	función transmitancia, adimensional
t	tiempo, s
V	volumen, $\text{cm}^{-3}$
$V_i$	visibilidad, km
x	coordenada espacial, cm
W	vapor de agua precipitable, cm

### *Letras griegas*

$\alpha$	absortividad molar, $\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ; también exponente de la longitud de onda, adimensional
$\beta$	ángulo de inclinación, grados
$\delta$	declinación solar, grados
$\theta$	coordenada esférica, rad
$\langle \cos \theta \rangle$	factor de asimetría de aerosol, adimensional
$\theta_1^*$	ángulo cenital solar, grados
$\kappa$	coeficiente de absorción volumétrico, $\text{cm}^{-1}$
$\lambda$	longitud de onda, nm
$\mu$	$\cos \theta$ , adimensional
$\nu$	frecuencia, $\text{s}^{-1}$

$\rho$	reflectividad, adimensional
$\tau$	turbidez atmosférica, adimensional; también variable definida en la ecuación A.9, adimensional
$\phi$	latitud, grados; también coordenada esférica, rad
$\phi_i^*$	ángulo azimutal solar, grados
$\Phi$	rendimiento cuántico, mol einstein <sup>-1</sup>
$\omega$	albedo de scattering simple, adimensional; también ángulo sólido, sr
$\omega'$	factor de variación de la longitud de onda, adimensional
$\Omega$	ángulo horario, grados
$\underline{\Omega}$	vector unitario en la dirección de propagación, adimensional

### *Subíndices*

a	scattering del aerosol; también propiedad del aire
B	propiedad del fondo del reactor
cr	ángulo crítico
D	radiación directa
F	relativo al ácido fórmico
Fe <sup>2+</sup>	relativo al ion ferroso
Fe <sup>3+</sup>	relativo al ion férrico
G	radiación global
i	radiación incidente
o	relativo al ozono
ox	relativo al ácido oxálico
p	propiedad de la placa de vidrio
P	relativo al peróxido de hidrógeno

r	scattering Rayleigh; también radiación refractada
R	propiedad del reactor
s	radiación difusa
T	propiedad del tanque
u	absorción de mezcla uniforme de gases
ur	relativo al oxalato de uranilo
W	absorción del vapor de agua
w	propiedad de la solución acuosa
$\lambda$	indica dependencia con la longitud de onda
$\omega$	relativo a la dirección de propagación
1, 2..	indica la reacción

### *Superíndices*

T	propiedad térmica
0	condición inicial
*	mediciones en condiciones atmosféricas variables; también propiedad del aire
'	propiedad de la placa de vidrio

### *Símbolos especiales*

< >	valor promedio
-----	----------------

## REFERENCIAS

- Alfano O.M., R. L. Romero y A. E. Cassano, "A Cylindrical Photoreactor Irradiated from the Bottom. I. Radiation Flux Density Generated by a Tubular Source and a Parabolic Reflector", *Chem. Eng. Sci.*, **40** (11), 2119-2127 (1985).
- Alfano O.M., R. L. Romero y A. E. Cassano, " A Cylindrical Photoreactor Irradiated from the Bottom. II. Models for the Local Volumetric Rate of Energy Absorption with Polychromatic Radiation and their Evaluation", *Chem. Eng. Sci.*, **41**(5), 1155-1161 (1986a).
- Alfano O.M., R. L. Romero, C. A. Negro y A. E. Cassano, "A Cylindrical Photoreactor Irradiated from the Bottom. III. Measurement of Absolute Values of the Local Volumetric Rate of Energy Absorption. Experiments with Polychromatic Radiation and their Evaluation", *Chem. Eng. Sci.*, **41**(5), 1163-1169 (1986b).
- Alfano O. M., M. I. Cabrera y A. E. Cassano, "Modeling of Light Scattering in Photochemical Reactors", *Chem. Eng. Sci.*, **49**, 5327-5346 (1994).
- Alfano O. M., A. C Negro, A. C., M. I. Cabrera y A. E. Cassano, "Scattering Effects Produced by Inert Particles in Photochemical Reactors. 1. Model and experimental verification", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 488-499 (1995).
- Alfano O. M., M. I. Cabrera y A. E. Cassano, "Photocatalytic Reactions Involving Hydroxyl Radical Attack I: Reaction kinetics Formulation with Explicit photon absorption effects", *J. Catal.*, **172**(2), 370-379 (1997).
- Alfano O. M., D. Bahnemann, A. E. Cassano, R. Dillert y R. Goslich, "Photocatalysis in Water Environments Using Artificial and Solar Light", *Catal. Today*, **58**(2-3), 199-230 (2000).

- Alfano O. M., R. J. Brandi y A. E. Cassano, "Degradation Kinetics of 2,4-D in Water Employing Hydrogen Peroxide and UV Radiation", *Chem. Eng. J.*, en prensa (2001).
- Albizzati E. D., Rossetti G. H. y O. M. Alfano, "Medición y Análisis de la Radiación Solar total incidente en la ciudad de Santa Fe (Argentina)", *Proc. Asociación Argentina de Energía Solar*, ASADES'94, Rosario, Argentina, **II**, 527-533 (1994).
- Albizzati E. D., "Evaluación de la Radiación Solar incidente sobre la Región Centro-Litoral de la República Argentina", Centro de Publicaciones, U.N.L., Santa Fe, Argentina (1997a).
- Albizzati E. D., G. H. Rossetti y O. M. Alfano, "Measurements and Predictions of Solar Radiation Incident on Horizontal Surfaces at Santa Fe, Argentina (31° 39' S, 60° 43' W)". *Renewable Energy*, **11**, 469-478 (1997b).
- Bauer R., "Applicability of Solar Irradiation for Photochemical Wastewater Treatment", *Chemosphere*, **29**, 1225-1233 (1994).
- Bigda R., "Consider Fenton's Chemistry for Wastewater Treatment", *Chemical Engineering Progress*, december, 62-68 (1995).
- Bird R. E., "A Simple Spectral Model for Direct Normal and Diffuse Horizontal Irradiance", *Solar Energy*, **32**, 461 (1984).
- Bird R. E. y C. Riordan, "Simple Solar Spectral Model for Direct and Diffuse Irradiance on Horizontal and Tilted Planes at the Earth's Surface for Cloudless Atmospheres", *J. Climate Appl. Meteor.*, **25**, 87 (1986).
- Bockelmann D., R. Goslich, D. Weichgrebe y D. Bahnemann, "Solar Detoxification of Polluted Water: Comparing the Efficiencies of a Parabolic trough Reactor and a Novel Thin-film-fixed-bed Reactor. In Photocatalytic Purification and

- Treatment of Water and Air”, D.F. Ollis and H. Al-Ekabi (Editors), Elsevier. Amsterdam, 771-776 (1993).
- Bockelmann D, D. Weichgrebe, R. Goslich y D. Bahnemann, “Concentrating versus Non-concentrating Reactors for Solar Water Detoxification”, *Solar Energy Mater. Sol. Cells*, **38**, 441-451 (1995).
- Bolton J. R., M. Ravel, S. R. Cater y A. Safarzadeh-Amiri, “Homogeneous Solar Photodegradation of Contaminants in Water”, *Solar Engineering, ASME*, 53-60 (1996).
- Böer K. W., “The terrestrial solar spectrum”, in *Solar Energy Technology Handbook, Part. A, Engineering Fundamentals, Ch. 4*, eds W. C. Dickson and P. N. Cheremisinoff. Marcel Dekker, New York, 65-87 (1980).
- Brandi R. J., O. M. Alfano y A. E. Cassano, “Modeling of Radiation Absorption in a Flat Plate Photocatalytic Reactor”, *Chem. Eng. Sci.*, **51**, 3169-3174 (1996).
- Brandi R. J., O. M. Alfano y A. E. Cassano, “UV Radiation Distribution in a Flat-Plate Photocatalytic Reactor with Suspended Particles of Titanium Dioxide. Mathematical Model and Experimental Verification”, *J. Adv. Oxid. Technol.*, **3**(3), 213-219 (1998).
- Brandi R. J., O. M. Alfano y A. E. Cassano, “Collection Efficiencies of UV Radiation in Solar Photocatalytic Reactors. Comparison of Flat Plate and Parabolic Through Reactors with a Rigorous Mathematical Model”, *J. Adv. Oxid. Technol.*, **4**(1), 76-84 (1999a).
- Brandi R. J., O. M. Alfano y A. E. Cassano, “Rigorous Model and Experimental Verification of the Radiation Field in a Flat Plate Solar Collector Simulator Employed for Photocatalytic Reactions”, *Chem. Eng. Science*, **54**(13-14), 2817-2827 (1999b).

- Buxton G. V., C. L. Grenstock, W. P. Helman y A. B. Ross, "Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals ( $\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$ ) in Aqueous Solution", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**, 2, 513 – 886 (1988).
- Cabrera M. I., O. M. Alfano y A. E. Cassano, "Novel Reactor for Photocatalytic Kinetic Studies", *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**, *33*, 3031-3042.
- Cabrera M. I., O. M. Alfano y A. E. Cassano, "Scattering Effects Produced by Inert Particles in Photochemical Reactors. 2. A Parametric study". *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, 500-509.
- Cabrera M. I., A. C. Negro, O. M. Alfano y A. E. Cassano, "Photocatalytic Reactions Involving Hydroxyl Radical Attack II: Kinetics of the Decomposition of Trichloroethylene Using Titanium Dioxide", *J. Catal.*, **172**(2), 370-379 (1997).
- Camera Roda G. y F. Santarelli, "Effectiveness Factor for a Photochemical Reaction within a Plane Slab", *Chem. Eng. Commun.*, **19**, 57-66 (1982).
- Cassano A. E. y O. M. Alfano, "Photochemical Engineering Design Methods. A Rigorous Approach for Homogeneous Systems, Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy", E. Pellizzetti y M. Schiavello (eds.), Kluwer Academic Publ., Dordrecht, The Netherlands, 623 (1991).
- Cassano A. E., C. A. Martín, R. J. Brandi y O. M. Alfano, "Photoreactor analysis and design: fundamentals and applications", *Ind. Eng. Chem., Res.*, **34**, 2155-2201 (1995).
- Cassano A. E. y O. M. Alfano, "Reaction Engineering of Suspended Solid Heterogeneous Photocatalytic Reactors", *Catal. Today*, **58**(2-3), 167-197 (2000).

- Cengel Y. A. y M. N. Ozisik, "Solar Radiation Absorption in Solar Ponds", *Solar Energy*, **33**, 581 (1984).
- Curcó D., S. Malato, J. Blanco, J. Giménez y P. Marco, "Photocatalytic Degradation of Phenol: Comparison between Pilot-Plant-Scale and Laboratory Results", *Solar Energy*, **56**, 5, 387 – 400 (1996).
- De Laat J. y H. Gallard, "Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Fe(III) in Homogeneous Aqueous Solution: Mechanism and Kinetic Modeling", *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 2726-2732 (1999).
- Dillert R., J. Huppatz, A. Renwranz, U. Siebers y D. Bahnemann, "Light-Induced Degradation of Nitroaromatic Compounds in Aqueous Systems: Comparison between Titanium Dioxide Photocatalysis and Photo-Fenton Reactions", *J. Adv. Oxid. Technol.*, **4**, 1, 85 – 90 (1999).
- Duffie J. A. y W. A. Beckman, "Solar Engineering of Thermal Processes", J. Wiley, New York (1991).
- Faust B. C. y J. Hoigné, "Photolysis of Fe(III)-Hydroxy Complexes as Sources of OH Radicals in Clouds", *Fog and Rain, Atmospheric Environment*, **24A**, 1, 79-89 (1990).
- Frew J. E., P. Jones y G. Scholes, "Spectrophotometric Determination of Hydrogen Peroxide and Organic Hydroperoxides at Low Concentrations in Aqueous Solution", *Analytica Chimica Acta*, Elsevier Science Publishers B.V., **155**, 139-150 (1983).
- Fröhlich C. y C. Wehrli, "Spectral Distribution of Solar Irradiance from 25000 nm to 250 nm", World Radiation Center, Davos, Switzer

- Gueymard C., "A Two Band Model for the Calculation of Clear Sky Solar Irradiance, Illuminance, and Photosynthetically Active Radiation at the Earth's Surface", *Solar Energy*, **43**, 253-265 (1989).
- Gueymard C., "Updated Transmittance Functions for Use in Fast Spectral Direct Beam Irradiance Models", Proc. of the 23<sup>rd</sup> American Solar Energy Annual Conference, San Jose, CA (1994).
- Haag W. y C. C. D. Yao, "Rate Constants for Reaction of Hydroxyl Radicals with Several Drinking Water Contaminants", *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 5, 1005-1013 (1992).
- Hatchard C. G. y C. A. Parker, "A New Sensitive Chemical Actinometer. II. Potassium Ferrioxalate as a Standard Chemical Actinometer", *Proc. Roy. Soc. Lon. Ser. A*, **235**, 518-536 (1956).
- Hay J. E. y J. A. Davies, "Calculation of the Solar Radiation Incident on an Inclined Surface", Proc. First Canadian Solar Radiation Data Workshop, J. E. Hay and T. K. Won (eds.), Toronto, Ontario, Canada (1978).
- Heidt L., G. Tregay y F. Middleton, "Influence of pH upon the Photolysis of the Uranyl Oxalate Actinometers System", *J. Phys. Chem.*, **74**, 1876-1882 (1970).
- Helz G. R., R. G. Zepp y D. G. Crosby (Editors), "Aquatic and Surface Photochemistry", CRC Press, Boca Raton, FL (1994).
- Herman J. R., R. McPeters y R. Stolarski, "Global Average Ozone Change from November 1978 to May 1990", *J. Geophys. Res.*, **96**, 7297-7305 (1991).
- Hislop K. A. y J. R. Bolton, "The Photochemical Generation of Hydroxyl Radicals in the UV-VIS/Ferrioxalate/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> System", *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 3119 – 3126 (1999)

- Huang C. R. y H. Y. Shu, "The Reaction Kinetics, Decomposition Pathways and Intermediate Formations of Phenol in Ozonation, UV/O<sub>3</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Processes", *J. of Hazardous Materials*, **41**, 47-64 (1995).
- Huston P. L. y J. J. Pignatello, "Reduction of Perchloroalkanes by Ferrioxalate-Generated Carboxylate Radical Preceding Mineralization by the Photo-Fenton Reaction", *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 3457-3463 (1996).
- Iqbal M., "An Introduction to Solar Radiation", Academic Press, New York, USA (1983).
- Klausner J. F. y D. Goswami, "Solar Detoxification of Wastewater Using Nonconcentrating Reactors", *AIChE Symposium Series*, Heat Transfer-Atlanta, **89**, 445-452 (1993).
- Kiwi J., C. Pulgarin, P. Peringer y M. Grätzel, "Beneficial Effects of Homogeneous Photo-Fenton Pretreatment upon the Biodegradation of Anthraquinone Sulfonate in Waste Water Treatment", *Applied Catalysis B: Environmental*, **3**, 85-89 (1993).
- Klein S. A., "Calculation of Monthly Average Insolation on Tilted Surfaces", *Solar Energy*, **19**, 325 (1977).
- Langford C. H. y J. H. Carey, "The Charge Transfer Photochemistry of the Hexaaquoiron(III) Ion, the Chloropentaaquoiron(III) Ion, and the  $\mu$ -Dihydroxo Dimer Explored with tert-Butyl Alcohol Scavenging", *Can. J. Chem.*, **53**, 2430-2435 (1975).
- Leckner B., "The Spectral Distribution of Solar Radiation at the Earth's Surface - Elements of a Model", *Solar Energy*, **20**, 143 (1978).
- Legrini O., E. Oliveros y A. M. Braun, "Photochemical Processes for Water Treatment", *Chem. Rev.*, **93**, 671-698 (1993).

- Luñac S. y P. Sedlák, "Photoinitiated Reactions of Hydrogen Peroxide in the Liquid Phase", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, **68**, 1-33 (1992).
- Ma C. C. y M. Iqbal, "Statistical Comparison of Solar Radiation Correlations, Monthly Average Global and Difuse Radiation on Horizontal Surfaces", *Solar Energy*, **33**, 143-148 (1984).
- Malato S., C. Richter, J. Blanco y M. Vincent, " Photocatalytic Degradation of Industrial Residual Waters", *Solar Energy*, **56**, 5, 401 – 410 (1996)
- March M., A. Martin y C. Saltiel, "Performance Modeling of Nonconcentrating Solar Detoxification System", *Solar Energy*, **54**, 143-151(1995).
- Martín C. A, O. M. Alfano y A. E. Cassano, "Decolorization of Water for Domestic Supply employing UV Radiation and Hydrogen Peroxide", *Catal. Today*, **60**, 119-127 (2000).
- Mehos M. S., K. A. Pacheco y H. G. Link, "Measurement and Analysis of Near Ultraviolet Solar Radiation", Pub. NREL-TP-253-4493 (1991).
- Murov S. L., I. Carmichael y G. L. Hug, Handbook of Photochemistry, 2nd ed.; Marcel Dekker, New York (1993).
- Muszkat L., L. Bir y L. Feigelson, "Solar Photocatalytic Mineralization of Pesticides in Polluted Waters", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **87**, 85 – 88 (1995)
- Nogueira R. F. y W. Jardim, "TiO<sub>2</sub>-Fixed-Bed Reactor for Water Decontamination Using Solar Light", *Solar Energy*, **56**, 471-477 (1996).
- Oliveros E., O. Legrini, M. Hohl, T. Müller y M. Braun, "Industrial Waste Water Treatment: Large Scale Development of a Light-enhanced Fenton Reaction", *Chemical Engineering and Processing*, **36**, 397-405 (1997).
- Ollis D. F., "Solar-Assisted Photocatalysis for Water Purification: Issues, Data, Questions. In Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy. E.

- Pelizzetti and M. Schiavello (Editors), Kluwer Ac. Publ. Netherlands, 593-622 (1991).
- Ollis D. F. y H. Al Ekabi, "Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air", Elsevier Science Publishers, Amsterdam (1993).
- Ozisik M. N., "Radiative Transfer and Interactions with Conduction and Convection", John Wiley, New York (1973).
- Page J. K., "The Estimation of Monthly Mean Values of Daily Total Short Wave Radiation on Vertical and Inclined Surfaces from Sunshine Records for Latitudes 40° N - 40° S", *Proc. U. N. Conf. on New Sources of Energy*, Paper No. 598, **4**, 378-390 (1979).
- Pellizzetti E., E. Pramauro, C. Minero y N. Serpone, "Sunlight Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Aquatic Systems", *Waste Manag.*, **10**, 65-71 (1990).
- Piacentini R. D., "Comportamiento espacio-temporal de la capa de ozono para latitudes bajas e intermedias (50° N, 50° S)", *Congreso de la Asociación de Geofísicos y Geodestas*, Buenos Aires, Argentina (1992).
- Philips, "Lámparas tubulares de luz negra", Catálogo TL/08 (1977).
- Pignatello J. J., "Dark and Photoassisted Fe<sup>+3</sup> - Catalized Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide", *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 5, 944-951 (1992).
- Pignatello J. J. y L. Q. Huang, "Degradation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxin and Dibenzofuran Contaminants in 2,4,5-T by Photoassisted Iron-Catalyzed Hydrogen Peroxide"; *Wat. Res.*, **12**, 1731-1736 (1993).
- Pignatello J. J. y G. Chapa, "Degradation of PCBs by Ferric Ion, Hydrogen Peroxide and UV Light", *Envir. Toxic. Chem.*, **13**, 423-427 (1994).

- Pignatello J. J. y Y. Sun, "Complete Oxidation of Metolachlor and Methyl Parathion in Water by the Photoassisted Fenton Reaction", *Wat. Res.*, **29**, 8, 1837-1844 (1995).
- Rossetti G. H., E. D. Albizzati y O. M. Alfano, "Modeling and Experimental Verification of a Flat-Plate Solar Photoreactor". *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 3592-3601 (1998).
- Rossetti G. H., E. D. Albizzati y O. M. Alfano, "Decomposition of Formic Acid in Water Solution Employing the Fenton Reaction (Hydrogen Peroxide + Ferrous Salts)", Proceeding of The 6<sup>th</sup> International Conference on Advanced Oxidation Technologies for Water and Air Remediation, Ontario, Canada, 233-234 (2000).
- Rossetti G. H., E. D. Albizzati y O. M. Alfano, "Degradation Kinetics Of Formic Acid In Water Solution Employing The Photo-Fenton Reaction", Proceeding of The 7<sup>th</sup> International Conference on Advanced Oxidation Technologies for Water and Air Remediation, Ontario, Canada, 194-198 (2001).
- Ruppert G. y R. Bauer, "Mineralization of Cyclic Organic Water Contaminants by the Photo-Fenton, Influence of Structure and Substituents", *Chemosphere*, **27**, 1339-1347 (1993a).
- Ruppert G. y R. Bauer, "The Photo-Fenton Reaction – An Effective Photochemical Wastewater Treatment Process", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **73**, 75-78 (1993b).
- Santarelli F., C. Stramigioli, G. Spiga y M. N. Ozisik, "Effects of Scattering and Reflection of Radiation on Batch Photochemical Reaction in a Slab Geometry", *Int. J. Heat Mass Transfer*, **25**, 57-62 (1982).

- Safarzadeh-Amiri A., J. R. Bolton y S. R. Cater, "Ferrioxalate-Mediated Solar Degradation of Organic Contaminants in Water", *Solar Energy*, **56**, 439-443 (1996).
- Schott Glaswerke, Technical Bulletin, 1993.
- Sedlák P., S. Luňák y P. Lederer, "Comparison of Photocatalytic Activities of 3d Transition Metal Ions for Hydrogen Peroxide Photolysis and Photoinitiated Hydroxylation of 2-hydroxybenzoic Acid", *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **52**, 2451-2456 (1987).
- Sedlák P., S. Luňák, J. Brodilová y P. Lederer, "Photocatalytic Effects of Fe(III) Compounds on the Hydroxylation of Benzoic Acid by Hydrogen Peroxide Initiated by UV-Radiation", *React. Kinet. Catal. Lett.*, **39**, 249-253 (1989).
- Siegel R. y J. R. Howell, "Thermal Radiation Heat Transfer", 3<sup>o</sup> ed., Hemisphere Pub. Co., Washington (1992).
- Spadoni G., C. Stramigioli y F. Santarelli, "Influence of a Reflecting Boundary on an Heterogeneous Photosensitized Reaction within a Plane Slab", *Chem. Eng. Commun.*, **4**, 643-649 (1980).
- Stramigioli C., F. Santarelli, G. Spiga y P. Vestrucci, "Sun Driven Photochemical Reaction in a Horizontal Plane Slab", *Chem. Eng. Commun.*, **16**, 205 (1982).
- Sun Y. y J. J. Pignatello, "Photochemical Reactions Involved in the Total Mineralization of 2,4 - D by Fe<sup>+3</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV", *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 2, 304-310 (1993a).
- Sun Y. y J. J. Pignatello, "The Identification of the Products of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid Oxidation by Fe<sup>+3</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>", *J. Agric. Fd. Chem.*, **41**, 1139-1142 (1993b).

- van Heuklon T. K., "Estimating Atmospheric Ozone for Solar Radiation Models", *Solar Energy*, **22**, 63-68 (1979).
- van Well M., R. Dillert, D. Bahnemann, V. Benz y M. Müller, "A Novel Nonconcentrating Reactor for Solar Water Detoxification", *Solar Engineering, ASME*, 43-52 (1996).
- Walling C. y A. Goosen, "Mechanism of the Ferric Ion Catalized Decomposition of Hydrogen Peroxido. Effect of Organic Substrates", *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 9, 2987-2991 (1973).
- Whitaker S, "Fundamental Principles of Heat Transfer", Pergamon Press: New York, 1977.
- Wyness P., J. Klausner, D. Goswami y K. Schanze, "Performance of Nonconcentrating Solar Photocatalytic Oxidation Reactors, Part i: Flat-Plate Configuration", *J. Sol. Energ. Eng.*, **116**, 2-7 (1994).
- Zepp R. G. y Cline D. M., "Rates of Direct Photolysis in Aquatic Environment", *Envir. Sci. Technol.*, 11, 359-366 (1977).
- Zepp R. G., B. C. Faust y J. Hoigné, "Hydroxyl Radical Formation in Aqueous Reactions (pH = 3-8) of Iron (II) with Hydrogen Peroxide: the Photo-Fenton Reaction", *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 2, 313-319 (1992).

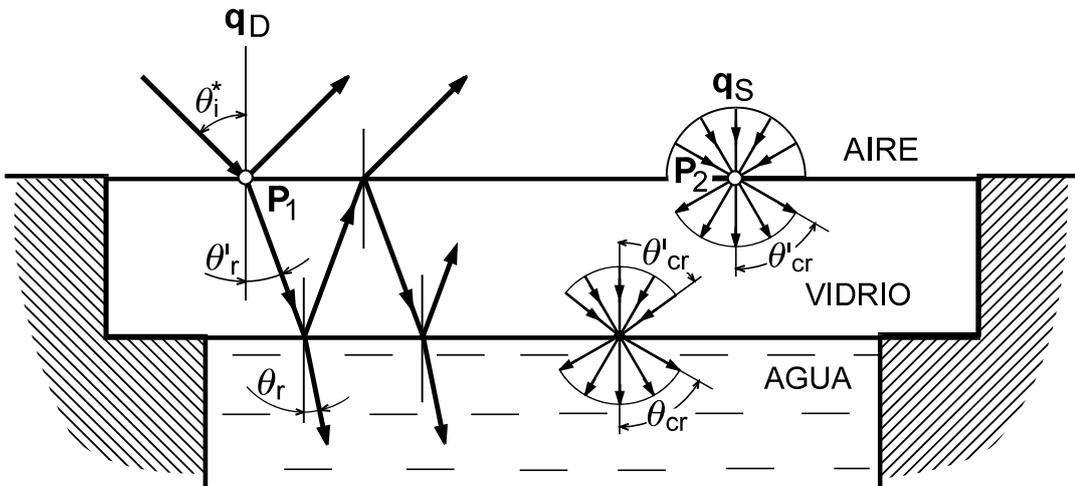
## **APÉNDICES**

## APENDICE A

### Condición de Contorno en $x = 0$

Como se muestra en la Figura 1, la condición de contorno en  $x = 0$  se puede dividir en tres componentes (Cengel y Ozisik, 1984): (i) radiación directa refractada ( $I_{\lambda,1}$ ), (ii) radiación difusa refractada ( $I_{\lambda,2}$ ), y (iii) radiación proveniente desde el interior del reactor que se refleja en la interfaz solución acuosa - placa de vidrio. Entonces,

$$I_{\lambda\omega}(0) = I_{\lambda,1} + I_{\lambda,2} + I_{\lambda,3} \quad (\text{A.1})$$



**Figura A.1. Variables involucradas en el Análisis Teórico de la  
Condición de Contorno en  $x = 0$**

**Radiación directa refractada.** Esta componente de la condición de contorno puede ser definida por la siguiente ecuación:

$$I_{\lambda,1} = f_{\lambda} \delta(\mu - \mu_r) \delta(\phi - \phi_r) \quad (\text{A.2})$$

donde  $f_\lambda$  es una constante que debe ser evaluada. Realizando un balance de energía en el punto  $P_1$  (Figura A.1), se obtiene:

$$\int_0^{2\pi} d\phi^* \int_0^1 (f_\lambda^*(\mu^*) - f_\lambda^*(\mu^*) \rho_{a-p}(\mu^*)) \delta(\mu^* - \mu_i^*) \delta(\phi^* - \phi_i^*) \mu^* d\mu^* = \int_0^{2\pi} d\phi' \int_{\mu'_{cr}}^1 f_\lambda'(\mu') \delta(\mu' - \mu'_r) \delta(\phi' - \phi'_r) \mu' d\mu' \quad (A.3)$$

Integrando la ecuación A.3 se llega a:

$$f_\lambda'(\mu'_r) = f_\lambda^*(\mu_i^*) [1 - \rho_{a-p}(\mu_i^*)] \frac{\mu_i^*}{\mu'_r} \quad (A.4)$$

El flujo de radiación solar directa que incide sobre la superficie del reactor para una longitud de onda  $\lambda$ , está dado por:

$$q_{D,\lambda} = \int_0^{2\pi} d\phi^* \int_0^1 f_\lambda^*(\mu^*) \delta(\mu^* - \mu_i^*) \delta(\phi^* - \phi_i^*) \mu^* d\mu^* = f_\lambda^*(\mu_i^*) \mu_i^* \quad (A.5)$$

Sustituyendo la ecuación A.5 en la A.4, se obtiene:

$$f_\lambda'(\mu'_r) = [1 - \rho_{a-p}(\mu_i^*)] \frac{q_{D,\lambda}}{\mu'_r} \quad (A.6)$$

Un balance de energía en la interfaz placa de vidrio – solución acuosa, se puede escribir de la siguiente forma:

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_{\mu_{cr}}^1 f_{\lambda}(\mu) \delta(\mu - \mu_r) \delta(\phi - \phi_r) \mu d\mu = \int_0^{2\pi} d\phi' \int_{\mu'_{cr}}^1 \{ f'_{\lambda}(\mu') \tau_{\lambda}(\mu') [1 - \rho_{p-w}(\mu')] + f'_{\lambda}(\mu') \tau_{\lambda}^3(\mu') \rho_{a-p}(\mu') \rho_{p-w}(\mu') [1 - \rho_{p-w}(\mu')] + \dots \} \delta(\mu' - \mu_r) \delta(\phi' - \phi_r) \mu' d\mu' \quad (A.7)$$

donde

$$\tau_{\lambda}(\mu') = \exp(-\kappa_{p,\lambda} \frac{e}{\mu'}) \quad (A.8)$$

Integrando la ecuación A.7 se llega a:

$$f_{\lambda}(\mu_r) = \frac{f'_{\lambda}(\mu'_r) \mu'_r}{\mu_r} \tau_{\lambda}(\mu'_r) [1 - \rho_{p-w}(\mu'_r)] [1 + \tau_{\lambda}^2(\mu'_r) \rho_{a-p}(\mu'_r) \rho_{p-w}(\mu'_r) + \dots] = \frac{f'_{\lambda}(\mu'_r) \mu'_r}{\mu_r} \tau_{\lambda}(\mu'_r) [1 - \rho_{p-w}(\mu'_r)] \frac{1}{1 - \tau_{\lambda}^2(\mu'_r) \rho_{a-p}(\mu'_r) \rho_{p-w}(\mu'_r)} \quad (A.9)$$

Sustituyendo la ecuación A.6 en la A.9 y el resultado en la ecuación A.3, finalmente se tiene:

$$I_{\lambda,1} = \frac{[1 - \rho_{a-p}(\mu_i^*)] q_{D,\lambda}}{\mu_r} \frac{[1 - \rho_{p-w}(\mu'_r)] \tau_{\lambda}(\mu'_r)}{1 - \tau_{\lambda}^2(\mu'_r) \rho_{a-p}(\mu'_r) \rho_{p-w}(\mu'_r)} \delta(\mu - \mu_r) \delta(\phi - \phi_r) \quad (A.10)$$

**Radiación difusa refractada.** Esta componente de la radiación solar ultravioleta se puede obtener a través de la siguiente ecuación general:

$$I_{\lambda,2} = f_{\lambda} \quad (\text{A.11})$$

donde  $f_{\lambda}$  es una constante que se debe evaluar.

Para obtener  $f_{\lambda}$  se realiza un balance de energía en el punto P<sub>2</sub> (Figura A.1):

$$\int_0^{2\pi} d\phi^* \int_0^1 (f_{\lambda}^* - f_{\lambda}^* \rho_{a-p}(\mu^*)) \mu^* d\mu^* = \int_0^{2\pi} d\phi' \int_{\mu'_{cr}}^1 f'_{\lambda}(\mu') \mu' d\mu' \quad (\text{A.12})$$

De acuerdo a la Ley de Snell, se deriva la siguiente relación:

$$\mu^* d\mu^* = \frac{n_p^2}{n_a^2} \mu' d\mu' \quad (\text{A.13})$$

Sustituyendo la ecuación A.13 en la A.12 y resolviendo, se tiene:

$$f'_{\lambda}(\mu') = f_{\lambda}^* \left[ 1 - \rho_{a-p}(\mu^*) \right] \frac{n_p^2}{n_a^2} \quad (\text{A.14})$$

El flujo de radiación solar difusa, incidente sobre la superficie del reactor para una dada longitud de onda  $\lambda$ , se determina a partir de:

$$q_{S,\lambda} = \int_0^{2\pi} d\phi^* \int_0^1 f_{\lambda}^* \mu^* d\mu^* = \pi f_{\lambda}^* \quad (\text{A.15})$$

Entonces, a partir de la ecuación A.14 y A.15, se obtiene:

$$f'_\lambda(\mu') = \frac{q_{S,\lambda}}{\pi} \left[ 1 - \rho_{a-p}(\mu^*) \right] \frac{n_p^2}{n_a^2} \quad (\text{A.16})$$

Para establecer una relación entre  $f'(\mu')$  y  $f(\mu)$  se puede escribir un balance de energía en la interfaz placa de vidrio – solución acuosa:

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_{\mu_{cr}}^1 f_\lambda(\mu) \mu d\mu = \int_0^{2\pi} d\phi' \int_{\mu'_{cr}}^1 \left\{ f'_\lambda(\mu') \tau_\lambda(\mu') \left[ 1 - \rho_{p-w}(\mu') \right] + f'_\lambda(\mu') \tau_\lambda^3(\mu') \rho_{a-p}(\mu') \rho_{p-w}(\mu') \left[ 1 - \rho_{p-w}(\mu') \right] + \dots \right\} \mu' d\mu' \quad (\text{A.17})$$

Considerando nuevamente la relación derivada de la Ley de Snell

$$\mu' d\mu' = \frac{n_w^2}{n_p^2} \mu d\mu \quad (\text{A.18})$$

y resolviendo la ecuación A.17, se obtiene:

$$f_\lambda(\mu) = f'_\lambda(\mu') \tau_\lambda(\mu') \left[ 1 - \rho_{p-w}(\mu') \right] \frac{n_w^2}{n_p^2} \left[ 1 + \tau_\lambda^2(\mu') \rho_{a-p}(\mu') \rho_{p-w}(\mu') + \dots \right] = f'_\lambda(\mu') \tau_\lambda(\mu') \left[ 1 - \rho_{p-w}(\mu') \right] \frac{n_w^2}{n_p^2} \frac{1}{1 - \tau_\lambda^2(\mu') \rho_{a-p}(\mu') \rho_{p-w}(\mu')} \quad (\text{A.19})$$

Sustituyendo la ecuación A.16 en la A.19 y considerando la ecuación A.11, finalmente se encuentra:

$$I_{\lambda,2} = \frac{[1 - \rho_{a-p}(\mu^*)] q_{S,\lambda}}{\pi} \frac{n_w^2}{n_a^2} \frac{[1 - \rho_{p-w}(\mu')] \tau_\lambda(\mu')}{1 - \tau_\lambda^2(\mu') \rho_{a-p}(\mu') \rho_{p-w}(\mu')} \quad (\text{A.20})$$

**Radiación reflejada internamente en la interfaz solución acuosa–placa de vidrio.** Esta componente de la condición de contorno está dada por:

$$I_{\lambda,3} = \rho_{w-p}(\mu) I_{\lambda\omega}^-(0) \quad (\text{A.21})$$

Finalmente, sustituyendo las ecuaciones A.10, A.20 y A.21 en la A.1, se puede obtener la ecuación III.7.

## APENDICE B

### Velocidad Volumétrica Local de Absorción de Fotones y

#### Flujo de Radiación Neto Local

La solución al problema de radiación definido por las ecuaciones III.6 a III.8, se puede representar formalmente por medio de las relaciones:

$$I_{\lambda\omega}^+(x) = F_0(\mu, \phi) \exp\left(-\frac{\kappa_\lambda}{\mu} x\right) \quad (\mu > 0) \quad (\text{B.1})$$

$$I_{\lambda\omega}^-(x) = F_L(\mu, \phi) \exp\left[\frac{\kappa_\lambda}{\mu} (L - x)\right] \quad (\mu < 0) \quad (\text{B.2})$$

donde las funciones  $F_0(\mu, \phi)$  y  $F_L(\mu, \phi)$  están dada por las siguientes expresiones:

$$F_0(\mu, \phi) = \frac{[1 - \rho_{a-p}(\mu_i^*)] q_{D,\lambda}}{\mu_r} \frac{[1 - \rho_{p-w}(\mu_r')] \tau_\lambda(\mu_r')}{1 - \tau_\lambda^2(\mu_r') \rho_{a-p}(\mu_r') \rho_{p-w}(\mu_r')} \delta(\mu - \mu_r) \delta(\phi - \phi_r) + \frac{[1 - \rho_{a-p}(\mu^*)] q_{S,\lambda}}{\pi} \frac{n_w^2}{n_a^2} \frac{[1 - \rho_{p-w}(\mu')] \tau_\lambda(\mu')}{1 - \tau_\lambda^2(\mu') \rho_{a-p}(\mu') \rho_{p-w}(\mu')} + \rho_{w-p}(\mu) \rho_B \frac{q_{B,\lambda}}{\pi} \exp\left(-\frac{\kappa_\lambda}{\mu} L\right) \quad (\text{B.3})$$

$$F_L(\mu, \phi) = \rho_B \frac{q_{B,\lambda}}{\pi} \quad (\text{B.4})$$

Se debe evaluar el flujo de radiación en el fondo del reactor ( $q_{B,\lambda}$ ), ya que está incluido en las ecuaciones B.3 y B.4.

**Velocidad Volumétrica Local de Absorción de Fotones (LVRPA).** A partir de la ecuación III.9, la LVREA se puede obtener a partir de la siguiente expresión:

$$e_{\lambda}^a(x) = \kappa_{\lambda} \int_{4\pi} I_{\lambda\omega}(x) d\omega = \kappa_{\lambda} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^1 I_{\lambda\omega}^+(x) d\mu + \kappa_{\lambda} \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^0 I_{\lambda\omega}^-(x) d\mu \quad (\text{B.5})$$

Considerando las ecuaciones B.1 a B.4 y realizando la integración de la B.5, finalmente se llega a la ecuación III.11.

**Flujo de Radiación en el fondo del reactor.** El flujo de radiación que alcanza el fondo del reactor se obtiene a partir de su definición:

$$q_{B,\lambda} = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^1 I_{\lambda\omega}^+(L) \mu d\mu \quad (\text{B.6})$$

Evaluando la ecuación B.1 en  $x = L$ , se puede obtener:

$$I_{\lambda\omega}^+(L) = F_0(\mu, \phi) \exp\left(-\frac{\kappa_{\lambda}}{\mu} L\right) \quad (\text{B.7})$$

Sustituyendo la ecuación B.7 en la B.6 y resolviendo la ecuación resultante, se llega a:

$$q_{B,\lambda} = 2\rho_B q_{B,\lambda} \int_0^1 \rho_{w-p}(\mu) \exp(-2\kappa_{\lambda}/\mu) \mu d\mu + q_{D,\lambda} \frac{[1 - \rho_{a-p}(\mu_i^*)][1 - \rho_{p-w}(\mu_r')]\tau_{\lambda}(\mu_r')}{1 - \tau_{\lambda}^2(\mu_r') \rho_{a-p}(\mu_r') \rho_{p-w}(\mu_r')} \times \exp(-\kappa_{\lambda} L/\mu_r) + 2q_{S,\lambda} \frac{n_w^2}{n_a^2} \int_{\mu_{cr}}^1 \frac{[1 - \rho_{a-p}(\mu^*)][1 - \rho_{p-w}(\mu')]\tau_{\lambda}(\mu')}{1 - \tau_{\lambda}^2(\mu') \rho_{a-p}(\mu') \rho_{p-w}(\mu')} \exp(-\kappa_{\lambda} L/\mu) \mu d\mu \quad (\text{B.8})$$

A partir de la ecuación B.8, se obtiene la siguiente expresión para evaluar el flujo de radiación en el fondo del reactor:

$$q_{B,\lambda} = \frac{1}{1 - 2\rho_B \int_0^1 \rho_{w-p}(\mu) \exp(-2\kappa_\lambda / \mu) \mu d\mu} \left\{ q_{D,\lambda} \frac{[1 - \rho_{a-p}(\mu_i^*)][1 - \rho_{p-w}(\mu_r')]\tau_\lambda(\mu_r')}{1 - \tau_\lambda^2(\mu_r') \rho_{a-p}(\mu_r') \rho_{p-w}(\mu_r')} \times \right. \\ \left. \exp(-\kappa_\lambda L / \mu_r) + 2q_{S,\lambda} \frac{n_w^2}{n_a^2} \int_{\mu_{cr}}^1 \frac{[1 - \rho_{a-p}(\mu^*)][1 - \rho_{p-w}(\mu')]\tau_\lambda(\mu')}{1 - \tau_\lambda^2(\mu') \rho_{a-p}(\mu') \rho_{p-w}(\mu')} \exp(-\kappa_\lambda L / \mu) \mu d\mu \right\} \quad (B.9)$$

**Flujo de radiación Neto Local (LNRF).** A partir de su definición (ecuación III.10), la LNRF se puede representar por:

$$q_{n,\lambda}(x) = \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 I_{\lambda\omega}(x) \mu d\mu = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^1 I_{\lambda\omega}^+(x) \mu d\mu + \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^0 I_{\lambda\omega}^-(x) \mu d\mu \quad (B.10)$$

Sustituyendo las ecuaciones B.1 a B.4 en la ecuación B.10 y resolviendo la integral resultante, finalmente se obtiene la ecuación III.12.

## APENDICE C

**Análisis de Datos Experimentales.** Partiendo de la ecuación III.14, se puede despejar la velocidad de reacción:

$$\langle R_{ox}(x) \rangle_L = -\frac{V_T}{V_R} \frac{dC_{ox}(t)}{dt} \quad (C.1)$$

Por lo tanto, de las gráficas concentración del actinómetro en función del tiempo, se obtiene la pendiente.

A continuación se presentan las curvas de cada una de las corridas experimentales llevadas a cabo.

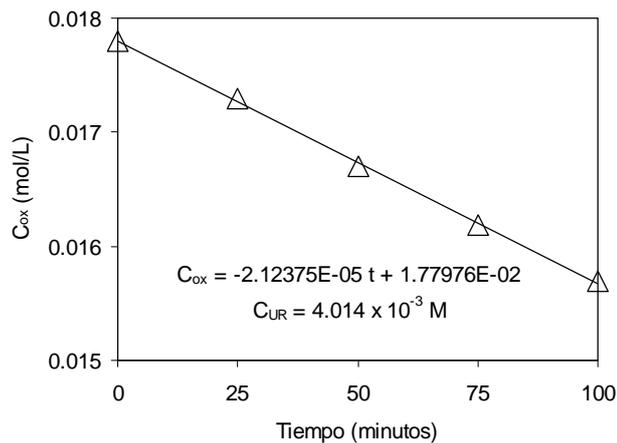


Figura C.1. Reactor posicionado en forma horizontal ( $\langle \theta_i^* \rangle = 35^\circ$ )

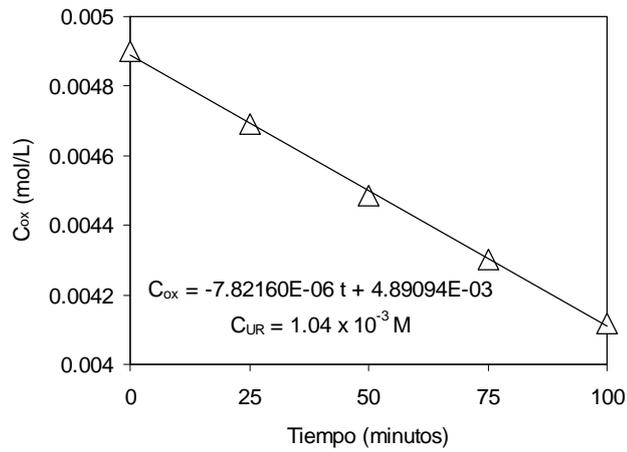


Figura C.2. Reactor posicionado en forma horizontal ( $\langle \theta_i^* \rangle = 36^\circ$ )

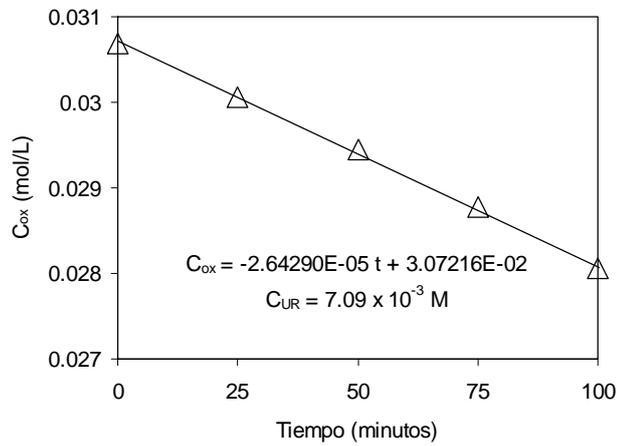


Figura C.3. Reactor posicionado en forma horizontal ( $\langle \theta_i^* \rangle = 34.5^\circ$ )

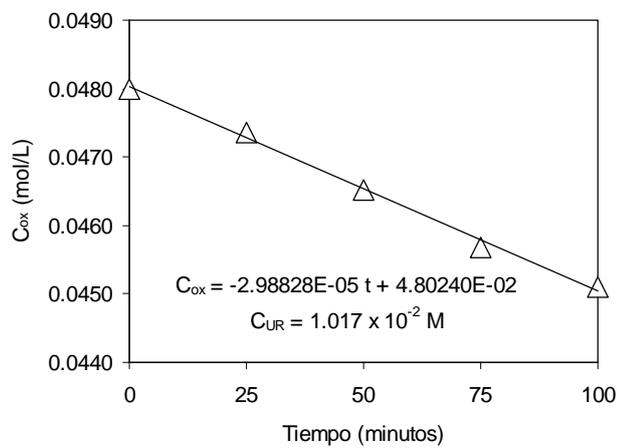


Figura C.4. Reactor posicionado en forma horizontal ( $\langle \theta_i^* \rangle = 35.5^\circ$ )

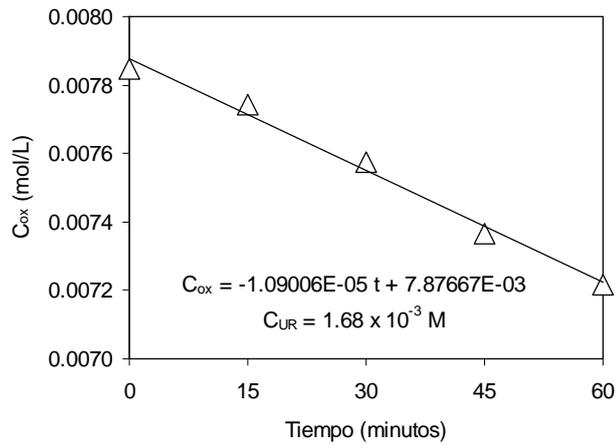


Figura C.5. Reactor posicionado en forma horizontal ( $\langle \theta_i^* \rangle = 36^\circ$ )

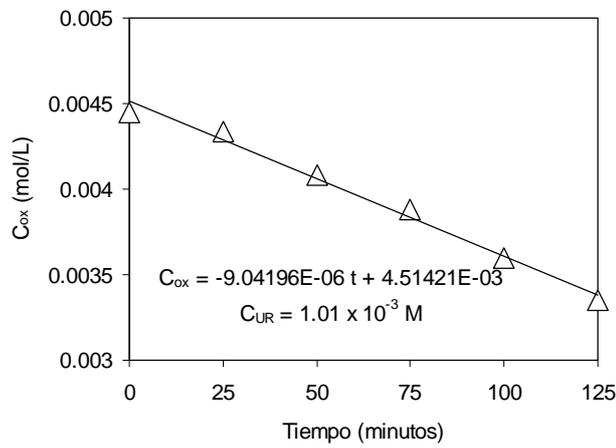


Figura C.6. Reactor posicionado en forma horizontal y a  $0^\circ$  respecto al sol ( $\langle \theta_i^* \rangle = 26.3^\circ$ )

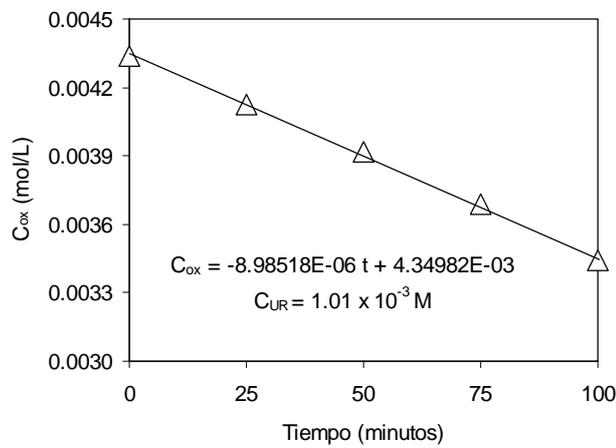


Figura C.7. Reactor posicionado en forma horizontal y a  $90^\circ$  respecto al sol ( $\langle \theta_i^* \rangle = 28.15^\circ$ )

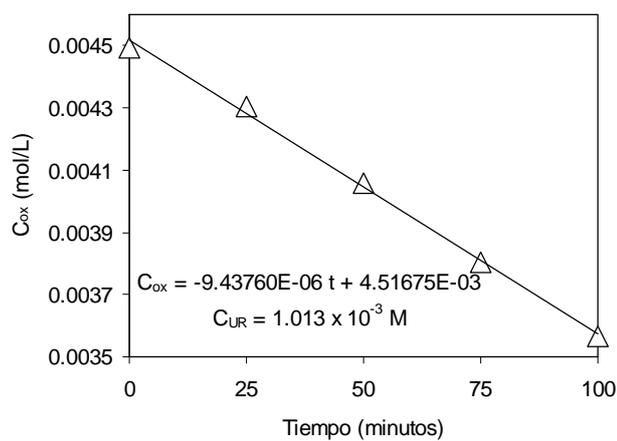


Figura C.8. Reactor posicionado en forma horizontal y a  $45^\circ$  respecto al sol ( $\langle \theta_i^* \rangle = 28.5^\circ$ )

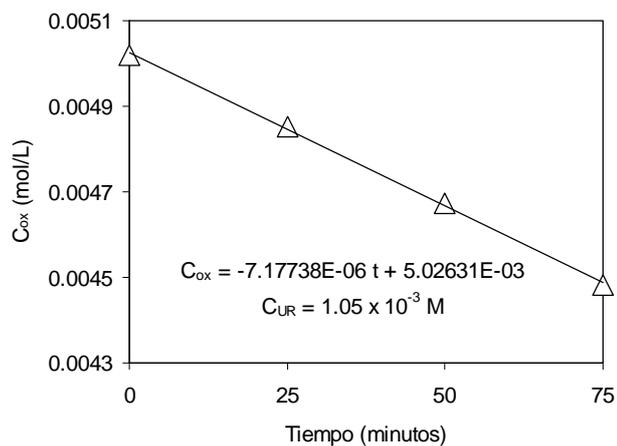


Figura C.9. Reactor posicionado en forma horizontal ( $\langle \theta_i^* \rangle = 41.52^\circ$ )

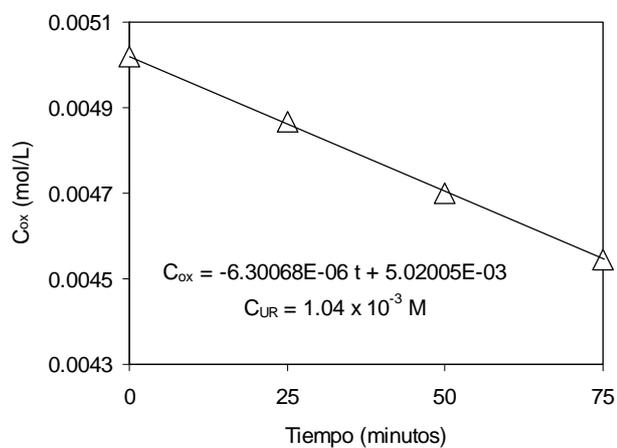


Figura C.10. Reactor posicionado en forma horizontal ( $\langle \theta_i^* \rangle = 45.36^\circ$ )

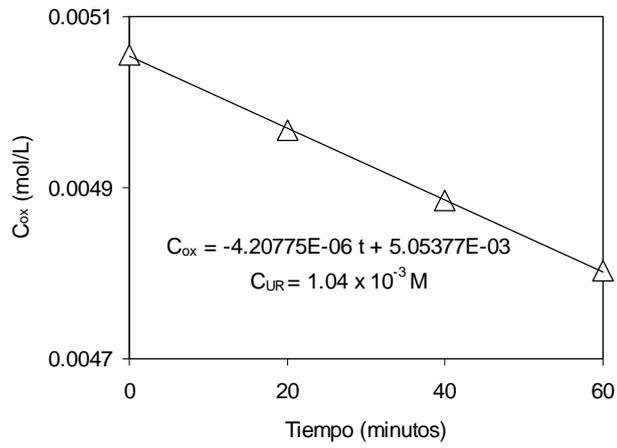


Figura C.11. Reactor posicionado en forma horizontal ( $\langle \theta_i^* \rangle = 55.47^\circ$ )

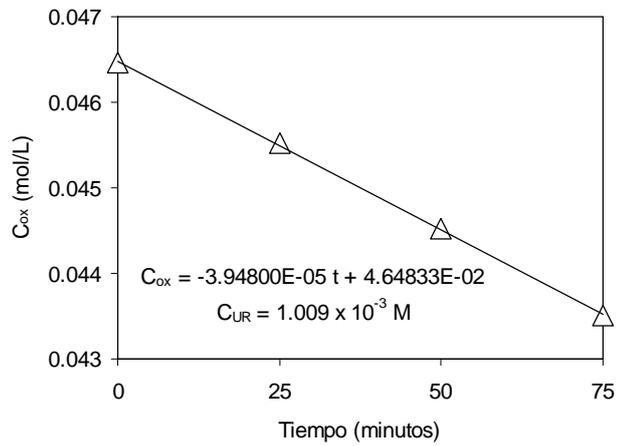


Figura C.12. Reactor posicionado en forma normal al sol ( $\langle \theta_i^* \rangle = 19.12^\circ$ )

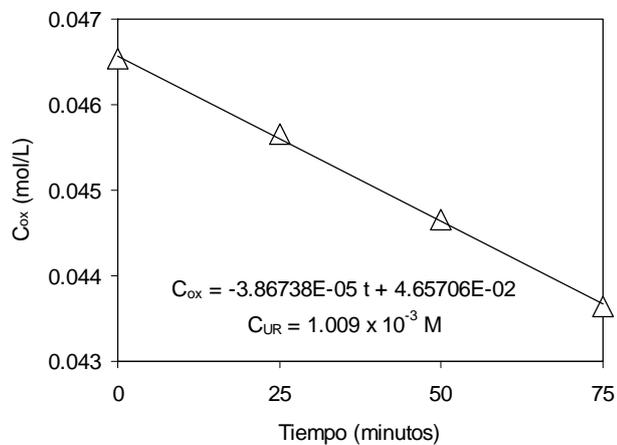


Figura C.13. Reactor posicionado en forma normal al sol ( $\langle \theta_i^* \rangle = 28.64^\circ$ )

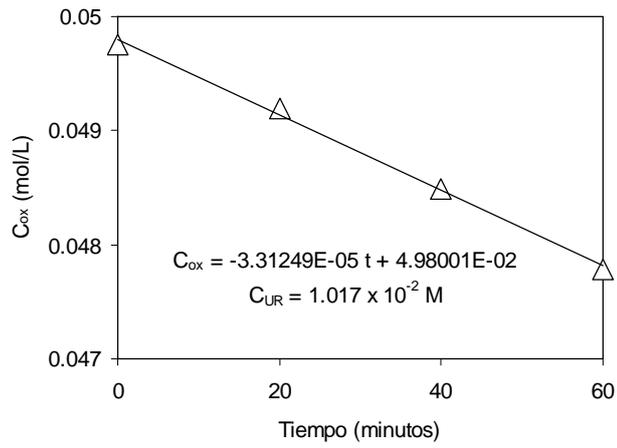


Figura C.14. Reactor posicionado en forma normal al sol ( $\langle \theta_i^* \rangle = 41.52^\circ$ )

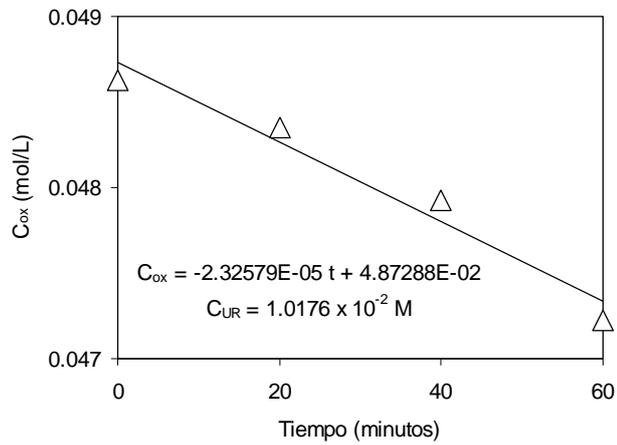


Figura C.15. Reactor posicionado en forma normal al sol ( $\langle \theta_i^* \rangle = 50.85^\circ$ )

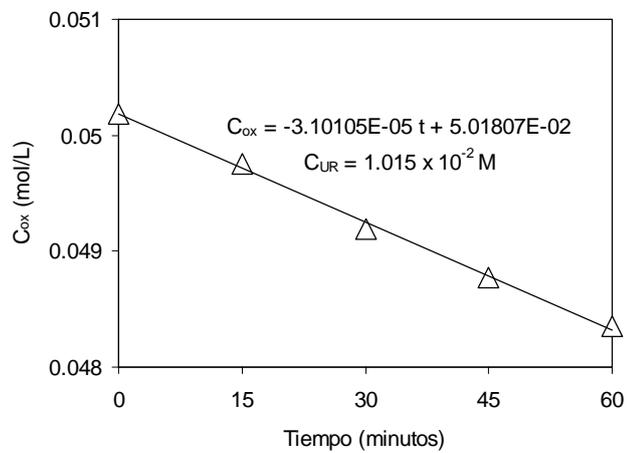


Figura C.16. Reactor posicionado en forma normal al sol ( $\langle \theta_i^* \rangle = 37.25^\circ$ )