

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

Tesis para la obtención del Grado-Académico de:
Doctora en Ingeniería Química

MODELADO Y CARACTERIZACIÓN
EXPERIMENTAL DE LOS EFECTOS DIFUSIVOS EN
PROCESOS FOTOCATALÍTICOS CON RADIACIÓN
UV EN MEDIOS ACUOSOS

Por:

Ing. Qca. María de los Milagros Ballari

Realizada en:

INTEC (Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química)
Universidad Nacional del Litoral – CONICET

Director: Dr. Alberto E. Cassano

Codirector: Dr. Orlando M. Alfano

Jurado: Dra. Ana Lea Cukierman

Dr. Miguel A. Laborde

Dr. Ulises A. Sedran

Lo importante no es llegar...lo importante es el camino

AGRADECIMIENTOS

A mis directores, Dr. Alberto E. Cassano y Dr. Orlando M. Alfano, por su orientación y planificación del trabajo de investigación.

A los miembros del Jurado por su interés y participación en la evaluación de la presente tesis.

Al Dr. Rodolfo J. Brandi por su valiosísima colaboración y amistad.

A todos mis compañeros del grupo de reactores por su amistad y cooperación en diferentes tareas del trabajo de tesis, en especial al Ing. Gerardo Rintoul, al Sr. Ramón Saavedra y al Sr. Antonio Negro.

A mis compañeros becarios, especialmente a Julio, Susana, Alejandro, Gustavo, Jorgelina, Guadalupe y Eugenia, por brindarme su amistad.

A mi familia por su gran apoyo.

A mi compañerito por su sostén y por compartir el camino juntos.

Al personal del Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC) y del Centro Regional de Investigación y Desarrollo (CERIDE).

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Universidad Nacional del Litoral (UNL) y Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica por el apoyo financiero.

RESUMEN

La fotocatalisis heterogénea es una técnica avanzada de oxidación para descontaminación de agua y aire. Este proceso utiliza un semiconductor como catalizador, generalmente dióxido de titanio, que es activado por radiación ultravioleta. La ventaja de esta tecnología es que logra mineralizar completamente compuestos orgánicos contaminantes, transformándolos en dióxido de carbono, agua y ácidos minerales.

En la mayoría de los estudios cinéticos realizados en reactores fotocatalíticos que utilizan dióxido de titanio en suspensión, se han considerado condiciones de mezcla perfecta para la determinación de los correspondientes parámetros. Sin embargo, bajo determinadas condiciones de operación del fotorreactor, las limitaciones a la transferencia de materia se hacen presentes disminuyendo la eficiencia del fotorreactor y enmascarando una supuesta cinética intrínseca que se quiere determinar.

En la presente tesis se estudian los efectos difusivos en un proceso de degradación fotocatalítica de un contaminante modelo (ácido dicloroacético) en medio acuoso, empleando un reactor de lecho suspendido y dióxido de titanio como catalizador.

Esto incluye el análisis y diseño del reactor donde se llevó a cabo el proceso, la evaluación del campo de radiación en el interior del mismo, el desarrollo de la expresión cinética de la reacción a partir de un mecanismo de degradación fotocatalítico del ácido dicloroacético y la obtención de sus correspondientes parámetros cinéticos en condiciones ideales de operación del fotorreactor.

Se hace hincapié especialmente en el planteo y resolución de un modelo matemático para el balance de materia del reactor que predice las limitaciones difusivas del contaminante. Con este modelo se observan significativos gradientes de concentración en el seno del fluido que derivan de la no uniformidad del campo de radiación y que pueden conducir a las limitaciones de transporte de materia, disminuyendo la eficiencia del fotorreactor. Estos gradientes de concentración son muy difíciles de evitar, y pueden ser eliminados solamente si el reactor es operado bajo fuertes condiciones de mezclado.

Además es analizada la posible existencia de limitaciones de transporte interfacial externo e interno a la partícula catalítica (o aglomerados). En este último caso, se recurre a una definición especial del factor de efectividad para este tipo de reactores, pudiendo ser estudiados separadamente los efectos acoplados de gradientes de concentración y restricciones a la penetración de la luz en el aglomerado de partículas de dióxido de titanio.

Finalmente se realiza la validación experimental del modelo matemático propuesto, que predice la aparición de limitaciones de transferencia de materia bajo ciertas condiciones de operación del reactor. Se demuestra que bajo condiciones de un mezclado deficiente los datos experimentales obtenidos son ajustados mejor por el modelo riguroso que por el modelo de mezcla perfecta, extensamente utilizado para describir matemáticamente a los fotorreactores de lecho suspendido. También se determinan bajo qué condiciones operativas del reactor comienzan las limitaciones a la transferencia de materia y el sistema se aleja del régimen cinético puro.

ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS	iii
RESUMEN	iv
ÍNDICE GENERAL	vi
ÍNDICE DE FIGURAS	xiv
ÍNDICE DE TABLAS	xxiii
CAPÍTULO I	
INTRODUCCIÓN	1
I.1. Importancia científica-técnica de la fotocatalisis heterogénea	2
I.2. Descontaminación de agua mediante fotocatalisis heterogénea	4
I.3. Otras aplicaciones de la fotocatalisis heterogénea	10
I.4. Aspectos originales del trabajo propuesto	13
I.5. Metodología de trabajo	15
CAPÍTULO II	
ESTUDIO TEÓRICO Y COMPUTACIONAL DE LAS LIMITACIONES DE TRANSFERENCIA DE MATERIA EN REACTORES FOTOCATALÍTICOS DE LECHO SUSPENDIDO. PERFILES DE CONCENTRACIÓN EN EL SENO DEL FLUIDO	17
II.1. Introducción	19
II.2. Descripción del dispositivo experimental adoptado para las simulaciones teóricas	22
II.3. Modelos teóricos	24
II.3.1. Balance de cantidad de movimiento	24

II.3.2. Balance de materia	26
II.3.3. Expresión cinética	27
II.3.4. Balance de radiación	28
II.3.5. Simplificaciones del balance de materia en el reactor	31
II.3.5.1. La simplificación del pseudo estado estacionario	31
II.3.5.2. El sistema perfectamente mezclado	32
II.4. Soluciones numéricas y parámetros del modelo	33
II.5. Resultados	38
II.5.1. Comparación del reactor en estado transiente con la aproximación del pseudo estado estacionario	38
II.5.2. Perfiles de radiación en el seno del fluido	40
II.5.3. Perfiles de concentración macroscópicos	43
II.5.4. Efecto de la concentración de catalizador y de la velocidad de irradiación	48
II.5.5. Efecto del aumento virtual de la velocidad de reacción	55
II.5.6. Efecto del aumento virtual de la longitud del reactor	57
 CAPÍTULO III	
ESTUDIO TEÓRICO Y COMPUTACIONAL DE LAS LIMITACIONES DE TRANSFERENCIA DE MATERIA EN REACTORES FOTOCATALÍTICOS DE LECHO SUSPENDIDO. RESISTENCIA EXTERNA E INTERNA A LA PARTICULA	
	60
III.1. Introducción	62
III.2. Transferencia de materia externa sólido-líquido	64
III.2.1. Ecuaciones básicas	65
III.2.2. Modelado del control de transferencia de materia externo	65

III.3. Limitaciones de transferencia de materia interna a la partícula	74
III.3.1. Factor de efectividad	75
III.3.2. Ecuación cinética por unidad de volumen de partícula	79
III.3.3. Balance de materia en la partícula	80
III.3.4. Distribución de la absorción de fotones dentro de la partícula	81
III.3.5. El factor de efectividad difusivo	87
III.3.6. El factor de efectividad de atenuación	91
CAPÍTULO IV	
DESCRIPCIÓN DEL DISPOSITIVO Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL PARA LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL ÁCIDO DICLOROACÉTICO Y DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE CONTORNO DE RADIACIÓN DEL REACTOR	95
IV.1. Introducción	97
IV.2. Descripción del equipo experimental	98
IV.3. Procedimiento de operación del reactor	107
IV.4. Métodos analíticos	110
IV.4.1. Cromatografía de intercambio iónico	110
IV.4.2. Carbono orgánico total	116
IV.5. Determinación experimental de las condiciones de contorno de radiación	117
IV.5.1. Modelo teórico	118
IV.5.2. Experimental	127
IV.5.3. Resultados	129

CAPÍTULO V**ESTUDIO EXPERIMENTAL Y MODELADO DE LA CINÉTICA DE DEGRADACIÓN DEL ÁCIDO DICLOROACÉTICO BAJO CONDICIONES DE MEZCLA PERFECTA EN EL REACTOR** 132**V.1. Introducción** 134**V.2. Mecanismo de reacción** 137**V.3. Modelo cinético** 140

V.3.1. Balances de sitios activos 140

V.3.2. Expresión cinética de la degradación del ácido dicloroacético 142

V.3.3. Velocidad de degradación del DCA por unidad de volumen de suspensión 146

V.3.4. Casos límites de la expresión cinética de degradación de DCA 147

V.3.4.1. Baja concentración de especies reactivas 147

V.3.4.2. Elevados niveles de irradiación 148

V.3.4.3. Bajos niveles de irradiación 149

V.4. Balance de radiación 150

V.4.1. Propiedades ópticas 150

V.5. Balance de materia 150**V.6. Estimación de parámetros cinéticos** 152**V.7. Resultados** 153

V.7.1. Perfiles de radiación 153

V.7.2. Verificación de ausencia de adsorción de DCA 154

V.7.3. Experiencias fotocatalíticas realizadas 155

V.7.4. Estimación de parámetros 157

V.7.5. Factor de efectividad global 159

V.7.6. Resultados experimentales versus modelo 162

V.7.7. Efecto de la concentración de catalizador	172
V.7.8. Efecto de la concentración inicial de DCA	175
V.7.9. Efecto del nivel de irradiación	177
CAPÍTULO VI	
VALIDACIÓN EXPERIMENTAL DEL MODELO PREDICTIVO DE LAS LIMITACIONES DE TRANSFERENCIA DE MATERIA EN EL FOTORREACTOR	180
VI.1. Introducción	182
VI.2. Experimental	183
VI.3. Modelos teóricos	184
VI.4. Resultados	186
VI.4.1. Experiencias fotocatalíticas realizadas bajo posible control difusivo	186
VI.4.2. Resultados experimentales versus modelo bi-dimensional transiente y modelo de mezcla perfecta	187
VI.4.3. Verificación de la obtención de parámetros cinéticos bajo condiciones de mezcla perfecta	197
VI.4.4. Diferencias relativas porcentuales entre el TM y el PMM	202
VI.4.5. Simulaciones en reactores de diferentes espesores	207
CAPÍTULO VII	
CONCLUSIONES	212
APÉNDICE A	
EL REACTOR FOTOCATALÍTICO DE LECHO SUSPENDIDO DE PLACAS PLANAS	218

APÉNDICE B

EL TANQUE PERFECTAMENTE MEZCLADO CONTINUO CON COMPOSICIÓN VARIABLE	224
---	------------

APÉNDICE C

TRANPORTE DE RADIACIÓN EN MEDIOS HETEROGÉNEOS. DEFINICIONES Y ECUACIÓN DE TRANSFERENCIA DE RADIACIÓN	227
---	------------

C.1. Definiciones	228
C.1.1. Intensidad específica espectral de radiación	228
C.1.2. Radiación incidente	229
C.1.3. Velocidad volumétrica de absorción de fotones (LVRPA)	230
C.2. Ecuación de transferencia de radiación (RTE)	231

APÉNDICE D

EL REACTOR FOTOCATALÍTICO PERFCTAMENTE MEZCLADO CON RECICLO	233
--	------------

APÉNDICE E

SOLUCIÓN NUMÉRICA DEL BALANCE DE MATERIA EN EL REACTOR MEDIANTE EL MÉTODO DE DIFERENCIAS FINITAS	240
---	------------

E.1. Discretización	241
E.1.1. Discretización en el tiempo	242
E.1.2. Discretización en la dirección “z”	243
E.1.3. Discretización en la dirección “y”	244
E.1.4. Discretización de la expresión cinética	250
E.2. Sustitución	250

E.3. Algoritmo de solución	254
-----------------------------------	-----

APÉNDICE F

CORRELACIONES PARA LA ESTIMACIÓN DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN MOLECULAR BINARIO EN LÍQUIDOS INFINITAMENTE DILUIDOS	256
--	-----

F.1. Método de Wilke-Chang	257
-----------------------------------	-----

F.2. Correlación de Scheibel	258
-------------------------------------	-----

F.3. Correlación de Hayduk-Laudie	258
--	-----

F.4. Método de Tyn-Calus	259
---------------------------------	-----

F.5. Correlación de Hayduk-Minhas	259
--	-----

F.6. Correlación de Siddiqi-Lucas	259
--	-----

APÉNDICE G

SOLUCIÓN NUMÉRICA DEL BALANCE DE RADIACIÓN EN EL REACTOR MEDIANTE EL MÉTODO DE LA ORDENADA DISCRETA	260
--	-----

APÉNDICE H

SIMILITUD MATEMÁTICA DE LA TRANSFERENCIA DE RADIACIÓN CON EL FACTOR DE EFECTIVIDAD DE TRANSFERENCIA DE MATERIA EN PARTÍCULAS CATALÍTICAS ESFÉRICAS	264
---	-----

APÉNDICE I

CÁLCULO DE LA LONGITUD DE ENTRADA AL REACTOR PARA ALCANZAR UN FLUJO LAMINAR COMPLETAMENTE DESARROLLADO	268
---	-----

APÉNDICE J**ACTINOMETRÍA CON FERRIOXALATO DE POTASIO. TÉCNICA
EXPERIMENTAL** 271**J.1. Preparación de soluciones y reactivos** 272**J.2. Procedimiento** 273J.2.1. Estandarización de la solución de EDTA 0.1 M con CaCO_3 273J.2.2. Estandarización de la solución de Fe^{+3} 273

J.2.3. Medición actinométrica 274

APÉNDICE K**RESULTADOS EXPERIMENTALES DE CORRIDAS FOTOCATALÍTICAS
REALIZADAS BAJO CONDICIONES DE MEZCLA PERFECTA** 275**APÉNDICE L****ANÁLISIS DE DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE AGLOMERADOS
CATALÍTICOS MEDIANTE MICROSCOPIA ÓPTICA** 285**APÉNDICE M****RESULTADOS EXPERIMENTALES DE CORRIDAS FOTOCATALÍTICAS
REALIZADAS BAJO CONTROL DIFUSIVO** 294**NOMENCLATURA** 301**BIBLIOGRAFÍA** 310

ÍNDICE DE FIGURAS**CAPÍTULO I**

Figura I.1: Etapa de activación del fotocatalizador.	3
Figura I.2: Polvo de dióxido de titanio.	5
Figura I.3: Azulejos interiores recubiertos con TiO_2 en un ambiente hospitalario.	10
Figura I.4: Recubrimientos de TiO_2 sobre azulejos exteriores.	11
Figura I.5: Espejo antiniebla recubierto con TiO_2 .	12
Figura I.6: Esquema de solución para el modelado de un fotorreactor.	16

CAPÍTULO II

Figura II.1: Esquema del dispositivo experimental adoptado.	22
Figura II.2: Representación esquemática de las variables del campo de radiación dentro del reactor	30
Figura II.3: Función de fase de Henyey y Greenstein para diferentes factores de asimetría	31
Figura II.4: Perfiles de coeficientes de difusión turbulento para diferentes caudales de recirculación.	36
Figura II.5: Comparación de los modelos TM, PSSM y PMM y la influencia del efecto amortiguador del tanque.	40
Figura II.6: Velocidad volumétrica local de absorción de fotones como función de la principal dimensión de propagación de radiación dentro del espacio de reacción.	42
Figura II.7: Distribución angular de la intensidad de radiación específica.	43
Figura II.8: Perfiles de concentración del reactivo A dentro del reactor como función de la coordenada “y”.	46

Figura II.9: Perfiles de concentración del reactivo A dentro del reactor como función de la coordenada “z”.	47
Figura II.10: Perfiles de concentración para el reactivo A bajo caudales de recirculación muy altos pero con una concentración de catalizador y una velocidad de irradiación muy altas.	48
Figura II.11: Efecto de la concentración de catalizador.	51
Figura II.12: Velocidad inicial en el tanque como una función de la concentración de catalizador para diferentes caudales de recirculación.	52
Figura II.13: Efecto de la concentración de catalizador a bajos niveles de irradiación.	53
Figura II.14: Efecto de la velocidad de irradiación a bajas concentraciones de catalizador.	55
Figura II.15: Efecto del cambio virtual en la velocidad de reacción con altos niveles de irradiación y altas concentraciones de catalizador.	56
Figura II.16: Operación virtual de un reactor con una longitud iluminada de 80 cm.	58

CAPÍTULO III

Figura III.1: Efecto de la transferencia externa como una función del cambio en el coeficiente de transferencia de materia con el diámetro de la partícula para tres concentraciones de catalizador diferentes.	70
Figura III.2: Influencia del valor de la velocidad de reacción sobre el control de transferencia de materia externa, imponiendo un cambio virtual en la velocidad de recombinación de electrones y huecos.	71
Figura III.3: Influencia del valor de la velocidad de reacción sobre el control de transferencia de materia externa, imponiendo un cambio virtual en la velocidad de recombinación de electrones y huecos y un incremento en la velocidad de irradiación.	72

Figura III.4: Influencia de la concentración inicial de contaminante, que ha sido cambiada en un orden de magnitud (de 1×10^{-6} a 1×10^{-7} mol cm ⁻³), sobre el control de transferencia de materia externa.	73
Figura III.5: Distribución del LVRPA en el espacio de reacción como una función del espesor del reactor.	79
Figura III.6: Representación esquemática de un aglomerado.	81
Figura III.7: Factores de efectividad.	94

CAPÍTULO IV

Figura VI.1: Esquema del dispositivo experimental.	102
Figura IV.2: Fotografía del dispositivo experimental.	102
Figura IV.3: Curva de calibración del caudalímetro para un flotador.	103
Figura IV.4: Esquema del reactor.	105
Figura IV.5: Esquema de los reflectores parabólicos.	106
Figura IV. 6: Principio de funcionamiento del supresor.	112
Figura IV.7: Cromatograma.	114
Figura IV. 8: Curva de calibrado para el anión dicloroacetato con sus correspondientes intervalos de confianza y de predicción.	115
Figura IV.9: Curva de calibrado para el anión cloruro con sus correspondientes intervalos de confianza y de predicción.	116
Figura IV.10: Representación esquemática de una pared de vidrio borosilicato irradiada del reactor.	125
Figura IV.11: Distribución espectral de potencia de la Lámpara Philips HPA 1000.	127
Figura IV.12: Resultados de las actinometrías realizadas sin filtros de atenuación de radiación.	129
Figura IV.13: Resultados de las actinometrías realizadas con filtros de baja	

atenuación de radiación. 130

Figura IV.14: Resultados de las actinometrías realizadas con filtros de alta atenuación de radiación. 130

CAPÍTULO V

Figura V.1: Esquema del algoritmo utilizado para la estimación de parámetros. 153

Figura V.2: Velocidad volumétrica local de absorción de fotones en función de la dimensión característica de propagación de la radiación dentro del espacio de reacción. 154

Figura V.3: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 1. 164

Figura V.4: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 2. 164

Figura V.5: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 3. 165

Figura V.6: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 4. 165

Figura V.7: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 5. 166

Figura V.8: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 6. 166

Figura V.9: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 7. 167

Figura V.10: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 8. 167

Figura V.11: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 9. 168

Figura V.12: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 10. 168

Figura V.13: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 11. 169

Figura V.14: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 12. 169

Figura V.15: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 13. 170

Figura V.16: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 14. 170

Figura V.17: Concentración de DCA predicha con el modelo y los parámetros cinéticos estimados versus concentración de DCA experimental. 171

Figura V.18 Evolución de la concentración de DCA en el tanque para diferentes

concentraciones de catalizador.	173
Figura V.19: Evolución de la concentración de DCA en el tanque para diferentes concentraciones de catalizador.	173
Figura V.20: Evolución de la concentración de DCA en el tanque para diferentes concentraciones de catalizador.	174
Figura V.21: Evolución de la concentración de DCA en el tanque para diferentes concentraciones de catalizador.	174
Figura V.22: Evolución de la concentración de DCA en el tanque para diferentes concentraciones iniciales de DCA.	175
Figura V.23: Evolución de la concentración de DCA en el tanque para diferentes concentraciones iniciales de DCA.	176
Figura V.24: Evolución de la concentración de DCA en el tanque para diferentes concentraciones iniciales de DCA.	176
Figura V.25: Evolución de la concentración de DCA en el tanque para diferentes niveles de irradiación.	177
Figura V.26: Evolución de la concentración de DCA en el tanque para diferentes niveles de irradiación.	178
Figura V.27: Evolución de la concentración de DCA en el tanque para diferentes niveles de irradiación.	178
Figura V.28: Evolución de la concentración de DCA en el tanque para diferentes niveles de irradiación.	179

CAPÍTULO VI

Figura VI.1: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 1.	189
Figura VI.2: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 2.	189
Figura VI.3: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 3.	190
Figura VI.4: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 4.	190

Figura VI.5: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 5.	191
Figura VI.6: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 6.	191
Figura VI.7: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 7.	192
Figura VI.8: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 8.	192
Figura VI.9: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 9.	193
Figura VI.10: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 10.	193
Figura VI.11: Concentración de DCA predicha con el modelo TM versus concentración de DCA experimental.	195
Figura VI.12: Concentración de DCA predicha con el modelo PMM versus concentración de DCA experimental.	196
Figura VI.13: Perfiles de concentración de DCA dentro del reactor. Corrida 1.	198
Figura VI.14: Perfiles de concentración de DCA dentro del reactor. Corrida 10.	199
Figura VI.15: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 14 del Capítulo V.	200
Figura VI.16: Perfiles de concentración de DCA dentro del reactor. Corrida 14 del Capítulo V.	201
Figura VI.17: Errores relativos porcentuales entre el TM y el PMM en función del tiempo y para diferentes caudales de recirculación. $C_{mc} = 2 \text{ g L}^{-1}$. $C_A^0 = 1 \text{ mM}$. Nivel de irradiación: 100 %.	203
Figura VI.18: Errores relativos porcentuales entre el TM y el PMM en función del tiempo y para diferentes caudales de recirculación. $C_{mc} = 3 \text{ g L}^{-1}$. $C_A^0 = 1 \text{ mM}$. Nivel de irradiación: 100 %.	204
Figura VI.19: Evolución de la concentración de contaminante en el tanque. Comparación de los modelos TM y PMM. $C_{mc} = 2 \text{ g L}^{-1}$. $C_A^0 = 1 \text{ mM}$. Nivel de irradiación: 100 %.	205
Figura VI.20: Evolución de la concentración de contaminante en el tanque. Comparación de los modelos TM y PMM. $C_{mc} = 3 \text{ g L}^{-1}$. $C_A^0 = 1 \text{ mM}$. Nivel de	

irradiación: 100 %.	206
Figura VI.21: Evolución de la concentración de contaminante en el tanque. Comparación de los modelos TM y PMM. $H_R = 0.5$ cm. $W_R = 16$ cm.	208
Figura VI.22: Evolución de la concentración de contaminante en el tanque. Comparación de los modelos TM y PMM. $H_R = 1$ cm. $W_R = 8$ cm.	209
Figura VI.23: Evolución de la concentración de contaminante en el tanque. Comparación de los modelos TM y PMM. $H_R = 2$ cm. $W_R = 4$ cm.	209
Figura VI.24: Evolución de la concentración de contaminante en el tanque. Comparación de los modelos TM y PMM. $H_R = 0.5$ cm. $W_R = 8$ cm.	210
Figura VI.25: Evolución de la concentración de contaminante en el tanque. Comparación de los modelos TM y PMM. $H_R = 2$ cm. $W_R = 8$ cm.	211

APÉNDICE C

Figura C.1: Simbología para la definición de la intensidad de radiación.	229
---	-----

APÉNDICE E

Figura E.1.: Discretización espacial en el reactor.	242
Figura E.2: Cambio de variable en la dirección “z”.	244
Figura E.3: Cambio de variable en la dirección “y”.	246
Figura E.4: Algoritmo de solución del balance de materia en el sistema.	255

APÉNDICE G

Figura G.1: Discretización espacial en una geometría plana.	262
--	-----

APÉNDICE K

Figura K.1: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 1.	277
Figura K.2: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 2.	278
Figura K.3: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 3.	278
Figura K.4: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 4.	279
Figura K.5: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 5.	279
Figura K.6: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 6.	280
Figura K.7: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 7.	280
Figura K.8: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 8.	281
Figura K.9: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 9.	281
Figura K.10: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 10.	282
Figura K.11: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 11.	282
Figura K.12: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 12.	283
Figura K.13: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 13.	283
Figura K.14: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 14.	284

APÉNDICE L

Figura L.1: Micrografías de la muestra 1. Magnificación: 800 ×.	287
Figura L.2: Micrografías de la muestra 2. Magnificación: 800 ×.	288
Figura L.3: Micrografías de la muestra 3. Magnificación: 800 ×.	289
Figura L.4: Micrografías de la muestra 3. Magnificación: 320 ×.	290
Figura L.5: Micrografías de la muestra 4. Magnificación: 800 ×.	291
Figura L.6: Micrografías de la muestra 5. Magnificación: 800 ×.	292

APÉNDICE M

Figura M.1: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 1.	295
Figura M.2: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 2.	296
Figura M.3: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 3.	296
Figura M.4: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 4.	297
Figura M.5: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 5.	297
Figura M.6: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 6.	298
Figura M.7: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 7.	298
Figura M.8: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 8.	299
Figura M.9: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 9.	299
Figura M.10: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 10.	300

ÍNDICE DE TABLAS**CAPÍTULO II**

- Tabla II.1:** Principales características y condiciones de operación del sistema experimental adoptado para las simulaciones teóricas. 23
- Tabla II.2:** Estimación del coeficiente de difusión pseudo binario del DCA en agua a dilución infinita. 35
- Tabla II.3:** Distribución espectral de las propiedades ópticas del catalizador (pH = 6.5) y de la emisión relativa de la lámpara. 37

CAPÍTULO III

- Tabla III.1** Coeficientes de transferencia de materia externa para diferentes tamaños de partícula catalítica. 68
- Tabla III.2:** Parámetros empleados en la evaluación de las limitaciones de transferencia interna de materia y de fotones. 77
- Tabla III.3:** Factor de efectividad a 305 nm. $\kappa_p = 1.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_p = 0$. 89
- Tabla III.4:** Factor de efectividad a 370 nm. $\kappa_p = 4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_p = 0.73$. 90
- Tabla III.5:** Velocidades de reacción promediadas en el volumen de la partícula. 91

CAPÍTULO IV

- Tabla IV.1:** Principales características del dispositivo experimental. 101
- Tabla IV.2:** Principales características de los reactivos utilizados durante la operación del reactor. 109
- Tabla IV.3:** Principales características del cromatógrafo y condiciones operativas. 113
- Tabla IV.4:** Propiedades de la solución actinométrica de ferrioxalato de potasio. 123

Tabla IV.5: Distribución de potencia de la Lámpara Philips HPA 1000 y transmitancia del vidrio borosilicato.	126
Tabla IV.6: Tiempos de reacción y frecuencia de muestreo.	128
Tabla IV.7: Resultados de las actinometrías realizadas en el dispositivo experimental.	131

CAPÍTULO V

Tabla V.1: Mecanismo de reacción de degradación fotocatalítica del ácido dicloroacético.	140
Tabla V.2: Distribución espectral de las propiedades ópticas del catalizador (pH = 2.5).	151
Tabla V.3: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida a oscuras.	155
Tabla V.4: Experiencias realizadas variando diferentes parámetros del sistema.	156
Tabla V.5: Distribución espectral de las propiedades ópticas del catalizador sólido.	160
Tabla V.6: Factor de efectividad para condiciones extremas de operación del sistema.	161
Tabla V.7: Conversiones y errores obtenidos para cada corrida experimental.	163
Tabla V.8: Resultados de la regresión lineal realizada a la concentración de DCA del modelo versus la experimental.	172

CAPÍTULO VI

Tabla VI.1: Experiencias realizadas variando diferentes parámetros del sistema.	187
Tabla VI.2: Errores obtenidos para cada corrida experimental con el TM y con el PMM.	194
Tabla VI.3: Resultados de la regresión lineal realizada a la concentración de DCA	

del modelo TM versus la experimental.	196
Tabla VI.4: Resultados de la regresión lineal realizada a la concentración de DCA del modelo PMM versus la experimental.	197
Tabla VI.5: Conversiones predichas por los modelos de TM y PMM para diferentes espesores de reactor pero de igual volumen.	210
Tabla VI.6: Conversiones predichas por los modelos de TM y PMM para diferentes espesores de reactor pero igual área de entrada de radiación.	211

APÉNDICE L

Tabla L.1: Muestras preparadas para la medición del diámetro de aglomerado con microscopía óptica.	286
Tabla L.2: Estadísticas de la distribución de diámetro equivalente de partícula y/o aglomerado (d_p).	293

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

I.1. Importancia científica-técnica de la fotocatalisis heterogénea

La necesidad creciente de métodos de descontaminación ambiental ha promovido el desarrollo de nuevas tecnologías con el objetivo de descomponer sustancias indeseables o contaminantes del agua. Los llamados Procesos Avanzados de Oxidación (PAO) son particularmente apropiados para tal propósito, ya que son capaces de eliminar completamente estos contaminantes orgánicos. La ventaja de esta tecnología es que logra mineralizar por completo a estos compuestos, produciendo sustancias inocuas (Matthews, 1986, 1991; Ollis y Pellizzetti, 1991), a diferencia de otros métodos de tratamiento de la contaminación ambiental que solo logran cambiar de fase al contaminante, como la adsorción con carbón activado o los procesos de arrastre con gas. Además, sumado a que estos dos últimos tratamientos no son tecnologías destructivas, resultan poco efectivos cuando se quiere eliminar contaminantes de baja adsorción sobre sólidos o de baja volatilidad.

La mayoría de los PAO se basan en la generación de especies activadas y altamente oxidantes, como por ejemplo los radicales hidroxilo ($\text{OH}\bullet$), los cuales reaccionan rápidamente y en forma no selectiva con una amplia variedad de compuestos orgánicos. Estos procesos tienen una característica en común: la participación de la radiación ultravioleta (UV) como fuente de energía; existen diferentes combinaciones, entre las que se puede citar: UV/agua oxigenada, UV/ozono, UV/agua oxigenada/sales de hierro y UV/fotocatalizador sólido.

Este último proceso, denominado fotocatalisis heterogénea, que emplea radiación UV, oxígeno y un sólido semiconductor como catalizador, es una de las PAO más extensamente investigada. La absorción de fotones de determinada energía provoca la

formación de portadores de carga en el interior de la partícula del semiconductor, generalmente dióxido de titanio ($\lambda \leq 380$ nm), los cuales pueden migrar hacia la superficie y participar de reacciones de oxidación-reducción con especies adsorbidas sobre la partícula (Figura I.1). De este modo se inicia la descomposición de compuestos orgánicos, pudiéndose obtener una degradación completa de acuerdo a la siguiente reacción general:

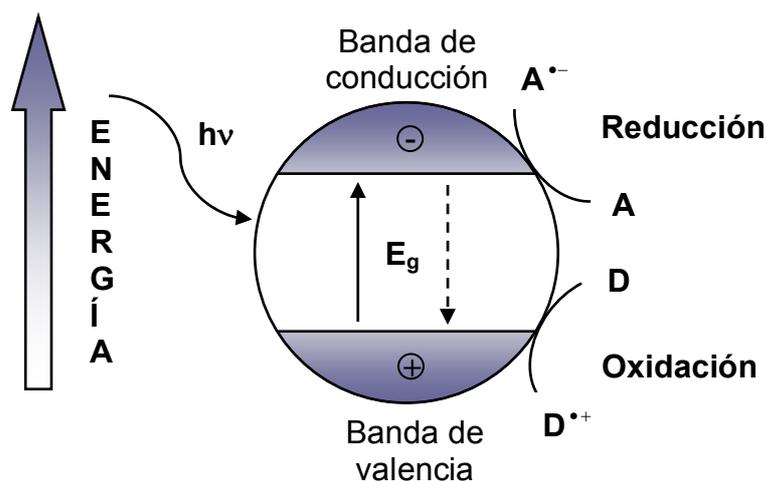
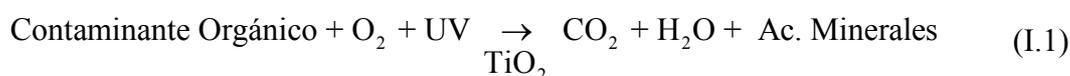


Figura I.1: Etapa de activación del fotocatalizador.

La fotocatalisis ofrece la posibilidad de la utilización de radiación solar como fuente primaria de energía, lo que otorga al proceso un importante y significativo valor medioambiental, constituyendo un claro ejemplo de tecnología sustentable. Además, los procesos fotocatalíticos constituyen una alternativa especialmente útil para destruir contaminantes resistentes a la biodegradación. Se puede iniciar la oxidación de un

compuesto orgánico no biodegradable mediante fotocatalisis, logrando así especies biodegradables, y luego continuar el proceso con métodos biológicos, más sencillos y económicos. Esta integración de oxidación química y biológica resulta muy conveniente para el tratamiento de aguas.

En el presente trabajo se estudiarán los efectos difusivos sobre un proceso de degradación fotocatalítica de un contaminante modelo (ácido dicloroacético) en medio acuoso, empleando un reactor de lecho suspendido. Esto incluye el análisis y diseño del reactor donde se llevará a cabo el proceso, la evaluación del campo de radiación en el interior del mismo y la obtención de la expresión cinética de la reacción. Se hará hincapié especialmente en el planteo y resolución de un modelo matemático para el balance de materia del reactor que prevea las limitaciones difusivas del contaminante, las cuales provocan una disminución de la eficiencia de este tipo de sistemas. De este modo se podrá determinar bajo qué condiciones operativas del reactor comienzan las limitaciones a la transferencia de materia y el sistema se aleja del régimen cinético puro.

I.2. Descontaminación de agua mediante fotocatalisis heterogénea

La literatura publicada acerca de la eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea en medio acuoso es considerablemente extensa y ha sido sintetizada en varios trabajos de revisión. Entre ellos, pueden citarse Hoffmann et al. (1995), Alfano et al. (2000) y Malato et al. (2002). Otros trabajos han tratado el análisis y diseño de fotorreactores. Estos han considerado modelos matemáticos rigurosos para la descripción del campo radiante y el balance de materia, tanto en reactores homogéneos como en heterogéneos (Cassano et al., 1995; Cassano y Alfano, 2000, 2001).

Se han investigado numerosos semiconductores para su utilización en los procesos de fotocatalisis, incluyendo TiO_2 , WO_3 , SiO_2 , ZnO , CdS y ZnS . Sin embargo, el dióxido de titanio (TiO_2) (Figura I.2) es el fotocatalizador más apropiado debido a las ventajas que presenta sobre los demás semiconductores: es química y biológicamente inerte, es estable frente a la fotocorrosión y corrosión química, es altamente eficiente y su costo es bajo (Hoffman et al., 1995).



Figura I.2: Polvo de dióxido de titanio.

La fotocatalisis en medio acuoso ha sido aplicada satisfactoriamente a la degradación de una amplia variedad de compuestos orgánicos, como por ejemplo: herbicidas (Goutailler et al., 2001), pesticidas (Topalov et al., 1999; Li Puma et al., 2004), fenoles y derivados (Chen y Ray, 1998, 1999; Sobczynski et al., 2004), compuestos halocarbonados (Ahemed y Ollis, 1884; Calza et al., 2001), alcoholes (Stafford et al., 1997; Chen et al., 1999), ácidos orgánicos (Chemseddine y Boehm, 1990; Înel y Ökte, 1996; Dijkstra et al., 2002) y tinturas (Ray y Beenackers, 1997; Subramanian et al., 2003).

Los mecanismos de degradación de la fotocatalisis heterogénea que han sido propuestos para algunos compuestos orgánicos contaminantes son: por ataque de radicales hidroxilo ($\text{OH}\bullet$) (Turchi y Ollis, 1990; Cabrera et al., 1997) o por ataque de

vacantes o huecos generados por la radiación UV en la superficie del semiconductor (Chemseddine y Boehm, 1990; Zalazar et al., 2005a). En cambio, Wolf et al. (1991), Ínel y Ökte (1996), Chen et al. (1999) y Dijkstra et al. (2001a, 2002) proponen ambos mecanismos simultáneos o, dependiendo de las condiciones de reacción, uno u otro.

También se ha investigado el efecto de diferentes parámetros sobre la velocidad de degradación de contaminantes, tales como la concentración inicial de sustrato, la carga de catalizador, la intensidad y longitud de onda de la radiación, la velocidad de recirculación, la presión parcial de O₂, la temperatura y el pH (Wei y Wan, 1991; Ínel y Ökte, 1996; Stafford et al., 1997; Chen y Ray, 1998; Mehrotra et al., 2003; Zhou y Ray, 2003).

La mayoría de los trabajos publicados utilizan expresiones del tipo “Langmuir-Hinshelwood” para describir matemáticamente la cinética de fotodegradación de los contaminantes, entre los cuales se puede citar a Turchi y Ollis (1989, 1990), Hoffman et al. (1995), Ray y Beenackers (1997), Chen y Ray (1998), Dijkstra et al. (2001a, 2001b), Zhou y Ray (2003) y Sobczynski et al. (2004). Sólo algunas de las publicaciones basan sus modelos cinéticos en los mecanismos de reacción e incorporan explícitamente la radiación en las expresiones cinéticas: Alfano et al. (1997), Almquist y Biswas (2001), Brandi et al. (2002) y Zalazar et al. (2005a).

Un aspecto importante del uso de un semiconductor como sólido catalítico es la elección entre dos alternativas: la utilización de suspensiones del catalizador o la adopción de diferentes formas de dióxido de titanio inmovilizado en diferentes configuraciones de reactores. Un gran número de trabajos publicados en el tema coincide en que los sistemas de lecho suspendido formados por una fina suspensión de partículas de semiconductor poseen mayor actividad catalítica que sistemas

inmovilizados con la misma carga de catalizador (Pozzo et al., 1999, 2000, 2002; Dijkstra et al., 1999, 2001a; Cassano y Alfano, 2000). Por esta razón, a pesar de que la utilización de partículas en suspensión requiere un costo adicional para separar el sólido del agua tratada, se puede asegurar que los reactores de lecho suspendido son los más convenientes). Mehotra et al. (2005) determinaron que la eficiencia en un sistema inmovilizado es un 40% menor que en un reactor de lecho suspendido que trabaja con su mejor performance. Sin embargo, en Dijkstra et al. (2001b), comparando los dos sistemas con y sin adición de oxígeno, se logró una eficiencia del reactor inmovilizado comparable a la del suspendido cuando se le adicionó oxígeno. Esto último es debido a que el oxígeno puede actuar como inhibidor de la recombinación de electrones y huecos en el fotocatalizador, pero además las burbujas de oxígeno pueden actuar mejorando el coeficiente de transferencia de materia externa.

Existen numerosas configuraciones de reactores con catalizador inmovilizado, entre los que se pueden citar: reactores de lechos fijos (Sclafani et al., 1993; Dijkstra et al., 2001a, 2003), reactores de lecho fluidizado (Pozzo et al., 1999, 2005, 2006), reactores con recubrimientos de pared o tubos (Ray y Beenackers, 1997; Chen et al., 2000, 2001; Dijkstra et al., 2001a, 2001b, 2002, 2003; Zhou y Ray, 2003; Subramanian, 2003), reactores de membranas (Edwards et al., 1996; Dijkstra et al., 2003), reactores de disco rotativo (Dionysiou et al., 2000), reactores de fibra óptica (Dijkstra et al., 2003), entre otros.

Las limitaciones a la transferencia de materia se ha tratado extensamente en fotorreactores con catalizador inmovilizado, considerando tanto la resistencia a la transferencia de materia interna como externa (Turchi y Ollis, 1988; Sclafani et al., 1993; Edwards et al., 1996; Ray y Beenackers, 1997; Chen et al., 2000, 2001;

Dionysiou et al., 2002; Zhou y Ray, 2003; Dijkstra et al., 1999, 2001a, 2001b, 2002, 2003; Subramanian et al., 2003). Sin embargo, cuando se trata de reactores de lecho suspendido, el problema de las limitaciones a la transferencia de materia no ha sido rigurosamente estudiado, excepto en algunas pocas contribuciones: (i) Bideau et al. (1994) realizaron un análisis un tanto limitado por el uso de una cinética y una ecuación de transporte de radiación simplificadas, (ii) Chen y Ray (1999) no encontraron limitaciones difusivas extra ni intra partícula significativas en reactores con sólidos en suspensión, (iii) Mehrotra et al. (2003) encontraron experimentalmente que para altas cargas de catalizador existen restricciones difusivas internas y de penetración de radiación, suministrando explicaciones cualitativas de los resultados obtenidos, y (iv) Martín et al. (1999), proponiendo una cinética simple en un reactor anular y empleando un modelo teórico riguroso, estudiaron los efectos producidos por el cambio del espesor óptico del espacio de reacción (que resulta de variar la carga de catalizador) sobre la velocidad volumétrica local de absorción de fotones y sobre la conversión de la reacción. Demostraron que se pierde eficiencia en el fotorreactor cuando el espesor óptico sobrepasa un valor óptimo calculado.

Por otro lado, existe una gran cantidad de trabajos relacionados con observaciones experimentales que reportaron diferentes límites de concentración de catalizador más allá de los cuales la velocidad de reacción alcanza un plateau o decrece apreciablemente, no existiendo un acuerdo sobre la concentración óptima de catalizador a emplear en las reacciones fotocatalíticas en reactores de lecho suspendido de diferentes configuraciones (Ahmed y Ollis, 1984; Turchi y Ollis, 1989; Wei y Wan, 1991; Stafford et al., 1997; Serpone, 1997; Bangun y Adesina, 1998; Salinaro y Serpone, 1999; Fabiyi y Skelton, 1999; Ilisz et al., 1999; Li Puma y Yue, 1999;

Gonçalves et al., 1999). Ahmed y Ollis (1984), trabajando con bajas concentraciones de tricloroetileno, encontraron un óptimo en valores alrededor de 0.5 g/L de dióxido de titanio Fisher. Posteriormente, Turchi y Ollis (1989) encontraron concentraciones alrededor de 1 g/L como las más eficientes trabajando con mayores concentraciones de percloroetileno y dióxido de titanio Degussa. Wei y Wan (1991), trabajando en un amplio rango de concentraciones de fenol, encontraron el óptimo en valores próximos a 0.25 g/L con dióxido de titanio Merk. Más tarde Salinaro y Serpone (1999), trabajando con fenol y dióxido de titanio Degussa, reportaron un valor en el orden de los 2 g/L. Asimismo, Bickley et al. (2005) plantearon este problema reportando los resultados de varios estudios que encontraron cambios en la velocidad de reacción con variaciones en la concentración de catalizador, e indicaron que, en algunos casos, la concentración óptima del catalizador fue alcanzada antes del punto donde el reactor se vuelve opaco. Sin embargo en otros trabajos se encontraron conversiones más altas después de alcanzar esta condición óptica (Serpone, 1997; Bangun y Adesina, 1998; Martín et al., 1999; Li Puma y Yue, 1999; Gonçalves et al., 1999).

Respecto al modelado de la radiación se puede citar a Ozisik (1973), en donde aparecen los pilares fundamentales de este tema. Las propiedades ópticas necesarias para la evaluación del campo radiante en un reactor fotocatalítico de lecho suspendido (coeficiente de absorción, coeficiente de dispersión y la función de distribución espacial de la radiación dispersada (función de fase)) pueden ser extraídas de Cabrera et al. (1996) y Satuf et al. (2005, 2007). Las condiciones de contorno de radiación del reactor pueden evaluarse a partir de una técnica llamada actinometría (Zalazar et al., 2005b).

I.3. Otras aplicaciones de la fotocatalisis heterogénea

Además de la descontaminación de compuestos orgánicos presentes en efluentes acuosos, la fotocatalisis heterogénea es una tecnología que presenta un amplio espectro de aplicaciones potenciales (Fujishima et al., 1999; Kaneko y Okura, 2002):

i) Superficies bactericidas, antivirales y fungicidas. Realizando recubrimientos de dióxido de titanio sobre materiales que están en exposición a la radiación UV se pueden obtener superficies con propiedades desinfectantes, aprovechando la actividad fotocatalítica. Estos materiales pueden ser dispositivos médicos, superficies de preparación de comida, filtros de aires acondicionados y superficies sanitarias. La Figura I.3 muestra azulejos recubiertos con TiO_2 en un ambiente hospitalario. Las bacterias superficiales sobre las paredes son completamente eliminadas, mientras que las bacterias aéreas son reducidas.



Figura I.3: Azulejos interiores recubiertos con TiO_2 en un ambiente hospitalario.
(Fujishima et al., 1999).

ii) Superficies autolimpiantes. Del mismo modo que para obtener superficies con propiedades desinfectantes, el dióxido de titanio puede ser utilizado para recubrir

diversos materiales de construcción, como vidrios exteriores de edificios, sistema de iluminación y revestimiento de túneles de circulación de autos, azulejos interiores o exteriores (Figuras I.4), etc. Estos recubrimientos tienen un efecto autolimpiante debido a las fuertes propiedades oxidantes que presenta el dióxido de titanio en presencia de radiación UV.

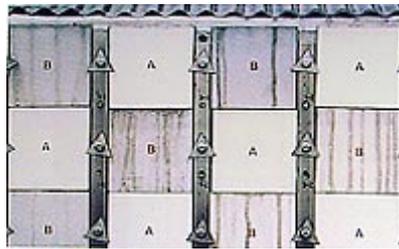


Figura I.4: Recubrimientos de TiO_2 sobre azulejos exteriores. A. Azulejos recubiertos con dióxido de titanio. B. Azulejos sin recubrimiento. (Fujishima et al., 1999).

iii) Superficies antiniebla y antiescarcha. El dióxido de titanio puede recubrir espejos para evitar la deposición de niebla sobre estos. Generalmente, el aire húmedo entra en contacto con el vidrio formando pequeñas gotitas de agua y el vidrio se empaña. En cambio, sobre el vidrio recubierto con dióxido de titanio, se forma una capa plana uniforme de agua, evitándose la formación de niebla (Figura I.5). Esto se debe a la propiedad super-hidrofílica que presenta el dióxido de titanio cuando está fotoactivado, impidiendo la pérdida de brillo o transparencia en vidrios o espejos.

iv) Purificación de aire y desodorización. Los procesos fotocatalíticos pueden ser aplicados para eliminar contaminantes orgánicos presentes en el aire. Además pueden utilizarse para desodorizar ambientes degradando compuestos que provocan malos olores, como mercaptanos, amoníacos, sulfuros de hidrógenos, entre otros, o para

purificar ambientes con humo de cigarrillo. También pueden emplearse para controlar la emisión de óxidos de nitrógeno en automóviles a través de filtros fotocatalíticos de TiO_2 .



Figura I.5: Espejo antiniebla recubierto con TiO_2 (a la derecha). (Fujishima et al., 1999).

v) Propiedades anticancerígenas. Se realizaron pruebas en animales de laboratorio inyectando una suspensión de dióxido de titanio e iluminando con radiación UV, lográndose una reducción de las células cancerosas.

vi) Eliminación de iones metálicos. La fotocatalisis heterogénea tiene la capacidad de acelerar una reacción de oxidación-reducción. Por lo tanto, es posible reducir una gran cantidad de cationes metálicos tóxicos con esta tecnología, llevándolos en algunos casos al estado metálico, lo que facilita su remoción del agua.

vii) Desinfección de aguas. El proceso de fotocatalisis con dióxido de titanio presenta una alternativa a la desinfección del agua mediante cloración, ya que este último proceso puede generar productos indeseados, como halometanos y compuestos cancerígenos. Si bien la fotocatalisis, empleando longitudes de onda entre 290 y 380 nm, es menos activa que la utilización de lámparas UV germicidas de 254 nm, se ha

demostrado el efecto bactericida de esta tecnología en varios microorganismos, como *Escherichia Coli*, *Lactobacillus Streptococos*, entre otras bacterias y virus. La oxidación fotocatalítica actúa produciendo una división entre la pared celular y la membrana, provocando la desintegración y la desactivación de las bacterias.

I.4. Aspectos originales del trabajo propuesto

La mayoría de los estudios cinéticos fotocatalíticos con reactores de lecho suspendido se han realizado bajo condiciones ideales de operación del reactor y suponen un mezclado perfecto (Alfano et al., 1997; Brandi et al., 2002; Zalazar et al., 2005a). Esto implica que han trabajado bajo la hipótesis de que no hay limitaciones a la transferencia de materia del contaminante al fotocatalizador en suspensión. Sin embargo, como se ha enunciado anteriormente, existen trabajos donde se ha encontrado evidencia experimental a las limitaciones a la transferencia de materia en reactores fotocatalíticos de lecho suspendido, en donde quizás las condiciones de mezclado no estaban totalmente garantizadas. Esto significa que la velocidad de reacción deja de aumentar con la concentración de catalizador y empieza a disminuir, alejándose del control cinético puro. Mehrotra et al. (2003) y Serpone (1997) han observado este comportamiento al incrementar considerablemente la concentración de catalizador; sin embargo se limitan a darle una justificación cualitativa a este fenómeno. Además, en Mehrotra et al. (2003) se ha mostrado otra variable de operación del reactor que afecta la transferencia de materia: el caudal de recirculación de la suspensión. Otra variable que podría jugar a favor de las limitaciones difusivas es la intensidad de radiación que incide en el reactor. Cuando existen altos valores de esta variable dentro del reactor, la

dependencia de la velocidad de reacción con la velocidad local de absorción de fotones (LVRPA) responde a una cinética de orden cero, con lo cual se pierde el estado de control cinético.

En esta tesis se pretende desarrollar un modelo matemático que explique las limitaciones difusivas del contaminante, sin suponer el reactor bajo la hipótesis de mezcla perfecta, estado que será considerado como un caso límite. Además se determinará bajo qué condiciones de operación comienza a desaparecer el control cinético; es decir a qué caudal de recirculación, concentración de catalizador e intensidad de radiación a la entrada del reactor comienzan las limitaciones a la transferencia de materia. De este modo se podrá determinar qué concentración de catalizador es óptima para diferentes velocidades de recirculación en un proceso fotocatalítico de lecho suspendido.

Los Capítulos II y III se centrarán en el estudio de simulaciones de experimentos utilizando modelos teóricos propuestos para predecir las limitaciones de transferencia en el espacio de reacción fotocatalítico. En el Capítulo II se desarrollará un modelo matemático para el balance de materia del reactor que prevea las limitaciones difusivas del contaminante en el seno del fluido (Ballari et al., 2008a). Luego, en el Capítulo III se analizará la potencial existencia de limitaciones de transporte interfacial externo e interno a la partícula catalítica (o aglomerado) (Ballari et al., 2008b).

En el Capítulo IV se presentará una descripción del dispositivo experimental diseñado y empleado para llevar a cabo la degradación del ácido dicloroacético (DCA), así como también la descripción del procedimiento de operación experimental y de los métodos analíticos utilizados. El ácido dicloroacético es un xenobiótico de interés medioambiental y su estudio experimental es favorecido por su alta solubilidad en agua

y baja presión de vapor. Además, en este capítulo se expondrá la determinación de las condiciones de contorno de radiación del fotorreactor mediante una técnica actinométrica.

Para poder resolver el balance de materia en el dispositivo experimental es condición necesaria conocer la cinética de la reacción, que se desarrollará en el Capítulo V. Para ello se debió trabajar experimentalmente bajo condiciones de mezclado perfecto y poder determinar la velocidad de reacción del compuesto contaminante modelo con sus correspondientes parámetros cinéticos. También se debió disminuir la intensidad de radiación para asegurar la operación bajo control cinético.

Finalmente en el Capítulo VI se realizará la verificación experimental de las predicciones del modelo matemático propuesto, para lo cual se debió cambiar el modo de operación del reactor para poder observar el impacto que poseen los efectos difusivos sobre el comportamiento de los reactores fotocatalíticos.

I.5. Metodología de trabajo

La metodología de trabajo utilizada en este estudio es descripta por la Figura I.6, la cual esquematiza todas las etapas necesarias para realizar el modelado de un reactor fotocatalítico.

En primer lugar se debe plantear un balance de materia para cada especie y para las condiciones de operación y la geometría del dispositivo experimental. Este balance exige una expresión para la velocidad de reacción, que es derivada a partir de un mecanismo de reacción del contaminante modelo elegido para el estudio. Este mecanismo siempre involucra al menos una etapa donde se absorbe radiación, y para

cuantificarla se necesita conocer la velocidad volumétrica local de absorción de fotones (LVRPA). Para la obtención de la LVRPA se requiere la resolución de la ecuación de transporte radiactivo (RTE), que a su vez precisa las propiedades ópticas del sistema y la condición de contorno de radiación. Esta condición de contorno se puede conocer a partir de un modelo de emisión o de una técnica experimental como la actinometría.

Una vez calculada la LVRPA e introducida dentro de la expresión cinética existen dos alternativas al resolver el balance de materia. Si son conocidos los parámetros cinéticos de la reacción se resuelve el balance de materia, se compara con los datos experimentales de concentración de contaminante obtenidos en el fotorreactor y se determina si el modelo propuesto es el adecuado para ese sistema. La otra alternativa posible es que no se conozcan los parámetros cinéticos y se deba realizar una estimación de parámetros, minimizando la diferencia entre los resultados de la simulación computacional y los datos experimentales.

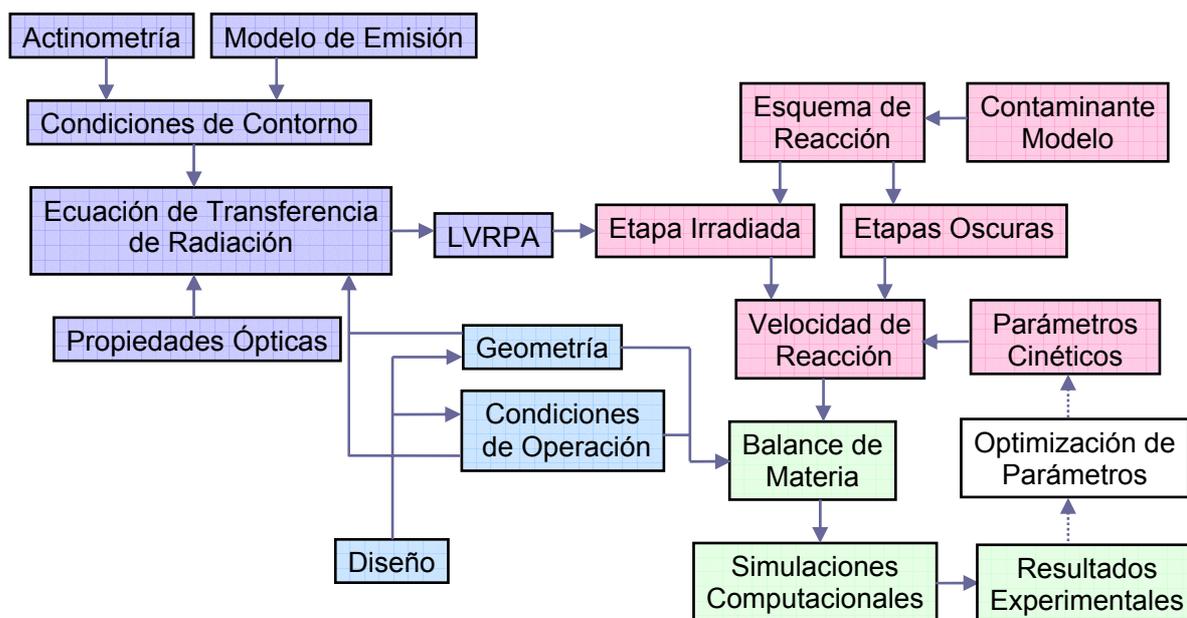


Figura I.6: Esquema de solución para el modelado de un fotorreactor.

CAPÍTULO II

**ESTUDIO TEÓRICO Y COMPUTACIONAL DE LAS
LIMITACIONES DE TRANSFERENCIA DE MATERIA
EN REACTORES FOTOCATALÍTICOS DE LECHO
SUSPENDIDO. PERFILES DE CONCENTRACIÓN EN
EL SENO DEL FLUIDO**

En este capítulo son estudiadas, con simulaciones teóricas de experimentos, las limitaciones de transferencia de materia existentes en el seno del fluido de reactores fotocatalíticos de lecho suspendido que utilizan dióxido de titanio y que son aplicados para la disminución de la contaminación (Ballari et al., 2008a). Para ello se recurre a un reactor isotérmico fotocatalítico de lecho suspendido, especialmente construido para la realización de esta tesis, y se utiliza una cinética de reacción obtenida de un mecanismo de reacción completo correspondiente a la mineralización del ácido dicloroacético (DCA). La descripción matemática del reactor se realiza empleando modelos rigurosos de transferencia de cantidad de movimiento, radiación y materia, derivados de principios fundamentales. Las principales variables exploradas fueron (i) caudal, (ii) carga de catalizador, (iii) velocidad de irradiación, (iv) cambios virtuales en una de las constantes cinéticas significativas del modelo cinético, (v) volumen total de suspensión, y (vi) cambios virtuales en la longitud irradiada del reactor. Se observan significativos gradientes de concentración que derivan de la no uniformidad del campo de radiación y que pueden conducir a las limitaciones de transporte. Estos gradientes de concentración son muy difíciles de evitar, y pueden ser eliminados solamente si el reactor es operado bajo régimen turbulento completamente desarrollado o muy fuertes condiciones de mezclado.

II.1. Introducción

En este capítulo se cuantificarán con simulaciones teóricas las limitaciones a la transferencia de materia, y se extenderán los resultados mostrados por Martín et al. (1999), incluyendo variables y condiciones de operación adicionales como también una cinética más realista. El estudio de este fenómeno es importante tanto en estudios cinéticos para determinar parámetros intrínsecos libres de limitaciones de transferencia de materia, como en el diseño de un reactor para que opere bajo condiciones más eficientes. Muy a menudo, en los estudios de laboratorio con catalizador suspendido, el mezclado es alcanzado con una suave agitación magnética en reactores de un tamaño regular, lo cual plantea dudas acerca de la generalizada hipótesis de mezcla perfecta en la interpretación de los resultados.

Existen varios problemas para examinar, pero la relación entre ellos debe ser investigada para explicar tres fenómenos: (i) frecuentemente la velocidad de reacción aumenta más allá de la concentración de catalizador que hace opaco al espacio de reacción, teóricamente transformando a parte del volumen del reactor en inutilizable desde el punto de vista de la absorción de radiación (Brandi et al., 1999), (ii) bajo algunas condiciones experimentales la velocidad de reacción observada alcanza un máximo y después comienza a decrecer con el incremento de la concentración de catalizador (Serpone, 1997; Bangun y Adesina, 1998; Li Puma y Yue, 1999; Gonçalves et al., 1999; Mehrotra et al., 2003), y (iii) cuando la intensidad de radiación alcanza valores muy altos, la velocidad de reacción no es más afectada por incrementos en la energía radiante aportada al sistema (Ollis, 1991; Mehrotra et al., 2003).

El punto esencial es reconocer que en un reactor fotocatalítico de lecho suspendido hay diferentes fenómenos relacionados entre sí, que analizados separadamente pueden conducir a conclusiones erradas. Al mismo tiempo sus efectos son difíciles de investigar cuando son considerados simultáneamente: (i) examinando el transporte de radiación, al incrementar la concentración de catalizador hay un límite en la distancia característica de propagación de radiación (que puede ser expresado en términos del espesor óptico) a partir de la cual toda la radiación entrante ha sido absorbida y, en la ausencia de fuertes condiciones de mezclado, más allá de esa distancia no es más posible la activación del catalizador; (ii) sin embargo, al ser una reacción catalítica, el número de sitios activos se incrementa con la concentración de catalizador disfrazando los efectos relacionados con la existencia de espesores ópticos muy grandes; (iii) incrementando la concentración de catalizador (o en otros términos, el área superficial disponible, los sitios activos o el espesor óptico) su efecto en la velocidad de reacción puede hacer posible que las limitaciones difusivas de reactivos o productos entren en escena con varios mecanismos viables (fuertes gradientes de concentración en el seno del fluido, difusión externa interfacial y difusión interna debido a la porosidad del catalizador o a la existencia de aglomerados); (iv) incrementando la radiación incidente sobre la superficie catalítica puede tener efectos similares sobre la velocidad de reacción, aumentando las limitaciones difusivas; y (v) en partículas catalíticas porosas (frecuentemente debido a las aglomeraciones catalíticas) se logra una penetración de luz incompleta y parte del área superficial catalítica nominal resulta inútil; este último fenómeno puede ser asociados con limitaciones difusivas internas de reactivos y/o productos. La existencia de estos fenómenos interrelacionados será enfatizada a lo largo de este capítulo, particularmente en representaciones gráficas de los resultados obtenidos. Las

limitaciones externas a la superficie catalítica e internas a la partícula (o aglomerado) tanto de materia como de radiación serán el tema de estudio del Capítulo III.

Recurriendo a un trabajo previo sobre la cinética de degradación del ácido dicloroacético (DCA) (Zalazar et. al., 2005a), introduciendo algunos cambios en el modelo cinético debido a la existencia de una injustificada suposición y recalculando todos los parámetros cinéticos a partir de los datos originales (Zalazar, 2003), se obtendrá una expresión cinética derivada de un mecanismo de reacción realista. Luego, centrándose en la simulación de experimentos y haciendo uso de modelos rigurosos de transporte materia y radiación, serán analizados algunos de los fenómenos descritos anteriormente. El principal problema es definir las condiciones de operación límites bajo las cuales las limitaciones difusivas en el seno del fluido producen distorsiones importantes en la interpretación de los resultados experimentales y estos efectos son no son despreciables. Este capítulo estará centrado exclusivamente en el estudio de los gradientes de concentración globales.

La estrategia para el análisis es considerar primero la solución de un balance diferencial de materia y de una ecuación de transporte de radiación para un fotoreactor diseñado especialmente para encontrar el campo de concentraciones en el seno del fluido, con o sin la hipótesis de mezclado perfecto, y observar bajo que condiciones de radiación y perfiles de concentración se pueden alcanzar las restricciones de transferencia. Utilizando las condiciones de operación del trabajo de Zalazar et al. (2005a) y obteniendo una expresión cinética válida para la degradación del ácido dicloroacético, en el estudio de simulación serán inspeccionados los efectos producidos por los cambios en las siguientes variables: (i) la concentración de catalizador, (ii) el caudal, (iii) la velocidad de irradiación, (iv) la actividad catalítica (cambiando una de las

constantes cinéticas), (v) el volumen total de suspensión, y (v_i) la longitud irradiada del reactor (para evitar una operación diferencial del reactor).

II.2. Descripción del dispositivo experimental adoptado para las simulaciones teóricas

Las simulaciones no se han realizado sobre un sistema indeterminado, sino que se utilizaron los parámetros de un sistema experimental que se estaba construyendo para realizar el análisis de las limitaciones de transferencia de materia (Figura II.1).

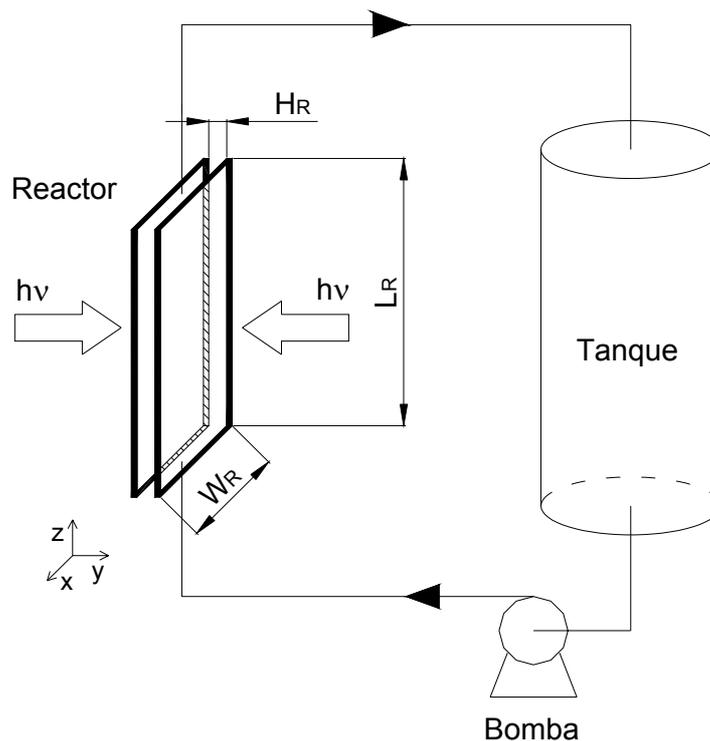


Figura II.1: Esquema del dispositivo experimental adoptado.

Este dispositivo consiste de un fotoreactor de placas planas y un tanque perfectamente mezclado, que son parte de un sistema de recirculación discontinuo. Este reactor fotocatalítico de lecho suspendido está iluminado sobre ambas caras con radiación ultravioleta. Las principales características y condiciones de operación del dispositivo experimental se muestran en la Tabla II.1.

Tabla II.1: Principales características y condiciones de operación del sistema experimental adoptado para las simulaciones teóricas.

Reactor	Longitud	15 y 80 cm
	Ancho	8 cm
	Espesor	1 cm
	Volumen	120 y 640 cm ³
Volumen de recirculación		3000 y 500 cm ³
Caudal volumétrico		10 a 1000 cm ³ s ⁻¹
Lámparas: Philips HPA 1000 × 2	Potencia	1000 W
	Longitud de onda de emisión	260-580 nm
Niveles de irradiación		10, 100 y 200 %
Catalizador: TiO ₂	Aldrich	99 % Anatase
	Superficie específica	9.6 × 10 ⁴ cm ² g ⁻¹
	Concentración másica	0.1 a 3 g L ⁻¹
Contaminante: DCA	Concentración	1 × 10 ⁻⁶ mol cm ⁻³
Oxígeno	Concentración de saturación	1.1 × 10 ⁻⁶ mol cm ⁻³

II.3. Modelos teóricos

El problema siempre comienza por escribir el balance de materia, tanto para reactores de laboratorio o para grandes escalas. Dependiendo de las condiciones de operación, la información requerida para el balance de cantidad de movimiento puede presentar diferentes grados de complejidad, pero el campo de velocidad debe estar bien definido. El balance de materia en un sistema con reacción requiere una expresión de la velocidad de reacción para la ecuación diferencial o para las condiciones de contorno en sistemas heterogéneos. Esta expresión puede ser una propuesta empírica o fenomenológica o, mucho mejor, derivada de un mecanismo de reacción. La característica distintiva de una reacción fotoquímica es que siempre comprende al menos una etapa de activación producida por la absorción de energía radiante. Consecuentemente, es necesario un balance de radiación. Bajo condiciones isotérmicas, el balance de energía térmica no es necesario ya que la energía asociada con los fotones que activan la reacción tiene un efecto térmico muy bajo, y el desacoplamiento del balance de radiación del de energía térmica es una simplificación aceptada en la mayoría de los casos.

Para la cinética de reacción será utilizada la mineralización fotocatalítica del ácido dicloroacético. Como ya se demostró en Zalazar et al. (2005a), no existe reacción homogénea en el rango de longitudes de onda utilizado.

II.3.1. Balance de cantidad de movimiento

Del balance de cantidad de movimiento, bajo régimen laminar y un perfil de velocidad bien desarrollado, se tiene:

$$v_{z,S}(y) = v_{\max} \left[1 - \left(\frac{2y}{H_R} - 1 \right)^2 \right] \quad (\text{II.1})$$

Con:

$$v_{\max} = \frac{3Q}{2H_R W_R} \quad (\text{II.2})$$

Para el flujo turbulento, en cambio, se ha adoptado el perfil de velocidad de von Karman cerca de la pared (Taylor y Krishna, 1993; Davidson, 2004) y una correlación empírica ampliamente aceptada para la región central de la turbulencia (Kays y Crawford, 1980).

Para la subcapa viscosa:

$$v_z^* = y^* ; \quad y^* < 5 \quad (\text{II.3})$$

Para la zona de transición:

$$v_z^* = 5 \ln y^* - 3.05 ; \quad 5 < y^* < 30 \quad (\text{II.4})$$

Para el centro de la turbulencia:

$$v_z^* = 2.5 \ln \left[y^* \frac{3 \left(1 - \frac{y}{H_R} \right)}{1 + 2 \left(1 - \frac{2y}{H_R} \right)^2} \right] + 5.5 ; \quad y^* > 30 \quad (\text{II.5})$$

Con:

$$v_z^* = \frac{v_{z,S}}{\langle v \rangle^*} ; \quad y^* = \frac{y \langle v \rangle^*}{\nu} \quad y \quad \langle v \rangle^* = \sqrt{\frac{f}{2}} \langle v_{z,S} \rangle \quad (\text{II.6})$$

Donde y^* va desde la pared al centro de las placas planas y f es el coeficiente de fricción, el cual puede ser calculado para el flujo turbulento con la siguiente expresión (Bird et al., 1960; Kays y Crawford, 1980):

$$f = \frac{0.0791}{\text{Re}^{1/4}}; \quad 2.1 \times 10^3 < \text{Re} < 10^5 \quad (\text{II.7})$$

II.3.2. Balance de materia

Como se muestra en el Apéndice A, aplicando un modelo bi-dimensional y considerando constante la temperatura, la densidad y la viscosidad, el balance de materia del componente “A” (DCA) en el reactor, asumiendo la hipótesis de reacción pseudo-homogénea, resulta (Bird et al., 1960; Froment y Bischoff, 1990; Taylor y Krishna, 1993):

$$\frac{\partial C_{A,R}(y,z,t)}{\partial t} + v_{z,S}(y) \frac{\partial C_{A,R}(y,z,t)}{\partial z} - \quad (\text{II.8})$$

$$\frac{\partial}{\partial y} \left\{ \left[\mathcal{D}_{A,\text{mix}} + \mathcal{D}_{A,\text{turb}}(y) \right] \frac{\partial C_{A,R}(y,z,t)}{\partial y} \right\} = a_v R_{\text{Het},A,R}(y,z,t)$$

En aquellos casos donde se opera bajo régimen laminar, se utiliza la difusividad pseudo binaria ($\mathcal{D}_{A,\text{mix}}$) considerando concentraciones de contaminante muy diluidas en la mezcla (situación muy usual en procesos fotocatalíticos). Por otro lado, el coeficiente de difusión turbulento ($\mathcal{D}_{A,\text{turb}}$) se utiliza en los casos de régimen turbulento, y fue calculado usando una correlación empírica (Kays y Crawford, 1980; Treybal, 1981;

Deen, 1998). De acuerdo a las concentraciones de catalizador empleadas, la fracción del sólido es prácticamente despreciable.

Para el tanque perfectamente agitado (donde no hay reacción) y para un sistema heterogéneo se puede obtener, según el Apéndice B:

$$\frac{dC_{A,Tk,ex}(t)}{dt} = \frac{Q}{V_{Tk}} [C_{A,Tk,in}(t) - C_{A,Tk,ex}(t)] \quad (II.9)$$

Las condiciones de contorno e inicial para el sistema son:

$$C_{A,R}(y, z, t = 0) = C_{A,R}^0 \quad (II.10)$$

$$\frac{\partial C_{A,R}(y = 0, z, t)}{\partial y} = 0 \quad (II.11)$$

$$\frac{\partial C_{A,R}(y = H_R, z, t)}{\partial y} = 0 \quad (II.12)$$

Las condiciones de conexión entre el reactor y el tanque son:

$$C_{A,R,in}(y, z = 0, t) = C_{A,Tk,ex}(t) \quad (II.13)$$

$$C_{A,Tk,in}(t) = \langle C_{A,R,ex}(y, z = L_R, t) \rangle_{A_R} = \frac{\int_{y=0}^{y=H_R} C_{A,R}(y, z = L_R, t) v_{z,S}(y) dy}{\int_{y=0}^{y=H_R} v_{z,S}(y) dy} \quad (II.14)$$

II.3.3. Expresión cinética

De acuerdo al desarrollo que se realizará en el Capítulo V, donde se modificará la cinética propuesta por Zalazar et al. (2005a) para corregir algunas hipótesis

injustificadas de este trabajo, y utilizando los datos originales de Zalazar (2003) para recalcular los parámetros, se emplea el siguiente modelo cinético de reacción correspondiente al esquema cinético de mineralización del DCA:

$$a_V R_{\text{Het,A}}(y, z, t) = S_g C_{\text{mc}} \alpha_1^* C_{\text{A,R}}(y, z, t) C_{\text{O}_2} \times \left\{ 1 - \sqrt{1 + 2 \frac{\alpha_2^*}{S_g C_{\text{mc}} C_{\text{A,R}}(y, z, t) C_{\text{O}_2}} \int_{\lambda=275}^{\lambda=390} e_{\lambda}^a [(y), C_{\text{mc}}] d\lambda} \right\} \quad (\text{II.15})$$

con los siguientes parámetros, recalculados a partir de los datos experimentales de Zalazar (2003):

$$\alpha_1^* = 2.35 \pm 0.42 \text{ cm}^4 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad \text{y} \quad \alpha_2^* = 0.23 \pm 0.07 \text{ mol}^2 \text{ s Einstein}^{-1} \text{ cm}^{-4} \quad (\text{II.16})$$

En la Ec. (II.16) α_1^* y α_2^* son parámetros cinéticos agrupados y ambos incluyen la constante de velocidad de la recombinación de electrones y huecos (ver Capítulo V). Esta constante específica será utilizada para introducir cambios virtuales en la velocidad de reacción, con el fin de hacer más exhaustivo el análisis con reacciones que podrían ser más rápidas que la degradación del DCA. Además esta expresión cinética es función de la velocidad volumétrica local de absorción de fotones (e_{λ}^a) integrada entre las longitudes de onda donde emite radiación la lámpara y absorbe radiación el TiO_2 .

II.3.4. Balance de radiación

La existencia del término de la velocidad volumétrica de absorción de fotones (e_{λ}^a) en la ecuación cinética hace necesario la solución de la Ecuación de Transferencia de Radiación (Radiative Transfer Equation, RTE) en un medio participativo con absorción

y “scattering” (Özisik, 1973; Cassano et al., 1995), y sin emisión ya que la reacción es llevada a cabo a temperatura ambiente (para más información léase Apéndice C):

$$\frac{dI_{\lambda,\underline{\Omega}}(s,t)}{ds} + \underbrace{\kappa_{\lambda}(s,t)I_{\lambda,\underline{\Omega}}(s,t)}_{\text{ABSORCIÓN}} + \underbrace{\sigma_{\lambda}(s,t)I_{\lambda,\underline{\Omega}}(s,t)}_{\text{SCATTERING-OUT}} - \underbrace{\frac{\sigma_{\lambda}(s,t)}{4\pi} \int_{\Omega'=4\pi} p(\Omega' \rightarrow \Omega) I_{\lambda,\underline{\Omega}'}(s,t) d\Omega'}_{\text{SCATTERING-IN}} \quad (\text{II.17})$$

Para el caso de una geometría de placas planas unidimensional (en la dirección de la coordenada cartesiana “y”) y con simetría azimutal (en una sola dirección correspondiente a la coordenada angular “θ”) (Figura II.2), como consecuencia de tener condiciones de contorno difusas por la utilización de vidrios esmerilados en las entradas de radiación, la RTE se transforma en (Alfano et al., 1994):

$$\mu \frac{dI_{\lambda}(y,\mu)}{dy} + (\kappa_{\lambda} + \sigma_{\lambda}) I_{\lambda}(y,\mu) = \frac{\sigma_{\lambda}}{2} \int_{\mu'=-1}^{\mu'=1} I_{\lambda}(y,\mu') p(\mu,\mu') d\mu' \quad (\text{II.18})$$

donde $\kappa_{\lambda} + \sigma_{\lambda} = \beta_{\lambda}$ es el coeficiente de extinción, $\mu \frac{d}{dy} = \frac{dy}{ds} \frac{d}{dy} = \frac{d}{ds}$, y $\mu = \cos\theta$.

Las condiciones de contorno difusas e isotrópicas a la entrada son:

$$I_{\lambda}(y=0,\mu) = I_{\lambda}^0 \quad \text{para } \mu > 0 \quad (\text{II.19})$$

$$I_{\lambda}(y=H_R,\mu) = I_{\lambda}^{H_R} \quad \text{para } \mu < 0 \quad (\text{II.20})$$

De acuerdo con Satuf et al. (2005), la función de fase que se utiliza es la correspondiente a la de Henyey y Greenstein (Van de Hulst, 1980; Siegel y Howell, 2002):

$$p_{\text{HG},\lambda}(\mu_0) = \frac{(1-g_{\lambda}^2)}{(1+g_{\lambda}^2-2g_{\lambda}\mu_0)^{3/2}} \quad (\text{II.21})$$

donde μ_0 es el coseno del ángulo entre la dirección de propagación y la dirección del rayo dispersado, y g_λ el factor de asimetría adimensional, definido como:

$$g_\lambda = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 p_{HG,\lambda}(\mu_0) \mu_0 d\mu_0 \quad (II.22)$$

Este factor de asimetría define si la función de fase es isotrópica ($g_\lambda = 0$), si es hacia adelante ($g_\lambda > 0$), cuando los fotones tienen mayor probabilidad de moverse hacia adelante, o si la función de fase es hacia atrás ($g_\lambda < 0$) (Figura II.3).

De los valores de la intensidad específica, la Velocidad Volumétrica Local de Absorción de Fotones (Local Volumetric Rate of Photon Absorption, LVRPA) resulta:

$$e_\lambda^a [(y), C_{mc}] = \kappa_\lambda \left\{ 2\pi \int_{\mu=-1}^1 I_\lambda [(y, \mu), C_{mc}] d\mu \right\} \quad (II.23)$$

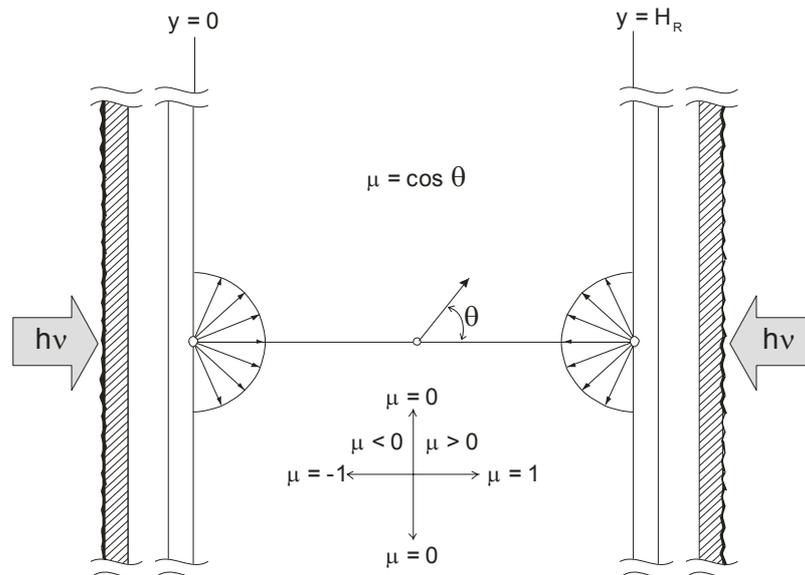


Figura II.2: Representación esquemática de las variables del campo de radiación dentro del reactor.

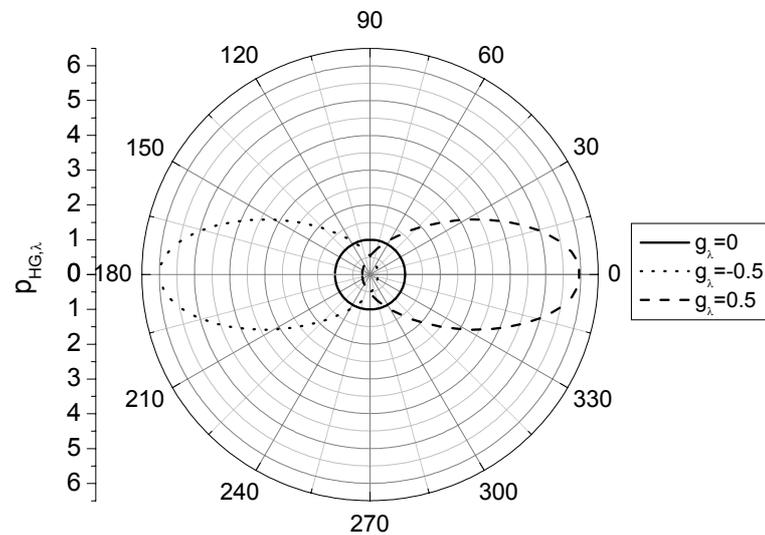


Figura II.3: Función de fase de Henyey y Greenstein para diferentes factores de asimetría

II.3.5. Simplificaciones del balance de materia en el reactor

II.3.5.1. La simplificación del pseudo estado estacionario

Esta simplificación tiene un mayor campo de aplicabilidad cuando el tiempo de residencia en el reactor es muy corto y/o cuando la velocidad de reacción es lenta. Consiste en considerar que durante cada tiempo de residencia en el fotorreactor la concentración de entrada al reactor continuo permanece constante, y es igual a la concentración de salida del tanque. Esto es equivalente a considerar que durante cada tiempo de residencia en el reactor la concentración en el tanque permanece constante. La Ec. (II.8) se transforma en:

$$v_{z,S}(y) \frac{\partial C_{A,R}[(y,z),t]}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial y} \left\{ \left[\mathcal{D}_{A,mix} + \mathcal{D}_{A,turb}(y) \right] \frac{\partial C_{A,R}[(y,z),t]}{\partial y} \right\} =$$

(II.24)

$$a_V R_{Het,A,R}[(y,z),t]$$

Para cada ciclo j , de t_j a $t_j + \tau_R$:

$$C_{A,R}[(y,z=0),t_j] = C_{A,Tk,ex}(t_j)$$

(II.25)

y:

$$C_{A,Tk,in}(t_j + \tau_R) = \left\langle C_{A,R,ex}(y,z=L_R,t_j + \tau_R) \right\rangle_{A_R}$$

$$= \frac{\int_{y=0}^{y=H_R} C_{A,R}(y,z=L_R,t_j + \tau_R) v_{z,S}(y) dy}{\int_{y=0}^{y=H_R} v_{z,S}(y) dy}$$

(II.26)

II.3.5.2. El sistema perfectamente mezclado

Este límite de operación del sistema puede ser alcanzado si el reactor opera con conversiones diferenciales, el volumen del reactor es mucho más chico que el volumen total ($V_R/V_T \ll 1$) y el reactor y el tanque están extremadamente bien mezclados. Considerando el balance de materia obtenido en el Apéndice D (Cabrera et al., 1997; Labas et al., 2002):

$$\frac{dC_{A,Tk}(t)}{dt} = \frac{V_R}{V_T} a_v \langle R_{Het,A}(y,t) \rangle_{A,S,R} \quad (II.27)$$

Con:

$$C_A(t=0) = C_A^0 \quad (II.28)$$

II.4. Soluciones numéricas y parámetros del modelo

La solución de las ecuaciones diferenciales parabólicas del reactor (Ecs. (II.8) y (II.24)) se obtuvo numéricamente usando el método de diferencias finitas de Crank-Nicholson, descrito en el Apéndice E (Hornbeck, 1975). Un problema importante que se presentó fueron los gradientes extremadamente abruptos en el perfil de la LVRPA en las regiones cercana a las ventanas de entrada de radiación. Un problema similar, pero sin el mismo grado de relevancia, también se presentó en la dirección axial. La dificultad se resolvió con un cambio de variables con el fin de utilizar una malla espacial no uniforme (Agrawal y Peckover, 1980):

$$\varphi(z) = L_R \left[\frac{1 - \tanh^{-1} \left[\frac{(1-z)}{L_R} \sqrt{1-\delta_z} \right]}{\tanh^{-1}(1-\delta_z)} \right] \quad (II.29)$$

$$\xi(y) = H_R \left[\frac{\tanh^{-1} \left[\left(1 - \frac{2y}{H_R} \right) \sqrt{1-\delta_y} \right]}{\tanh^{-1}(1-\delta_y)} \right] \quad (II.30)$$

Los valores adoptados para los parámetros δ_y y δ_z , que influyen en el refinamiento de la malla, dependen de la concentración másica de catalizador, yendo de 0.08 para concentraciones bajas de catalizador, hasta 0.01 para concentraciones altas. El diferente grado de refinamiento fue necesario debido a que la cantidad de dióxido de titanio en el reactor afecta la atenuación de radiación y consecuentemente los gradientes de concentración de DCA.

El balance de materia para el tanque fue resuelto con el algoritmo de Runge Kutta. Es interesante notar que se obtuvieron soluciones estables cuando se eligieron intervalos de tiempo muy pequeños para obtener las soluciones numéricas de las ecuaciones con términos transientes (Ecs. (II.8) y (II.9)). En el Apéndice E además se detalla el algoritmo de solución de los balances de materia en el reactor y en el tanque, con sus correspondientes condiciones de conexión entre ambos.

Para las Ec. (II.8) y Ec. (II.24) fue necesario obtener un valor de la difusividad del DCA en agua, considerando concentraciones muy diluidas de DCA. Los resultados, que fueron obtenidos con diferentes modelos de predicción (Apéndice F), se describen en la Tabla II.2. El valor adoptado para todos los cálculos fue $\mathcal{D}_{A,\text{mix}} = 8.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Para el caso de un flujo turbulento, se utilizó la siguiente correlación para calcular el coeficiente de difusión turbulento:

$$\frac{\mathcal{D}_{A,\text{turb}}}{\nu_{\text{turb}}} = 1.2 - 1.3 \quad (\text{II.31})$$

Donde la viscosidad cinemática turbulenta (ν_{turb}) fue estimada con una ecuación empírica consistente con la Ec. (II.5), válida para el centro turbulento del fotorreactor (Kays y Crawford, 1980; Treybal, 1981; Deen, 1998):

$$\frac{v_{\text{turb}}}{v} = \frac{0.4 y^*}{3} \left[1 + \frac{y}{H_R} \right] \left[1 + 2 \left(1 - \frac{2y}{H_R} \right)^2 \right] \quad (\text{II.32})$$

En la Figura II.4 se muestran los perfiles de $\mathcal{D}_{A,\text{turb}}$ en función de la coordenada “y”. El máximo valor obtenido de $\mathcal{D}_{A,\text{turb}}$ fue $0.35 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ en $y = 0.25H_R$ e $y = 0.75H_R$ para un caudal igual a $1000 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Sobre las paredes $\mathcal{D}_{A,\text{turb}} = 0$.

Tabla II.2: Estimación del coeficiente de difusión pseudo binario del DCA en agua a dilución infinita.

Ecuación	$\mathcal{D}_{A,\text{mix}} \text{ (cm}^2 \text{ s}^{-1}) \times 10^6$	Referencia
Wilke-Chang	8.78	Reid et al. (1987)
Scheibel	8.68	Reid et al. (1977)
Hayduk-Laudie	8.74	Reid et al. (1977)
Tyn-Calus	9.01	Reid et al. (1987)
Hayduk-Minhas	8.75	Reid et al. (1987)
Siddiqi-Lucas	8.04	Perry (1997)

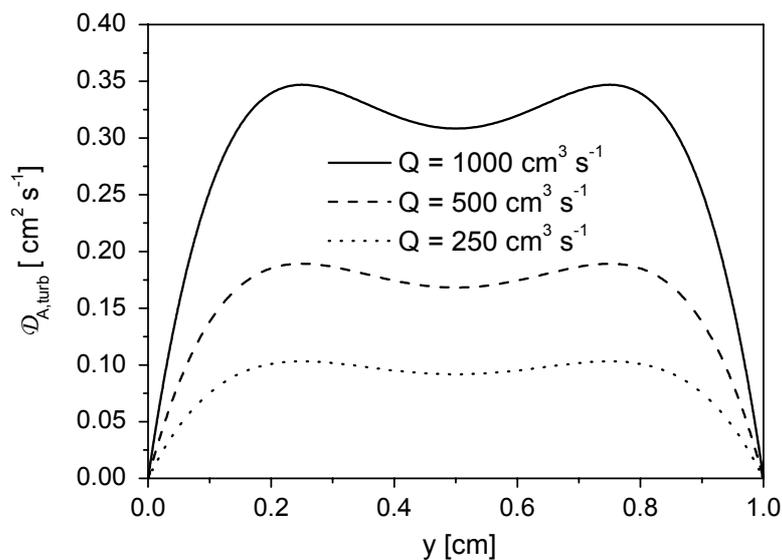


Figura II.4: Perfiles de coeficientes de difusión turbulenta para diferentes caudales de recirculación.

Para la solución de la RTE, utilizando el método de la ordenada discreta (Duderstadt y Martin, 1979) y empleando luz policromática, se debe recurrir a tres discretizaciones: una espacial (discretización convencional), una discretización direccional o angular (para explicar las variaciones angulares de la propagación de la radiación que resulta del “scattering” múltiple), y una discretización espectral (para describir el efecto de la radiación policromática empleada). Para más detalles véase Apéndice G y Alfano et al. (1994).

El catalizador elegido para este estudio de simulación es dióxido de titanio marca Aldrich (99.9+% Anatase, Cat. 23203-3, lot 10908DZ). Los valores del factor de asimetría adimensional g_λ y otras propiedades ópticas del catalizador a pH natural se muestran en la Tabla II.3. El valor adoptado de la radiación total incidente ($275 \text{ nm} \leq \lambda \leq 390 \text{ nm}$), para cada lado del reactor y sin filtros de atenuación, es $G_W = 1.84 \times 10^{-6}$

Einstein $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. Este valor fue determinado para las mismas lámparas de este estudio por Zalazar et al. (2005a,b) con una actinometría de ferrioxalato de potasio.

Con estos valores de coeficientes específicos de absorción y extinción es posible calcular las propiedades ópticas de la suspensión de acuerdo a:

$$\kappa_{\lambda} = C_{\text{mc}} \kappa_{\lambda}^* \quad \text{y} \quad \beta_{\lambda} = C_{\text{mc}} \beta_{\lambda}^* \quad (\text{II.33})$$

Tabla II.3: Distribución espectral de las propiedades ópticas del catalizador (pH = 6.5) y de la emisión relativa de la lámpara. (Zalazar et al., 2005b; Satuf et al., 2005).

Longitud de Onda	β_{λ}^*	κ_{λ}^*	g_{λ}	Distribución de Energía
nm	$\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$	$\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$	$-1 \leq g_{\lambda} \leq 1$	E_{λ}/E_T
275	35630	8531	0.823	0.0104
305	35630	8531	0.823	0.0431
310	35877	8797	0.823	0.0526
324	36473	8922	0.816	0.033
359	39750	4750	0.57	0.085
370	40500	2200	0.47	0.139
385	41433	379	0.41	0.104

Catalizador adoptado: Aldrich (99.9+% Anatase, Cat. 23203-3, lot 10908DZ). La irradiación a cada lado del reactor tiene los siguientes valores:

$$I_{W,\Sigma\lambda,100\%} = 2.93 \times 10^{-7} \text{ Einstein cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{sr}^{-1}$$

$$G_{W,\Sigma\lambda,100\%} = 2\pi \int_{\mu=0}^{\mu=1} I_{W,\Sigma\lambda,100\%} d\mu = 2\pi I_{W,\Sigma\lambda,100\%} = 1.84 \times 10^{-6} \text{ Einstein cm}^{-2} \text{s}^{-1}$$

$$q_{W,\Sigma\lambda,100\%} = 2\pi \int_{\mu=0}^{\mu=1} I_{W,\Sigma\lambda,100\%} \mu d\mu = \pi I_{W,\Sigma\lambda,100\%} = 0.92 \times 10^{-6} \text{ Einstein cm}^{-2} \text{s}^{-1}$$

II.5. Resultados

II.5.1. Comparación del reactor en estado transiente con la aproximación del pseudo estado estacionario

Antes de comenzar con el análisis de los efectos de las diferentes variables y de las resistencias a la transferencia de materia, es conveniente conocer la aplicabilidad que tiene el modelo pseudo estado estacionario en un reactor fotocatalítico de lecho suspendido con reciclo y para la reacción propuesta. Este modelo podría ser usado como una sustitución de una descripción más rigurosa, como la que considera la operación en transiente del mismo reactor. Se realiza una comparación de los dos modelos para conocer cuán significativas son las diferencias en las predicciones que resultan de la solución de las Ecs. (II.1) a la (II.15) y de la (II.18) a la (II.23), cuando las Ecs. (II.8), (II.13) y (II.14) son sustituidas por las Ecs. (II.24) a la (II.26). En cada caso, para mejorar la comparación, son reportados también los resultados del modelo de mezcla perfecta (Ecs. (II.27) y (II.28)).

El primer resultado para remarcar es que el volumen del tanque ejerce un efecto decisivo en las diferencias entre los tres modelos bajo comparación. Las concentraciones medidas en el tanque, cuando el volumen es grande, revelan una leve variación entre los modelos. La Figura II.5 (a) muestra los resultados de un tanque lleno con 3000 cm^3 de la mezcla de reacción y operando con una concentración de catalizador bastante baja (0.5 g L^{-1}). Cuando la velocidad de recirculación es baja ($10 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) no existen diferencias entre los modelos, incluso con el Modelo de Mezcla Perfecta (Perfect Mixing Model, PMM). Con altas concentraciones de catalizador (2 g L^{-1}) la desviación del PMM es notable, pero las diferencias entre el Pseudo Estado

Estacionario (Pseudo Stationary State Model, PSSM) y el Modelo Transiente (Transient Model, TM) son casi indistinguibles (Figura II.5 (b)). Para poner de manifiesto las diferencias en el comportamiento del reactor, el volumen del tanque se redujo a 500 cm³. En las Figuras II.5 (c) y (d) se muestran dos casos extremos. En el primer caso, con baja concentración de catalizador y baja velocidad de recirculación (régimen laminar bien definido y con $Re = 221$), las diferencias entre el modelo transiente (TM) y el pseudo estado estacionario (PSSM) son más marcadas pero no extremadamente separadas del PMM. El segundo caso representa una operación con una velocidad de recirculación baja pero con una concentración de catalizador mucho mas alta (2 g L⁻¹) y empleando una velocidad de reacción que ha sido virtualmente incrementada 30 veces (asumiendo que con un catalizador diferente la velocidad de recombinación de electrones y huecos puede ser significativamente reducida). Independientemente de que los tiempos de reacción sean muy diferentes, se demuestra que las diferencias entre el TM y el PSSM no son tan grandes, pero la separación del PMM es marcada. Variando otras condiciones de operación tal como concentración de catalizador, caudal de recirculación, velocidad de reacción y velocidad de irradiación, se obtienen efectos similares: el PSSM siempre diverge parcialmente del TM y las desviaciones con el PMM son notables cuando estos cambios conducen a un control de la transferencia de materia. El tiempo de procesamiento computacional ocupado por el TM y el PSSM no son muy diferentes; entonces a partir de ahora en todos los resultados se compararán solo el TM con el PMM.

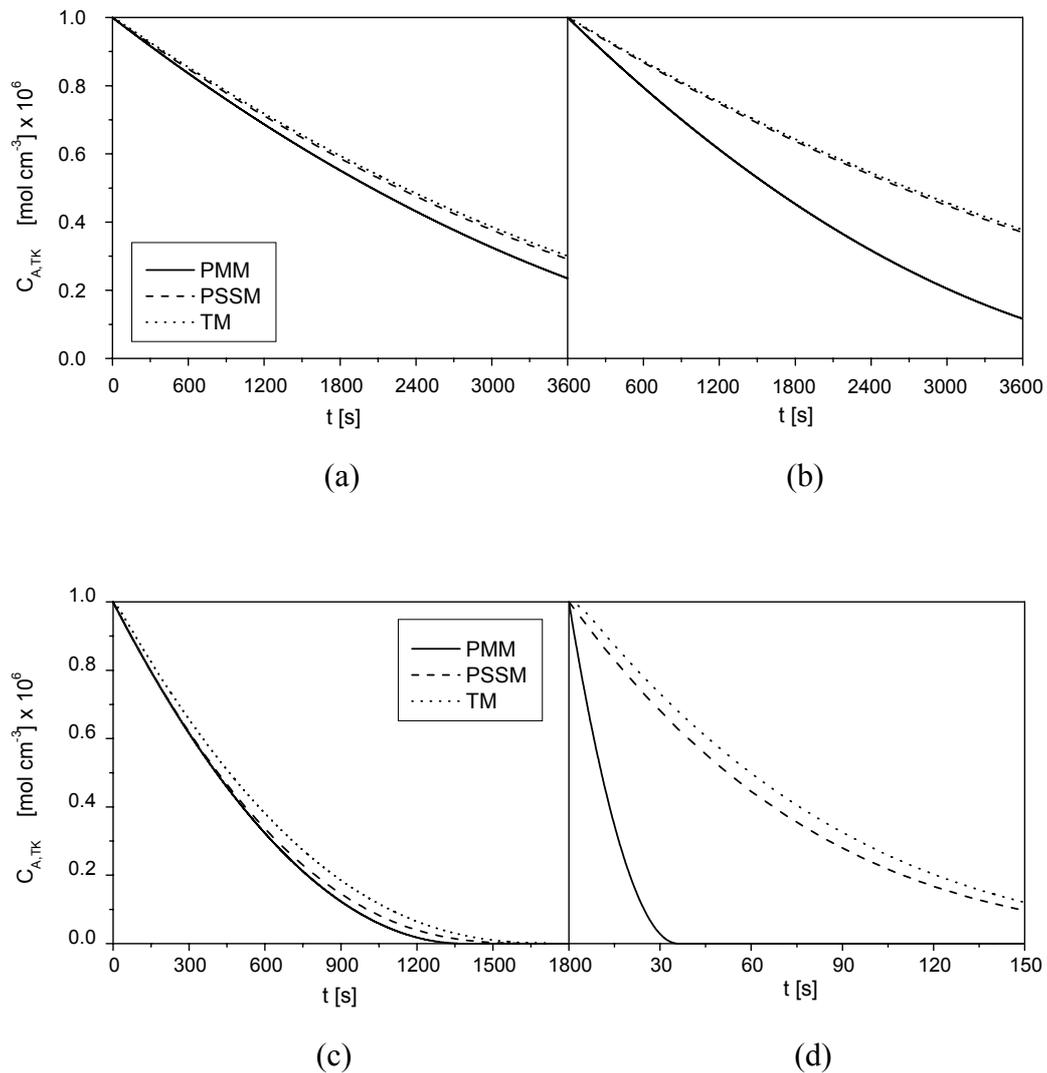


Figura II.5: Comparación de los modelos TM, PSSM y PMM y la influencia del efecto amortiguador del tanque. Nivel de irradiación: 100%, $Q = 10 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. (a) $C_{mc} = 0.5 \text{ g L}^{-1}$, $R_{Het,A} \times 1$, $V_{Tk} = 3000 \text{ cm}^3$. (b) $C_{mc} = 2 \text{ g L}^{-1}$, $R_{Het,A} \times 1$, $V_{Tk} = 3000 \text{ cm}^3$. (c) $C_{mc} = 0.5 \text{ g L}^{-1}$, $R_{Het,A} \times 1$, $V_{Tk} = 500 \text{ cm}^3$. (d) $C_{mc} = 2 \text{ g L}^{-1}$, $R_{Het,A} \times 30$, $V_{Tk} = 500 \text{ cm}^3$.

II.5.2. Perfiles de radiación en el seno del fluido

Debido a la velocidad de la propagación de radiación, los correspondientes campos espaciales de radiación se establecen instantáneamente y depende de las lámparas

empleadas, la transmitancia de las ventanas del reactor, las características de los filtros de atenuación y la configuración geométrica del reactor. En el caso de un fotocatalizador sólido, las variables significativas para un dado catalizador son las concentraciones de las especies que absorben radiación y el tamaño de las partículas de catalizador. Para un dispositivo dado, si el contaminante no absorbe radiación en el rango de longitudes de onda de operación (como es el caso del DCA), los únicos elementos que afectan el campo de radiación son el tipo y la concentración de catalizador. Si el catalizador es mecánicamente estable y su actividad catalítica es constante, el balance de radiación es independiente del tiempo y del balance de materia, y puede ser calculado el perfil de radiación para un dado semiconductor como una función exclusiva de la concentración de catalizador. Esta suposición tiene algunas limitaciones debido a que las propiedades ópticas del catalizador son sensiblemente afectadas por el pH de operación.

La Figura II.6 muestra los perfiles de la LVRPA ($e_{\Sigma\lambda}^a$) como una función del espesor del reactor (y) y para diferentes concentraciones de catalizador. La absorción cerca de la ventana del reactor se incrementa drásticamente cuando la concentración de catalizador aumenta ($\approx 2 \text{ g L}^{-1}$), pero al mismo tiempo, después de no más que el 30% del espesor del reactor ($H_R = 1 \text{ cm}$), la existencia de absorción es significativamente despreciable, porque la intensidad de radiación ha sido prácticamente atenuada. En lo que se refiere a esto último, la opacidad del reactor es alcanzada aproximadamente a los 0.5 cm de la longitud de la trayectoria, incluso para una concentración de catalizador tan chica como 0.5 g L^{-1} (Brandi et al., 1999).

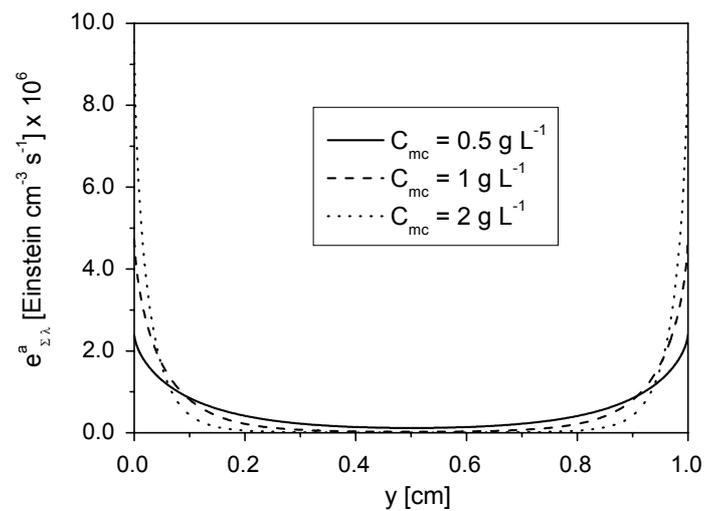
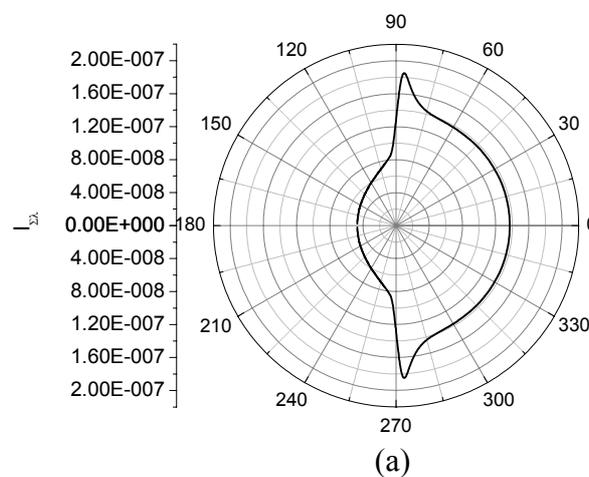


Figura II.6: Velocidad volumétrica local de absorción de fotones como función de la principal dimensión de propagación de radiación dentro del espacio de reacción.

La Figura II.7 muestra la distribución angular de la intensidad de radiación específica policromática para distintas posiciones de la coordenada “y” en el reactor, que se utilizó para calcular los perfiles de $e^a_{\Sigma\lambda}$. Se puede observar que, como consecuencia del “scattering”, existe radiación que se escapa hacia atrás de la ventana del reactor en la Figura II.7 (a).



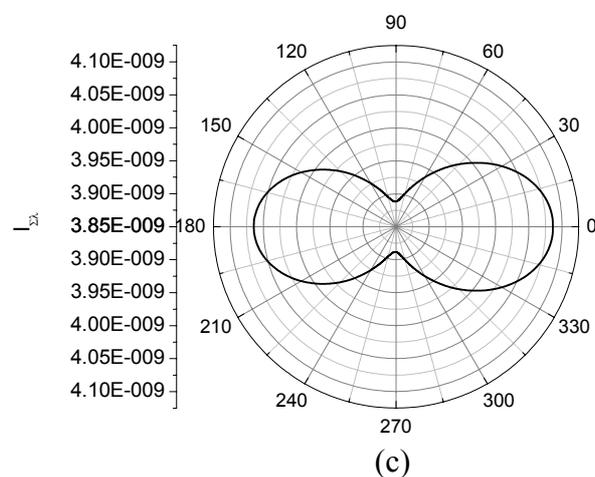
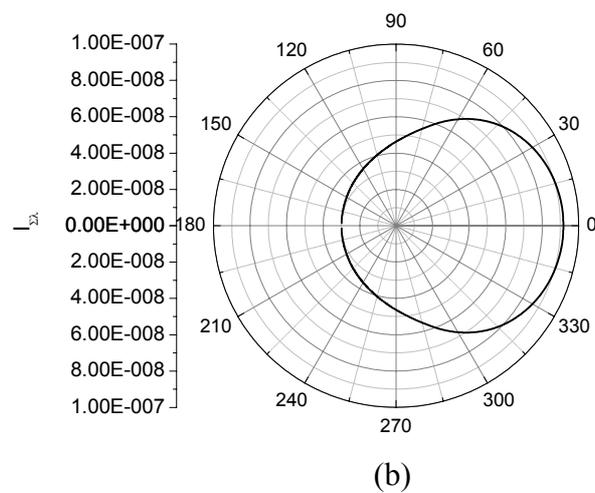


Figura II.7: Distribución angular de la intensidad de radiación específica. $C_{mc} = 1 \text{ g}$
 L^{-1} (a) $y = 0$, (b) $y = 0.25H_R$, (c) $y = 0.5H_R$.

II.5.3. Perfiles de concentración macroscópicos

El campo de radiación anteriormente reportado produce inevitablemente perfiles de concentración en el espacio de reacción, al menos que sean utilizadas condiciones de flujo turbulento completamente desarrollado. Muchos de estos perfiles pueden ser ocasionados por intermediarios inestables, cuando sus tiempos de vida media son más cortos que el tiempo característico de mezclado hidrodinámico. Si estos gradientes de

concentración son transferidos a las concentraciones de especies estables, el comportamiento del reactor será severamente afectado. Cuando existen gradientes de velocidad de absorción de radiación muy abruptos, será válida la suposición de tener un reactor libre de gradientes de concentración de especies estables solamente para condiciones de mezclado muy fuertes. Aquí se mostrarán gradientes de concentración del DCA, pero puede ser aplicado un razonamiento similar para el oxígeno disuelto. Los coeficientes de difusión de este último son ligeramente más grandes, pero la fuerza impulsora no es tan alta debido a su baja solubilidad. Aún más, sin la reposición del oxígeno en el tanque, la falta de oxígeno sería una dificultad importante para la operación del reactor.

El primer resultado útil puede observarse en los perfiles de concentración de DCA como una función de la dirección “y” a la salida del reactor ($z = L_R$) y para dos condiciones de operación en régimen laminar ($Q = 10$ y $100 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$). Estos resultados concuerdan y complementan aquellos publicados por Martín et al. (1999), con la diferencia de que en este último no se realizó un análisis variando el caudal de operación. Estos datos fueron obtenidos empleando el 100% de la velocidad de irradiación y dos concentraciones de catalizador ($C_{mc} = 0.5$ y 2 g L^{-1}). Además se muestran resultados equivalentes para $y = 0$ e $y = H_R/2$ en gráficas de concentración de DCA en función de la dirección “z”.

Las Figuras II.8 y II.9 muestran estos resultados bajo régimen laminar. En el primer caso puede ser claramente observado que, comenzando con una concentración inicial igual a $1 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$, la concentración de DCA cae drásticamente cerca de la pared del reactor por donde entra radiación, y permanece casi constante en el centro. Más aún, para una concentración de catalizador de 2 g L^{-1} y para el caudal más bajo, la

concentración de DCA es prácticamente nula a 0.05 cm de la pared aproximadamente, ratificando la existencia de fuertes limitaciones de transferencia de materia. Los perfiles axiales son igualmente demostrativos de las enormes diferencias en el comportamiento del reactor entre las regiones cerca de la pared y las centrales. Para ambas concentraciones de catalizador en $y = H_R/2$ la concentración de DCA es casi inalterada a lo largo de todo el reactor. Por el contrario, las figuras muestran cambios significativos en $y = 0$. Además, con 2 g L^{-1} de catalizador y con el caudal mas bajo, la concentración de DCA en $y = 0$ es casi cero después de los 3.5 cm del largo del fotorreactor.

La Figura II.10 muestra perfiles de concentraciones en el reactor bajo régimen turbulento, en $z = L_R$ y después de 60 segundos de operación, cuando la concentración de catalizador es 3 g L^{-1} , el nivel de irradiación es un 200 %, el caudal es 250, 500 y $1000 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ y utilizando perfiles de velocidad y difusividades turbulentas. Los gradientes de concentración muy cerca de las ventanas de irradiación son todavía significativos. Esta figura demuestra que el efecto de altas velocidades de irradiación y altas concentraciones de catalizador pueden todavía distorsionar los perfiles de concentración de flujo turbulento en regiones cercanas a la pared del reactor y, rigurosamente hablando, los gradientes de concentración en el reactor no pueden ser completamente eliminados. Sin embargo, como se verá más adelante, bajo las mismas condiciones discutidas previamente, solamente el régimen turbulento en el reactor, resultante de un caudal de $1000 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ($Re = 22140$), permite aproximar el comportamiento de un reactor fotocatalítico perfectamente agitado. Hay que considerar, además, que esto puede ser un resultado disfrazado por la dilución en el volumen del tanque (como se verá en la sección II.5.6), principalmente debido a que el reactor podría estar operando bajo condiciones de conversión diferencial. La existencia de gradientes

de concentración en el reactor con altas cargas de catalizador y fuerte iluminación, no permite asegurar que las limitaciones de transporte de materia pueden ser 100% eliminadas, incluso bajo condiciones de operación diferencial y fuertes condiciones de mezclado.

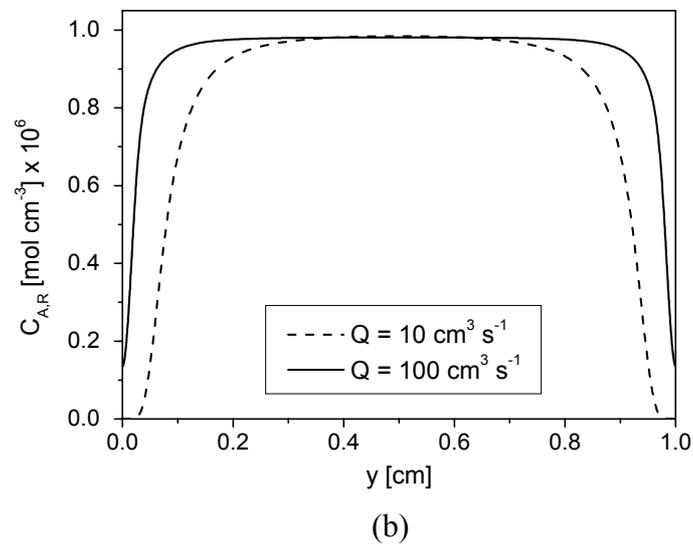
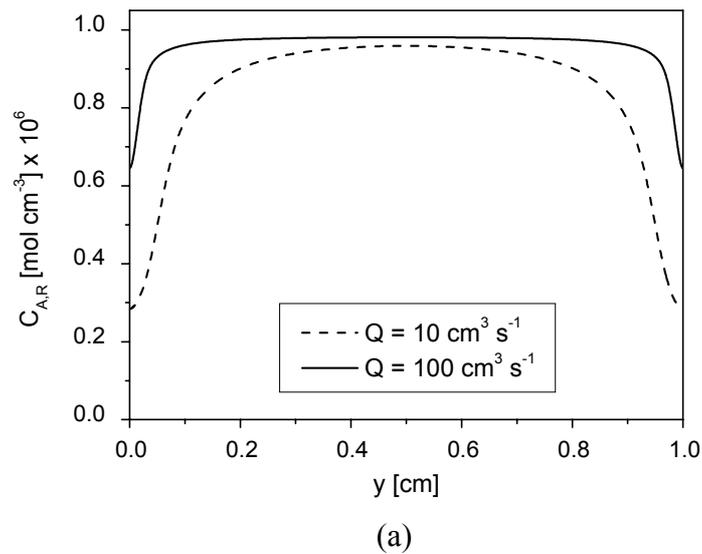
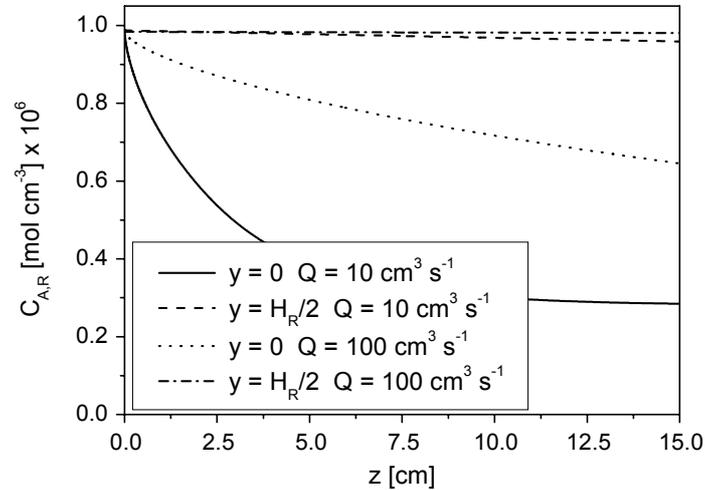
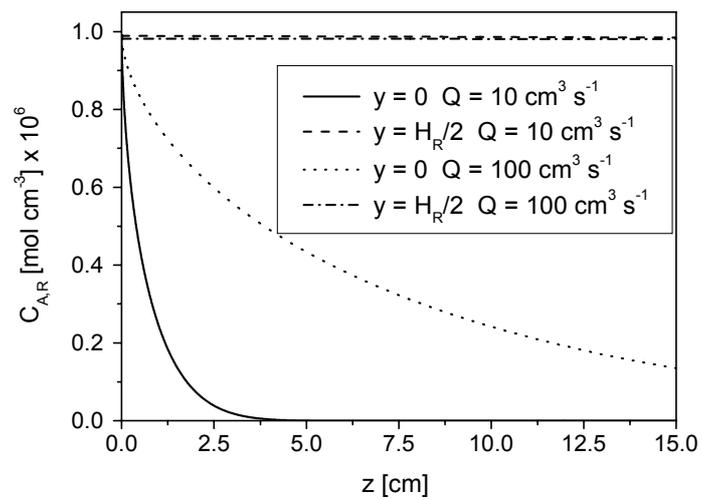


Figura II.8: Perfiles de concentración del reactivo A dentro del reactor como función de la coordenada “y”. $z = L_R$, nivel de irradiación: 100%, $R_{Het,A} \times 1$, $V_{Tk} = 3000 \text{ cm}^3$, $t = 60 \text{ s}$. (a) $C_{mc} = 0.5 \text{ g L}^{-1}$. (b) $C_{mc} = 2 \text{ g L}^{-1}$.



(a)



(b)

Figura II.9: Perfiles de concentración del reactivo A dentro del reactor como función de la coordenada “z”. Nivel de irradiación: 100%, $R_{\text{Het,A}} \times 1$, $V_{\text{Tk}} = 3000 \text{ cm}^3$, $t = 60 \text{ s}$.

(a) $C_{\text{mc}} = 0.5 \text{ g L}^{-1}$. (b) $C_{\text{mc}} = 2 \text{ g L}^{-1}$.

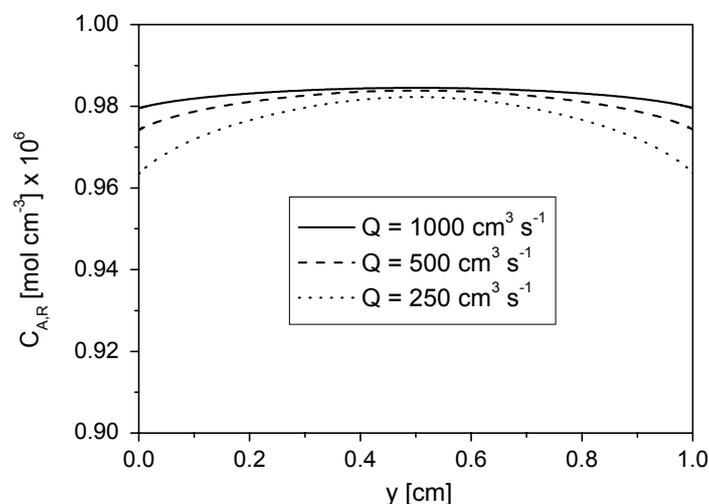


Figura II.10: Perfiles de concentración para el reactivo A bajo caudales de recirculación muy altos pero con una concentración de catalizador y una velocidad de irradiación muy altas. $z = L_R$, nivel de irradiación: 200%, $C_{mc} = 3 \text{ g L}^{-1}$, $R_{Het,A} \times 1$, $V_{Tk} = 3000 \text{ cm}^3$, $t = 60 \text{ s}$.

II.5.4. Efecto de la concentración de catalizador y de la velocidad de irradiación

El efecto de la concentración de catalizador es mejor analizado si, en primera instancia, se examina bajo la condición ideal de un reactor perfectamente mezclado. Bajo estas condiciones no deberían existir perfiles de concentración en el seno del fluido. La Figura II.11 (a) muestra que la conversión final en el tanque presenta un crecimiento monótono cuando la concentración de catalizador es incrementada, incluso mas allá donde, desde del punto de vista de la radiación, un volumen importante del reactor no está irradiado prácticamente. Esto último es una evidencia de que el efecto catalítico (más área superficial o más sitios activos) afecta también la velocidad de reacción, en oposición a la interpretación instintiva de que las limitaciones se deben a la

longitud de la penetración de luz. Está claro que la mejor performance la presenta el reactor perfectamente mezclado.

Empleando el TM con caudales muy altos y bajo régimen turbulento ($Q = 1000 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$; $Re = 22140$) el comportamiento del sistema es casi indistinguible con el PMM. Dos efectos contribuyen a este resultado: (i) un perfil de velocidad turbulento y (ii) un coeficiente de difusión turbulento aproximadamente cinco órdenes de magnitud más grande que el coeficiente molecular, dando perfiles de concentración casi planos excepto en regiones muy cercanas a la pared del reactor (Ver Figura II.10). Sin embargo, cuando se resuelve el TM con $Q = 100 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ el comportamiento es diferente (Figura II.11 (b)), empeorando la situación en la Figura II.11 (c) realizada con $Q = 10 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, mostrando que cuando la carga de catalizador es incrementada y el mezclado en la dirección “y” no es tan intenso, la tendencia observada en la Figura II.11 (a) es interrumpida. Empleando el TM, el comportamiento del reactor con diferentes concentraciones de catalizador, aumentando de 0.5 a 3 g L^{-1} es, a veces, menos eficiente. Por lo tanto, la conclusión que se puede extraer es que altas concentraciones de catalizador ofrece más sitios activos a la reacción, hasta el punto donde la ausencia de radiación y la ausencia de un buen mezclado en la dirección “y” permiten que las limitaciones difusivas comiencen a dominar.

Resulta evidente la aparición de las limitaciones difusivas en el reactor comparando los cambios iniciales en la concentración de DCA en el tanque y empleando los dos modelos, como una función de la concentración de catalizador para diferentes caudales de recirculación (incluyendo el caso de $1000 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ en franco flujo turbulento, con el perfil de velocidad para este régimen y el correspondiente coeficiente de difusión turbulento en el balance de materia). En las Figuras II.12 (a) y (b) se muestran los

resultados para un 100 % de la velocidad de irradiación y para una velocidad de irradiación reducida con filtros neutros a un 10% de la original, respectivamente. En la Figura II.12 (a) el PMM no muestra ninguna particularidad, pero con el TM, para todos los caudales debajo de $1000 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, la velocidad inicial alcanza un máximo (para $Q = 100 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, máximo en $C_{mc} \cong 1.5 \text{ g L}^{-1}$; para $Q = 10 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ en $C_{mc} \cong 1 \text{ g L}^{-1}$, y para $Q = 5 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ en $C_{mc} \cong 0.5 \text{ g L}^{-1}$) y luego decrece. En la Figura II.12 (b), con un nivel de irradiación del 10 %, el TM no se aleja tanto del PMM y los máximos comienzan a aparecer a caudales más bajos que utilizando un 100 % del nivel de irradiación.

Los efectos de la concentración de catalizador combinados con variaciones en la velocidad de irradiación son también importantes. Por ejemplo, en la Figura II.13 (a) se muestran resultados con buenas condiciones para eliminar las resistencias a la transferencia de materia. La concentración de DCA en el tanque es casi idéntica para el PMM y el TM con tres caudales diferentes, cuando la concentración es 0.5 g L^{-1} y la velocidad de irradiación es un 10 % de la original. Bajo las mismas condiciones, pero para una concentración de catalizador de 3 g L^{-1} , la Figura II.13 (b) indica desviaciones significativas, resultantes del fuerte decaimiento de la radiación dentro del reactor y de la existencia de importantes gradientes de concentración, y solamente un flujo turbulento completamente desarrollado ($Q = 1000 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $Re = 22140$) y la presencia de más sitios activos pueden compensar las limitaciones introducidas por el campo de radiación.

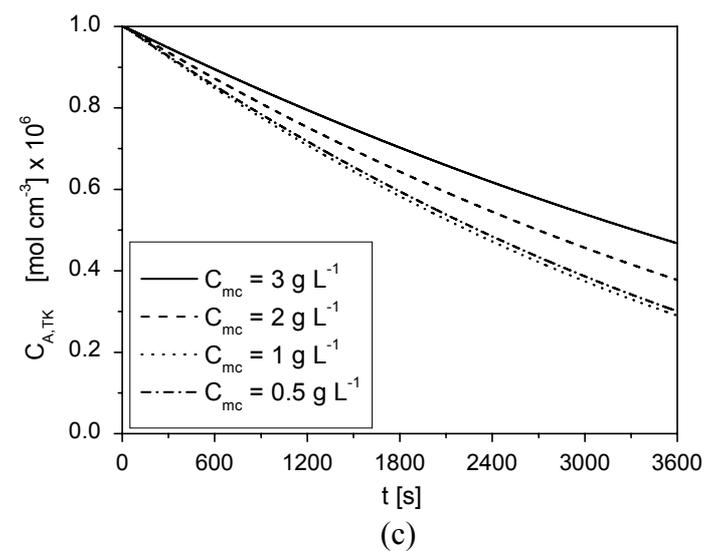
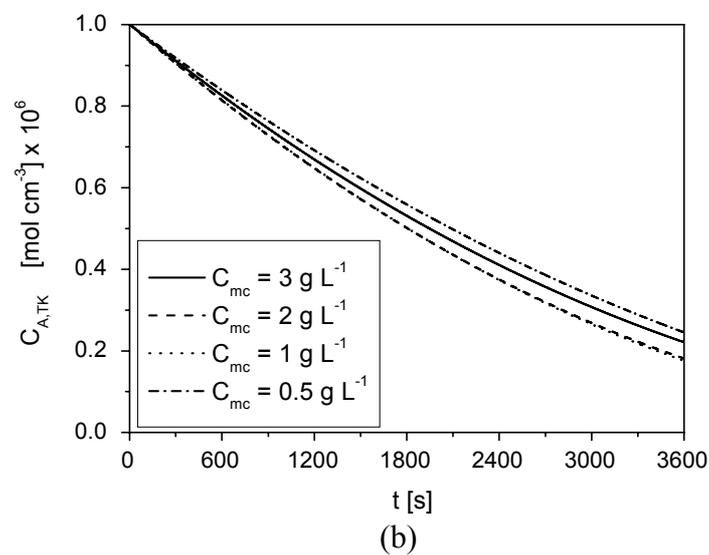
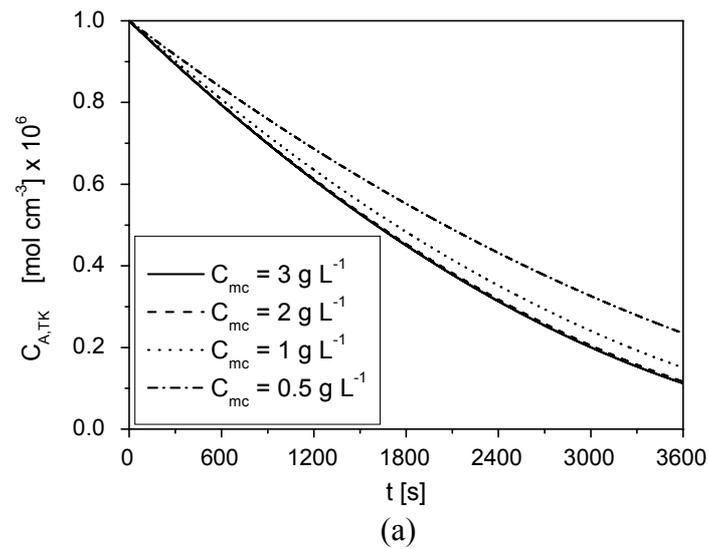


Figura II.11: Efecto de la concentración de catalizador. Nivel de irradiación: 100%, $R_{\text{Het,A}} \times 1$, $V_{\text{Tk}} = 3000 \text{ cm}^3$. (a) PMM. (b) TM, $Q = 100 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. (c) TM, $Q = 10 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

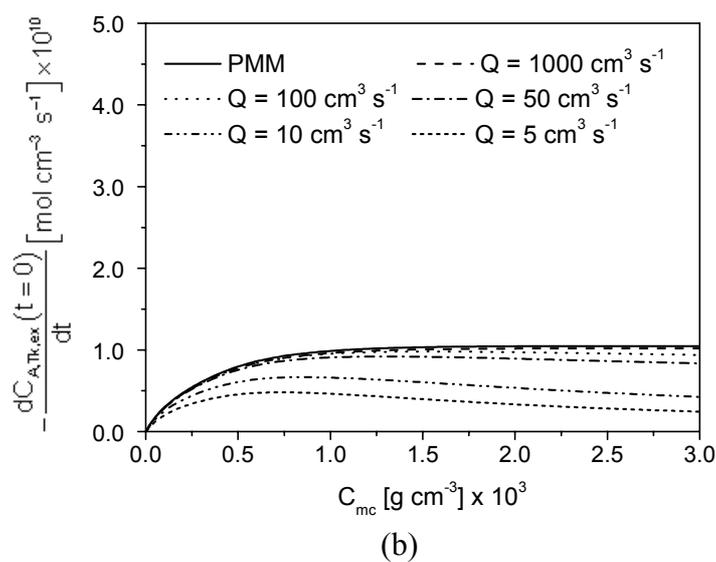
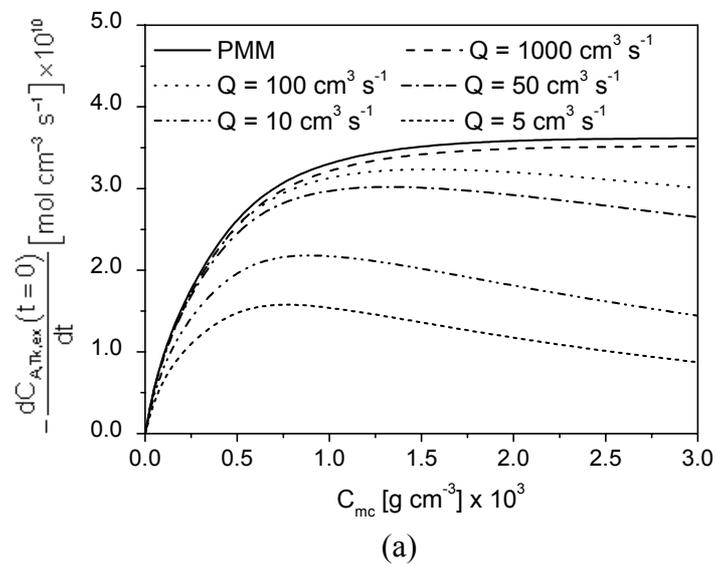
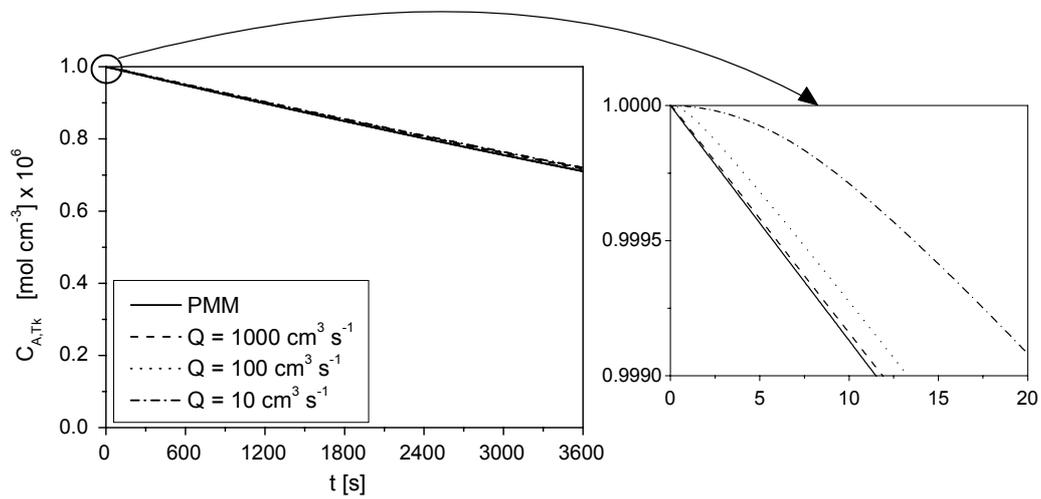
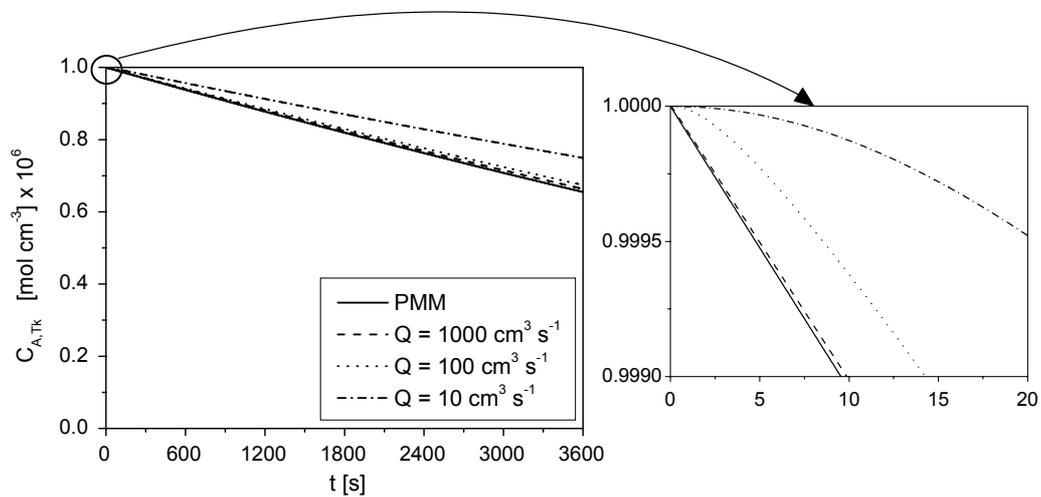


Figura II.12: Velocidad inicial en el tanque como una función de la concentración de catalizador para diferentes caudales de recirculación. $C_A^0 = 1 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$, $R_{Het,A} \times 1$, $V_{Tk} = 3000 \text{ cm}^3$. (a) Nivel de irradiación: 100%. (b) Nivel de irradiación: 10%.



(a)



(b)

Figura II.13: Efecto de la concentración de catalizador a bajos niveles de irradiación. Nivel de irradiación: 10%, $R_{Het,A} \times 1$, $V_{Tk} = 3000 \text{ cm}^3$. (a) $C_{mc} = 0.5 \text{ g L}^{-1}$. (b) $C_{mc} = 3 \text{ g L}^{-1}$.

El caso de altas velocidades de irradiación merece algunas consideraciones. Se ha publicado (Turchi y Ollis, 1989, 1990; Alfano et al., 1997) que incrementando las velocidades de irradiación hasta el punto donde la velocidad de reacción podría tener valores muy altos, se obtiene una dependencia de orden cero de la velocidad de reacción respecto de la LVRPA. La explicación propuesta es que se produce un agotamiento total de DCA sobre la superficie del catalizador o a su alrededor. Empleando una concentración bastante baja de catalizador (0.5 g L^{-1}) y eligiendo el caudal como parámetro, es posible comparar los cambios alcanzados en la concentración del tanque para dos velocidades de irradiación muy diferentes: 10 y 200% del nivel de irradiación originalmente adoptado (Figuras II.13 (a) y II.14). En el primer caso los resultados obtenidos son los mismos para todos los caudales y para el PMM, a pesar de que la velocidad inicial muestre algunas diferencias en el comienzo de la corrida. En el segundo caso las discrepancias son aparentemente mayores, indicando que en las regiones donde la radiación incidente es muy alta existe un importante consumo de DCA, lo cual conduce a las limitaciones de transferencia de materia en el espacio de reacción, particularmente a bajos caudales. De este modo se puede concluir que muy altas velocidades de irradiación también pueden producir una operación bajo control difusivo. Es justo observar que altas velocidades de irradiación con lámparas con potencias por encima de 40-50 W son raramente utilizadas en estudios y aplicaciones de fotocátalisis.

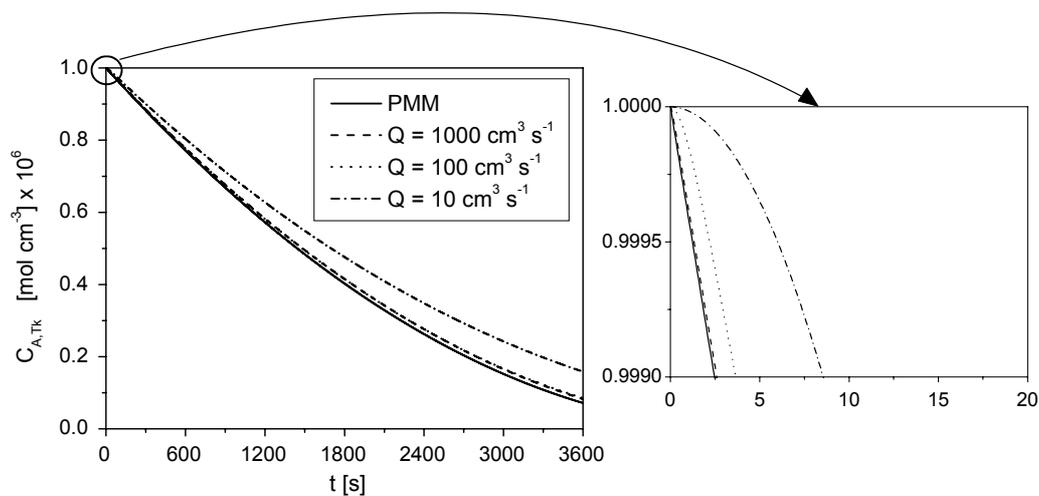
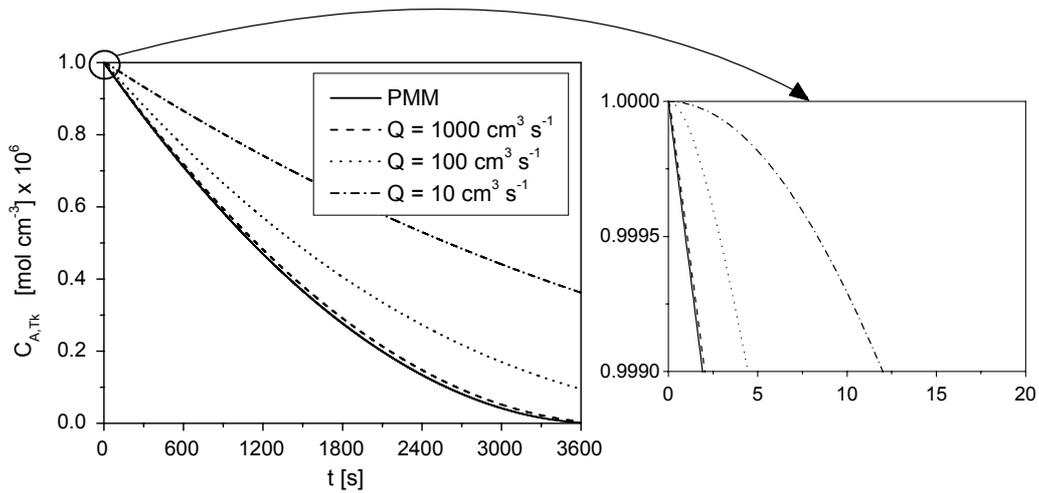


Figura II.14: Efecto de la velocidad de irradiación a bajas concentraciones de catalizador. Nivel de irradiación: 200%, $C_{mc} = 0.5 \text{ g L}^{-1}$, $R_{Het,A} \times 1$, $V_{Tk} = 3000 \text{ cm}^3$.

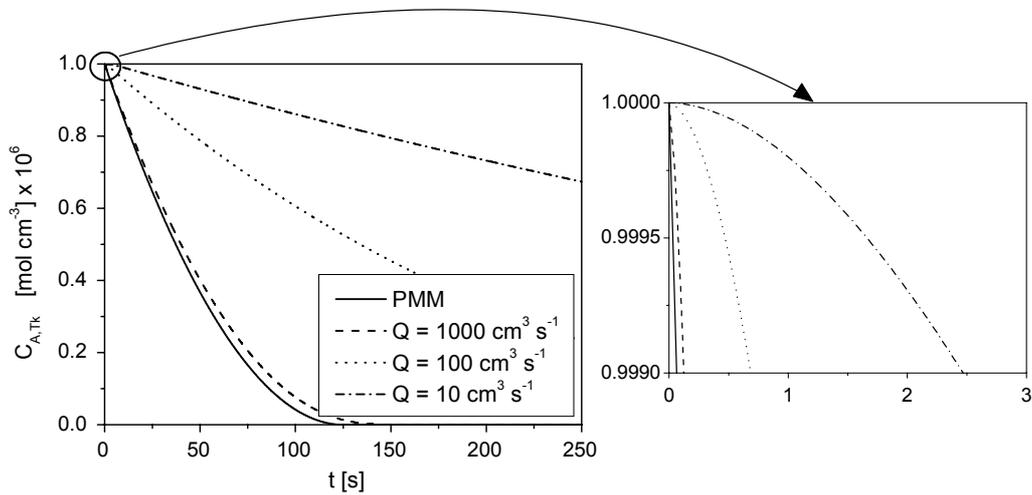
II.5.5. Efecto del aumento virtual de la velocidad de reacción

Se puede pensar que la operación más crítica, desde el punto de vista del control cinético, corresponde al caso de un incremento virtual del 200% en la velocidad de irradiación original y una concentración de catalizador de 3 g L^{-1} (Figura II.15 (a)). Las diferencias son muy notables con la excepción de muy altos caudales. Debe ser advertido que para muy altos caudales el reactor seguramente trabaja bajo condiciones de conversión diferencial, y de este modo se aproxima aún más al PMM. Esto es soportado por la Figura II.15 (b) con las mismas condiciones de operación previamente descritas y una velocidad de reacción virtualmente incrementada 30 veces, asumiendo que con un catalizador diferente la recombinación de electrones y huecos puede ser enormemente reducida. Aquí es observado que, aún para $Re = 22140$ ($Q = 1000 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$), comienza a ser visible una ligera separación del PMM. Es claro que, para muy altas velocidades de irradiación y altas concentraciones de catalizador, solamente se pueden

eliminar las limitaciones de transferencia de materia con condiciones de mezclado muy fuertes en la dirección característica de la propagación de la radiación (véase Figura II.10).



(a)



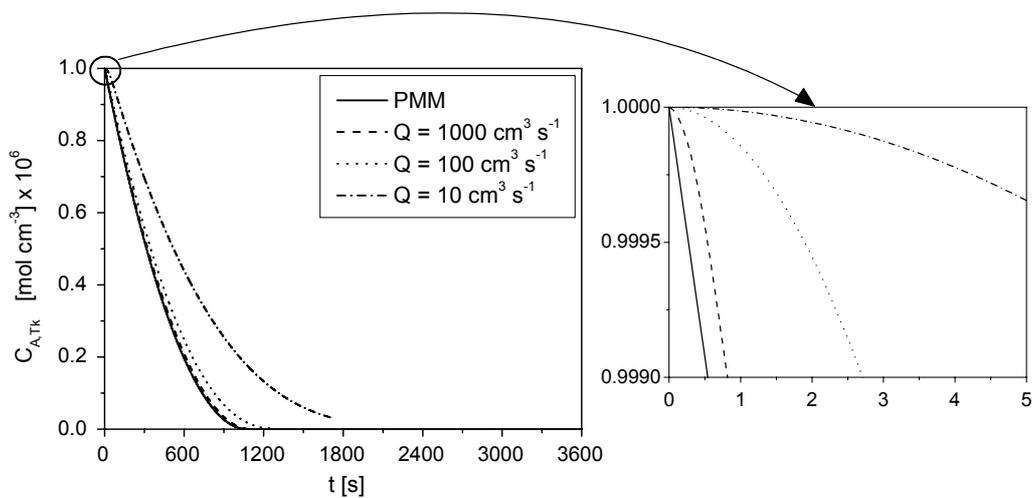
(b)

Figura II.15: Efecto del cambio virtual en la velocidad de reacción con altos niveles de irradiación y altas concentraciones de catalizador. Nivel de irradiación: 200%, $C_{mc} = 3 \text{ g L}^{-1}$, $V_{Tk} = 3000 \text{ cm}^3$. (a) $R_{Het,A} \times 1$, (b) $R_{Het,A} \times 30$.

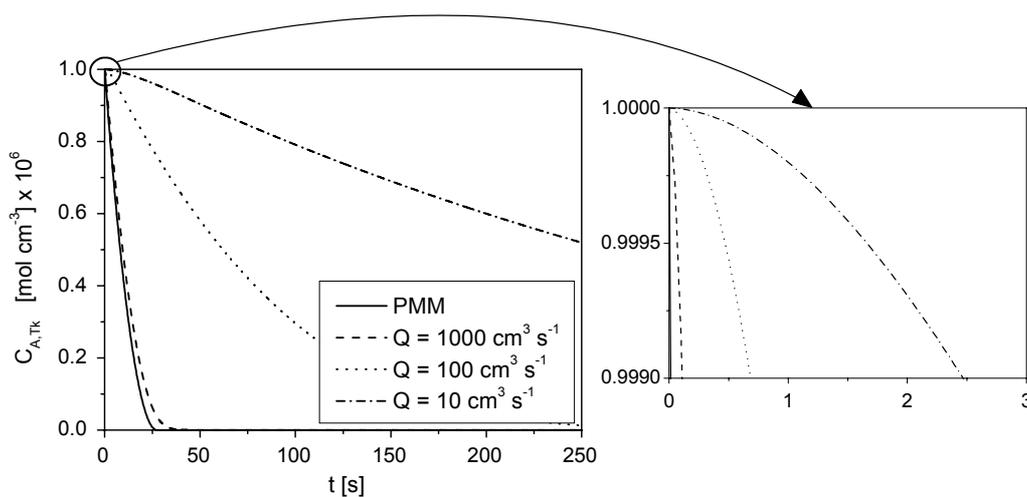
II.5.6. Efecto del aumento virtual de la longitud del reactor

Las observaciones realizadas en la sección II.5.3 relacionadas con la posibilidad de enmascaramientos de algunos resultados de concentraciones en el tanque, debido a una posible operación diferencial en el reactor, conduce a un último experimento virtual. Se realiza un nuevo cambio en la configuración del reactor, extendiendo su longitud a $L_R = 80$ cm y considerando las condiciones discutidas en la Figura II.14 (concentración de catalizador igual 0.5 g L^{-1} y un nivel de irradiación del 200%). Es posible ver en la Figura II.16 (a) que los resultados previamente comentados son, hasta cierto punto, enmascarados por las condiciones de operación diferencial en el reactor. Son necesarias velocidades de recirculación muy altas para aproximar el comportamiento del PMM. Moviendo la concentración de catalizador a 3 g L^{-1} , empleando el 200% del nivel de irradiación, incrementando virtualmente 30 veces la velocidad de reacción y usando una longitud de reactor iluminada de 80 cm se observa un cambio importante (Figura II.16 (b)). Claramente, la operación del reactor puede estar ubicada en un régimen de fuertes gradientes de concentración, y solamente velocidades de recirculación tan altas como $1000 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ permiten aproximar el PMM. De este modo, se debe realizar una selección cuidadosa de las condiciones de operación para asegurarse que en reactores de laboratorio los resultados observados correspondan a un régimen de control cinético.

En las Figuras II.13 a la II.16 se muestra una ampliación de los primeros segundos de la reacción, revelando el comportamiento particular del reactor durante el primer tiempo de residencia, el cual es magnificado para bajos caudales de recirculación.



(a)



(b)

Figura II.16: Operación virtual de un reactor con una longitud iluminada de 80 cm. Nivel de irradiación: 200%, $V_{Tk} = 3000 \text{ cm}^3$. (a) $C_{mc} = 0.5 \text{ g L}^{-1}$, $R_{Het,A} \times 1$. (b) $C_{mc} = 3 \text{ g L}^{-1}$, $R_{Het,A} \times 30$.

Estos resultados son muy útiles para llamar la atención de muchos estudios cinéticos en la literatura que dicen haber trabajado bajo condiciones de mezcla perfecta. Con el

campo de radiación no uniforme, normalmente irreducible, y el uso de concentraciones de catalizador suficientemente altas (que tienen propiedades de absorción de radiación muy grandes) es necesario lograr condiciones de mezclado muy intensas para utilizar una ecuación de balance de materia simple para interpretar los resultados experimentales.

CAPÍTULO III

**ESTUDIO TEÓRICO Y COMPUTACIONAL DE LAS
LIMITACIONES DE TRANSFERENCIA DE MATERIA
EN REACTORES FOTOCATALÍTICOS DE LECHO
SUSPENDIDO. RESISTENCIA EXTERNA E INTERNA A
LA PARTÍCULA**

Este capítulo es la continuación del estudio realizado en el Capítulo II, relacionado con el problema de las limitaciones de transferencia de materia en reactores fotocatalíticos de lecho suspendido, que utilizan dióxido de titanio puro. En el Capítulo II se encontraron solamente las no uniformidades del campo de radiación y la existencia, bajo algunas condiciones de operación, de fuertes gradientes de concentración en el seno del fluido. Esto último podría ser significativo al menos si no prevalecen condiciones de muy buen mezclado. En este capítulo el estudio está concentrado en las limitaciones de transporte externo e interno a la partícula catalítica (o aglomerado) (Ballari et al., 2008b). En este último caso, recurriendo a la definición especial de un factor de efectividad, pueden analizarse separadamente los efectos acoplados de gradientes de concentración e impedimentos a la penetración de la luz. La descripción matemática de la partícula de catalizador (o aglomerado) se realiza empleando modelos rigurosos de transferencia de materia y radiación, derivados de principios fundamentales. Las principales variables exploradas son: (i) velocidad de irradiación, particularmente considerando la influencia de la distribución de la longitud de onda de la radiación empleada, (ii) tamaño de las partícula de catalizador y su eventual aglomeración, (iii) cambios virtuales en la velocidad de reacción, para incluir la posibilidad de reacciones más rápidas, (iv) carga de catalizador y (v) porosidad del aglomerado de catalizador. Solamente para partículas muy grandes, normalmente no encontradas con dióxido de titanio no soportado, las limitaciones de transferencia de materia interfacial externa pueden ser significativas en la película alrededor de la partícula. Dentro de la partícula o el aglomerado poroso la restricción más importante es la penetración de radiación, que puede observarse incluso en tamaño de partículas (o aglomerados) debajo de 1 μm .

III.1. Introducción

Uno de los aspectos críticos que merece un análisis detallado es la posibilidad de limitaciones de transferencia de materia externa e interna debidas a la existencia de un sólido catalítico. Aunque esto parece ser un problema extensamente reconocido en operaciones con dióxido de titanio soportado, en sistemas suspendidos ha recibido considerablemente menos atención. Sin embargo, algunas publicaciones merecen ser mencionadas.

Sclafani et al. (1993) postularon limitaciones de transferencia de materia para describir los resultados obtenidos en un reactor de lecho fijo con esferas de dióxido de titanio (con 0.12 cm de diámetro). Analizaron el efecto que tiene el caudal de recirculación sobre la conversión de la reacción fotocatalítica, encontrando que la resistencia a la transferencia externa de materia es el principal factor limitante para la reacción. Chen y Ray (1999) estudiaron las limitaciones de transferencia interna y externas en partículas catalíticas, en reactores de lecho suspendido. Consideraron una reacción de primer orden para diferentes contaminantes y explicaron los resultados obtenidos en términos de restricciones leves a la transferencia de materia. Empleando aglomerados de 5 μm , encontraron un factor de efectividad igual a 0.9 y concluyeron que pueden ser despreciadas las limitaciones de transferencia de materia. Chen et al. (2000, 2001) determinaron a partir de datos experimentales valores de un “factor de resistencia a la transferencia interna” para dos configuraciones de iluminación y para distintos espesores de películas, y la resistencia externa la analizaron en términos de un coeficiente de transferencia de materia externa en función del número de Reynolds. Dionysiou et al. (2002) encontraron importantes limitaciones de transferencia de materia para bajas velocidades angulares en un fotorreactor de disco rotativo empleando

partículas esféricas que tienen un poco más de 0.6 cm de diámetro, y analizaron el rol de la transferencia de materia en términos del número adimensional de Damköhler. En Dijkstra et al. (2002) se calculó el factor de efectividad para una reacción de tipo Langmuir-Hinshelwood y para distintos espesores de película de catalizador y se modeló la transferencia de materia externa para determinar la cinética de degradación del ácido fórmico. Mehrotra et al. (2003) realizaron experiencias con dióxido de titanio en suspensión y con distintos regímenes de trabajo y observaron su efecto en la velocidad de la reacción fotocatalítica. Definieron un factor de efectividad para una reacción de primer orden, y luego calcularon un radio crítico de 9 μm para las limitaciones de transporte. Zhou y Ray (2003) determinaron una correlación para el coeficiente de transferencia de materia externa en función del número de Reynolds para una configuración de reactor de pared catalítica, y además despreciaron la transferencia de materia interna calculando un módulo de Thiele correspondiente a una reacción de primer orden.

Se deben mencionar dos importantes y especiales propuestas relacionadas con el estudio de este capítulo: (i) la postulación, para una reacción fotoquímica, de un factor de efectividad para la penetración de la radiación (Camera Roda y Santarelli, 1982) y (ii) la aplicación del concepto de un factor de efectividad clásico para reacciones fotocatalíticas en un reactor de membrana, propuesto por Edwards et al. (1996). Este trabajo es un estudio computacional del factor de efectividad para diferentes cinéticas sencillas (orden cero, 1° orden, 2° orden y Langmuir-Hinshelwood) y para diferentes configuraciones de iluminación en membranas (iluminadas desde el lado de la solución y desde el lado del soporte).

En el capítulo anterior, se restringió el análisis al régimen de reacción producido por los gradientes de radiación y concentración en el seno del fluido del espacio de reacción. En este capítulo se inspeccionarán aquellas limitaciones directamente relacionadas con la interfaz líquido-sólido y el interior de la partícula sólida (o la conocida formación de aglomerados). En el interior de la partícula o aglomerado deben considerarse dos fenómenos: los gradientes de concentración y la penetración de radiación.

III.2. Transferencia de materia externa sólido-líquido

En esta sección se observará el problema del control de transferencia de materia externa, en la película alrededor de la interfaz sólido-líquido. Para guardar la continuidad con el capítulo anterior, se considerará el mismo arreglo descrito en la Figura II.1 y Tabla II.1 del Capítulo II. Para estudiar las limitaciones de transporte externo se considerará que el caudal es suficientemente alto en el reactor como para alcanzar un régimen turbulento ($Re > 25000$, $Q > 1000 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$), tal que los gradientes de concentración en el seno del fluido del medio de reacción puedan ser considerados despreciables. Sin embargo, esta hipótesis no impone la inexistencia de la resistencia en la capa alrededor de la partícula, que puede ser transportada por el movimiento del fluido. Con esta condición de flujo turbulento, se alcanza el comportamiento de mezcla perfecta (PMM) en el reactor.

A continuación se recapitularán las ecuaciones más importantes para el modelado del sistema.

III.2.1. Ecuaciones básicas

Para el balance de materia tanto del reactor como del tanque, se pueden aplicar las Ecs. (II.8) a la (II.14). Sin embargo, como se dijo previamente, se van a realizar simulaciones con el reactor operando en régimen turbulento. Por lo tanto es posible aplicar el modelo de mezcla perfecta para el balance de materia en el reactor (Ecs. (II.27) y (II.28)).

La ecuación cinética que se utiliza es la Ec. (II.15) con sus correspondientes parámetros (Ec. (II.16)). Hay que observar que al considerar resistencia al transporte de materia en la capa externa a la interfaz líquido-sólido, la expresión cinética es función de la concentración de contaminante en la zona de reacción, es decir sobre la superficie de la partícula catalítica. Por lo tanto se debe correlacionar esta concentración de contaminante sobre la superficie catalítica con la concentración en el seno del fluido en función de un coeficiente de transferencia de materia externa k_s , como se verá en la próxima sección.

El balance de radiación en el espacio de reacción se realiza aplicando las Ecs. (II.18) a la (II.23) y utilizando las mismas propiedades ópticas y radiación incidente vistas en el capítulo anterior (Tabla II.3).

III.2.2. Modelado del control de transferencia de materia externa

Combinando la velocidad de reacción con la velocidad de transferencia de materia en la película alrededor de la partícula de catalizador, y usando una velocidad volumétrica de transferencia externa, se obtiene (Bideau et al., 1994):

$$a_v R_{\text{Het,A}} = k_S a_v (C_A^s - C_A) \quad (\text{III.1})$$

con $a_v = \frac{A_{\text{F-S}}}{V_{\text{Susp}}} = S_g C_{\text{mc}}$, el área superficial de la interfaz fluido-sólido por unidad de volumen de suspensión.

Extrayendo la concentración de DCA sobre la superficie del catalizador (C_A^s) de la Ec. (III.1) y sustituyéndola en la Ec. (II.15):

$$a_v R_{\text{Het,A}} = S_g C_{\text{mc}} \alpha_1^* \left(\frac{R_{\text{Het,A}} a_v}{k_S a_v} + C_A \right) C_{O_2} \times \left\{ 1 - \sqrt{1 + 2 \frac{\alpha_2^*}{S_g C_{\text{mc}} \left(\frac{R_{\text{Het,A}} a_v}{k_S a_v} + C_A \right) C_{O_2}} \int_{\lambda=275}^{\lambda=390} e_\lambda^a [(y), C_{\text{mc}}] d\lambda} \right\} \quad (\text{III.2})$$

Para simplificar la notación se define:

$$m = 2\alpha_2^* S_g C_{\text{mc}} C_{O_2} \int_{\lambda=275}^{\lambda=390} e_\lambda^a [(y), C_{\text{mc}}] d\lambda \quad (\text{III.3})$$

$$n = 2\alpha_1^* S_g C_{\text{mc}} C_{O_2}$$

Reordenando la Ec. (III.2) se obtiene una ecuación cuadrática para $a_v R_{\text{Het,A}}$:

$$\left[1 - \frac{n}{k_S a_v} \right] (a_v R_{\text{Het,A}})^2 - \left[\frac{m}{k_S a_v} + n C_A \right] (a_v R_{\text{Het,A}}) - m C_A = 0 \quad (\text{III.4})$$

Resolviendo la Ec. (III.4) para $a_v R_{\text{Het,A}}$ se obtiene una expresión cinética en función de la concentración de contaminante en el seno del fluido (C_A) (nótese que el signo de la

resolvente de la ecuación cuadrática en $a_v R_{\text{Het},A}$ es negativo, ya que, si $e_\lambda^a = 0$ o $C_A = 0$ no debe ocurrir reacción ($R_{\text{Het},A} = 0$):

$$a_v R_{\text{Het},A} = \frac{\left(\frac{m}{k_s a_v} + n C_A\right) - \left[\left(\frac{m}{k_s a_v} + n C_A\right)^2 + 4m C_A \left(1 - \frac{n}{k_s a_v}\right)\right]^{1/2}}{2 \left(1 - \frac{n}{k_s a_v}\right)} \quad (\text{III.5})$$

Los valores de k_s pueden ser obtenidos de la correlación empírica para partículas pequeñas de Calderbank y Moo-Young (1961):

$$\frac{k_s d_p}{D_{A,\text{mix}}} = 2.0 + 0.31 \left[\frac{d_p^3 (\rho_p - \rho_f) g}{\mu D_{A,\text{mix}}} \right]^{1/3} \quad (\text{III.6})$$

En la Tabla III.1 se muestran los resultados de este parámetro para diferentes diámetros de partícula.

Las Figuras III.1 (a), (b) y (c) muestran los resultados para tres concentraciones diferentes de catalizador: $0.1 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$, $1 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$ y $3 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$. La línea sólida asume que $k_s \rightarrow \infty$. Sólo para partículas muy grandes (170 μm de diámetro, jamás informado para dióxido de titanio en suspensión) puede observarse algún tipo de control de transferencia de materia externo. Para el resto de los tamaños de partícula el perfil de concentración coincide con el caso de transferencia externa despreciable.

Tabla III.1 Coeficientes de transferencia de materia externa para diferentes tamaños de partícula catalítica.

Tamaño de partícula (d_p) μm	Coeficientes de transferencia de materia (k_s) cm s^{-1}
0.2	0.879
1	0.183
5	0.043
10	0.026
170	0.001

$$\mathcal{D}_{A, \text{mix}} = 8.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$\rho_P = 3.84 \text{ g cm}^{-3}$$

$$\rho_F = 1 \text{ g cm}^{-3}$$

$$\mu = 1.0019 \times 10^{-2} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$g = 980 \text{ cm s}^{-2}$$

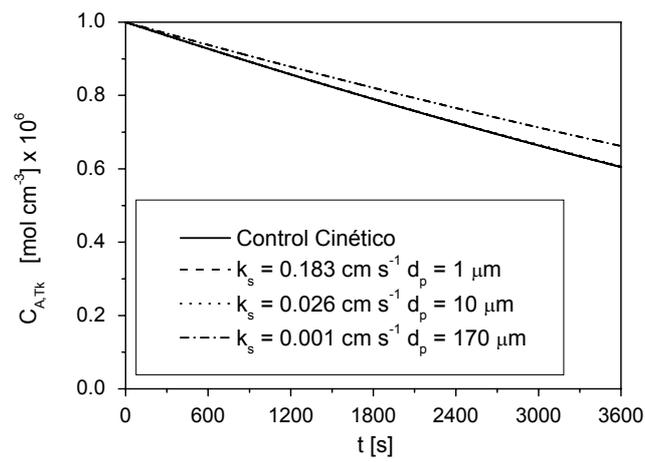
Para aglomerados normalmente utilizados, con tamaños entre 1 a 10 μm (Cabrera et al., 1997; Chen y Ray, 1999), se puede observar el efecto producido al considerar una velocidad de reacción 10 y 30 veces más rápida. Este aumento en la velocidad de reacción puede asumirse por un cambio virtual en la velocidad de recombinación de electrones y huecos al emplear un catalizador diferente, afectando el valor de las constantes α_1^* y α_2^* . Las Figuras III.2 (a), (b) y (c) muestran los resultados para tres casos, los dos últimos con la velocidad de reacción artificialmente incrementada. Se puede ver que sólo para una reacción 30 veces más alta hay una pequeña diferencia

entre el tamaño de partícula de $1 \mu\text{m}$ y el caso de $k_s \rightarrow \infty$. Se puede inferir que empleando las variedades más comunes de dióxido de titanio, las limitaciones de transferencia de materia externa pueden ser indudablemente despreciables.

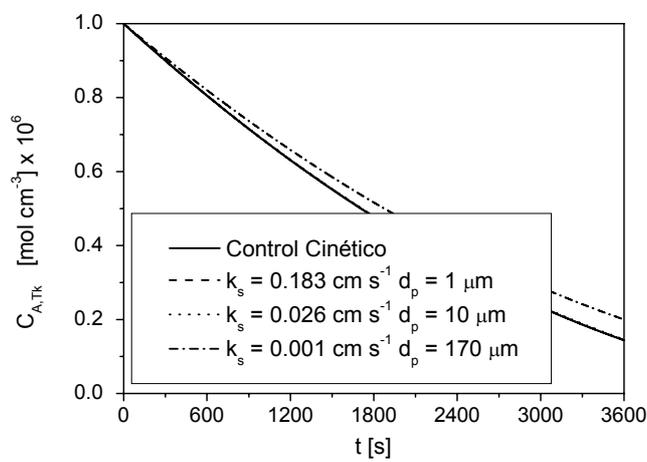
Como es de esperar, existe una segunda variable descrita en la Ec. (III.5) que puede cambiar la cinética y conducir a un control de transferencia de materia, y es la existencia de velocidades de irradiación elevadas. En estos casos la velocidad de reacción sobre la superficie de la partícula puede ser tan alta que la concentración de reactivos logra ser fuertemente reducida. Las Figuras III.3 (a), (b) y (c) muestran los resultados de incrementar la velocidad de irradiación un 100% arriba del valor original. Pueden observarse algunos ligeros cambios solamente cuando la velocidad de reacción es modificada con un factor de 10 o 30.

Efectos similares son obtenidos cuando la concentración inicial de DCA es reducida en un orden de magnitud (Figura III.4 (a), (b) y (c)), ya que la fuerza impulsora es drásticamente reducida. Solamente para partículas muy grandes pueden reconocerse desviaciones.

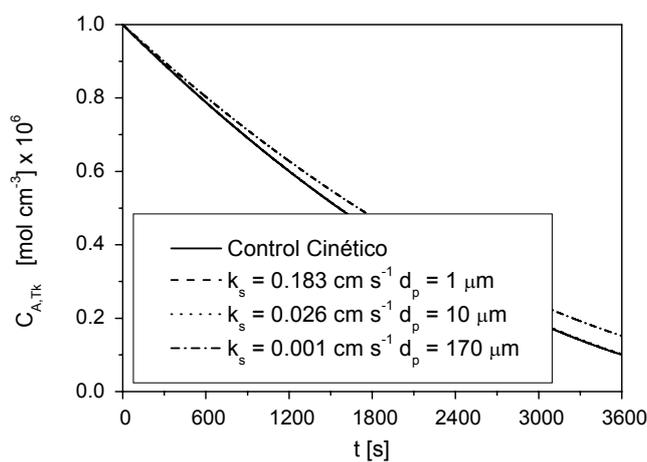
Se puede concluir que bajo condiciones de intenso mezclado macroscópico, solamente pueden estar presentes las limitaciones de transferencia de materia externa para tamaños de partícula arriba de $150 \mu\text{m}$.



(a)

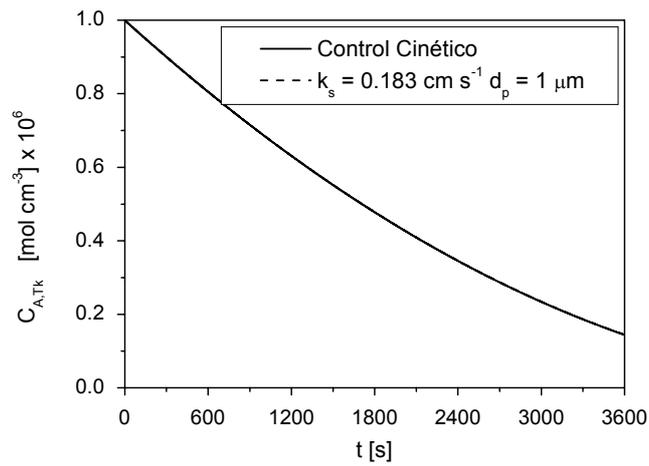


(b)

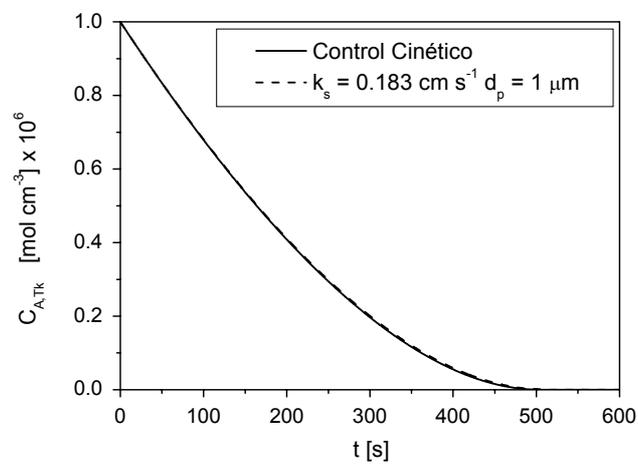


(c)

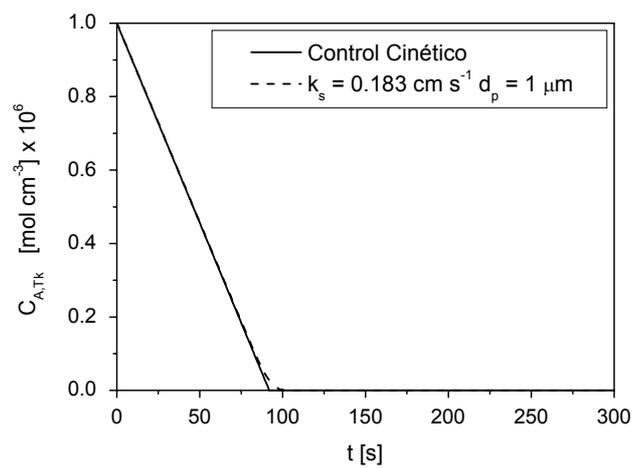
Figura III.1: Efecto de la transferencia externa como una función del cambio en el coeficiente de transferencia de materia con el diámetro de la partícula para tres concentraciones de catalizador diferentes. Nivel de irradiación: 100%, $R_{Het,A} \times 1$, $V_{Tk} = 3000 \text{ cm}^3$. (a) $C_{mc} = 0.1 \text{ g L}^{-1}$. (b) $C_{mc} = 1 \text{ g L}^{-1}$. (c) $C_{mc} = 3 \text{ g L}^{-1}$.



(a)

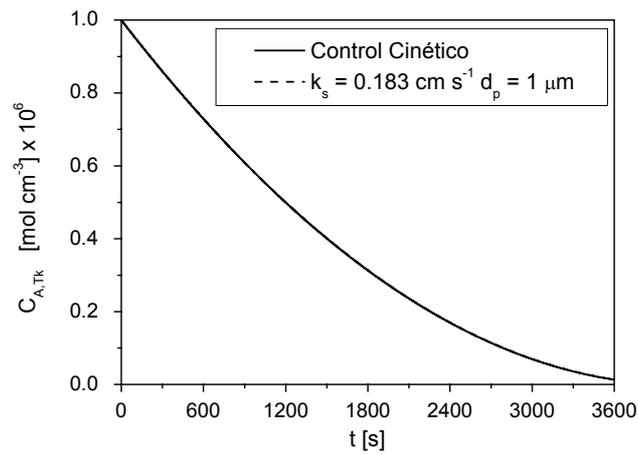


(b)

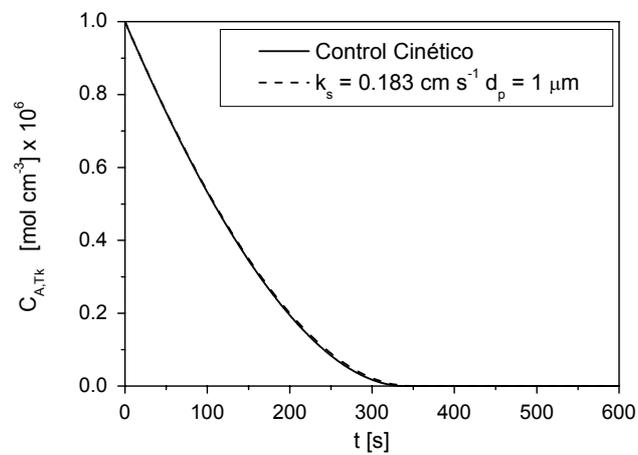


(c)

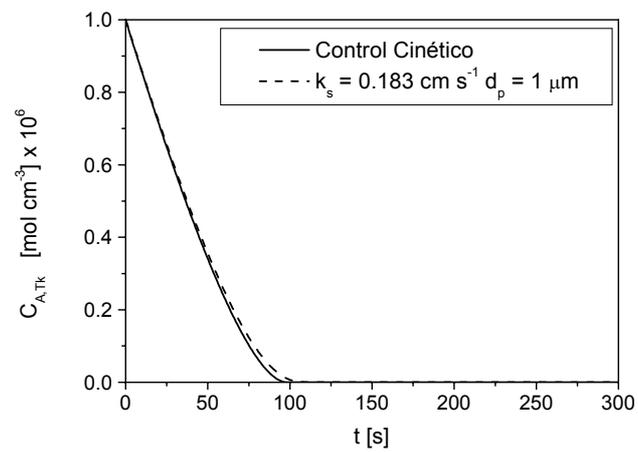
Figura III.2: Influencia del valor de la velocidad de reacción sobre el control de transferencia de materia externa, imponiendo un cambio virtual en la velocidad de recombinación de electrones y huecos. $C_{mc} = 1 \text{ g L}^{-1}$, nivel de irradiación: 100%, $V_{Tk} = 3000 \text{ cm}^3$. (a) $R_{Het,A} \times 1$. (b) $R_{Het,A} \times 10$. (c) $R_{Het,A} \times 30$.



(a)

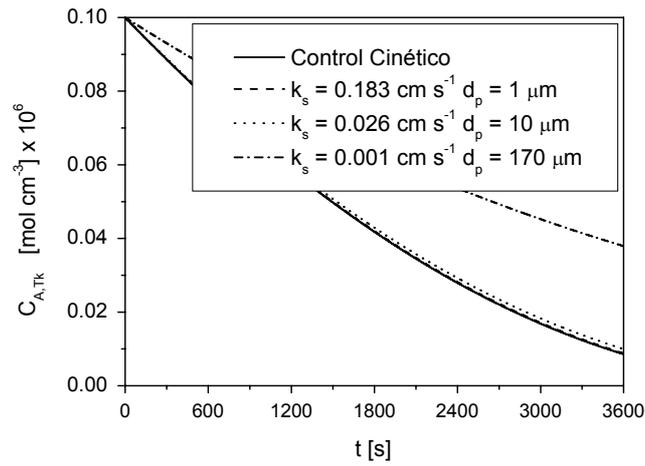


(b)

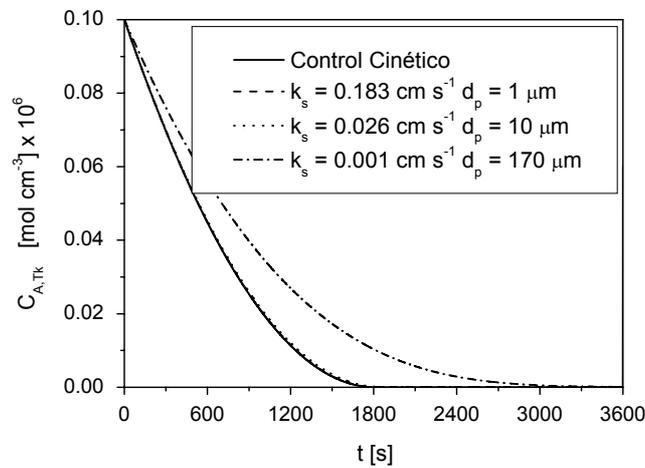


(c)

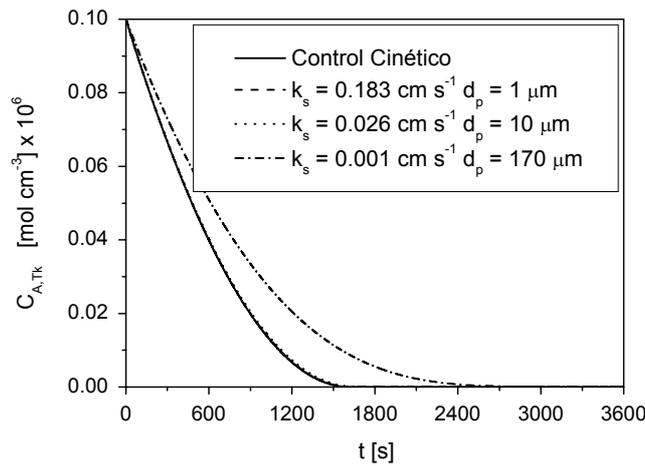
Figura III.3: Influencia del valor de la velocidad de reacción sobre el control de transferencia de materia externa, imponiendo un cambio virtual en la velocidad de recombinación de electrones y huecos y un incremento en la velocidad de irradiación. $C_{mc} = 1 \text{ g L}^{-1}$, nivel de irradiación: 200%, $V_{Tk} = 3000 \text{ cm}^3$. (a) $R_{Het,A} \times 1$. (b) $R_{Het,A} \times 10$. (c) $R_{Het,A} \times 30$.



(a)



(b)



(c)

Figura III.4: Influencia de la concentración inicial de contaminante, que ha sido cambiada en un orden de magnitud (de 1×10^{-6} a 1×10^{-7} mol cm⁻³), sobre el control de transferencia de materia externa. Nivel de irradiación: 100%, $R_{Het,A} \times 1$, $V_{Tk} = 3000$ cm³. (a) $C_{mc} = 0.1$ g L⁻¹. (b) $C_{mc} = 1$ g L⁻¹. (c) $C_{mc} = 3$ g L⁻¹.

Es interesante notar que el trabajo reportado por Sclafani et al. (1993) fue realizado en un reactor de lecho fijo, y consecuentemente sus resultados no son útiles para confirmar estas últimas conclusiones. A pesar de que fueron empleadas partículas que tienen un diámetro relativamente grande (0.12 cm), debe tenerse en cuenta que la configuración reportada en Sclafani et al. (1993) no pertenece al tipo de problemas estudiados en este trabajo. La inmovilización de dióxido de titanio en diferentes soportes o la utilización de lechos fijos, paredes catalíticas o reactores de membranas requieren un análisis en términos diferentes, ya que las Ecs. (II.8) a la (II.16), (II.18) a la (II.23), (II.27), (II.28) y (III.5) solamente son válidas para reactores de lechos suspendido. Cuando el dióxido de titanio es soportado sobre partículas de gran tamaño (sílica, carbón activado, etc) con el objetivo de mejorar la velocidad de adsorción del contaminante o para reducir costos de separación del catalizador (por ejemplo Marugán et al., 2006) este tipo de limitaciones de transferencia de materia pueden estar presentes y deberán tenerse en cuenta. Sin embargo, se debe reconocer que el dióxido de titanio soportado en partículas de gran tamaño recién se está comenzando a utilizar en reactores de lecho suspendido.

III.3. Limitaciones de transferencia de materia interna a la partícula

Este es un problema que tiene dos componentes diferentes y deberían ser desacoplados: (i) la difusión de los reactivos y productos hacia adentro o hacia fuera de la partícula y (ii) la penetración de la radiación dentro del volumen del catalizador. La primera consideración que se debe tener en cuenta es que, trabajando con dióxido de titanio puro, muchos de los catalizadores disponibles no son porosos (por ejemplo:

Degussa P 25, Hombikat 100, Aldrich, etc.) y su llamada porosidad es debida, principalmente, a las aglomeraciones de partículas, que tienen una fuerte dependencia con el pH de trabajo (Martín et al., 1993). El tamaño de las aglomeraciones ha sido observado con técnicas de dispersión de luz y microscopía electrónica (Martín et al., 1993; Cabrera et al., 1996), midiendo rangos de tamaño de 1 µm hasta 10 µm o más. El grado de aglomeración define directamente la porosidad del catalizador empleado.

III.3.1. Factor de efectividad

El concepto de efectividad catalítica en reacciones fotoquímicas homogéneas fue presentado por primera vez por Camera Roda y Santarelli (1982). El problema en reactores heterogéneos es ciertamente más complejo, pero es adecuado realizar una extensión de la idea original, y así poder analizar las limitaciones internas en una partícula fotocatalítica.

Se define el factor de efectividad global interno a la partícula (o aglomerado):

$$\eta_0 = \frac{\langle R_{V_p,A} [C_A(r), e_S^a(r)] \rangle_{V_p}}{R_{V_p,A} [C_A^s(R_p), e_S^a(R_p)]} \quad (III.7)$$

La Ec. (III.7) puede se escrita como:

$$\eta_0 = \underbrace{\frac{\langle R_{V_p,A} [C_A(r), e_S^a(r)] \rangle_{V_p}}{\langle R_{V_p,A} [C_A^s(R_p), e_S^a(r)] \rangle_{V_p}}}_{\eta_{Diff} \left(\begin{array}{c} \text{Factor de Efectividad} \\ \text{Difusivo de} \\ \text{Transferencia de Materia} \end{array} \right)} \times \underbrace{\frac{\langle R_{V_p,A} [C_A^s(R_p), e_S^a(r)] \rangle_{V_p}}{R_{V_p,A} [C_A^s(R_p), e_S^a(R_p)]}}_{\eta_{Att} \left(\begin{array}{c} \text{Factor de Efectividad} \\ \text{de Atenuación o de} \\ \text{Transporte de Fotones} \end{array} \right)} \quad (III.8)$$

Tal que:

$$\eta_0 = \eta_{\text{Diff}} \times \eta_{\text{Att}} \quad (\text{III.9})$$

El primer factor representa la velocidad de reacción en la partícula con la velocidad de generación electrones y huecos calculado como una función de la distribución de la radiación dentro de partícula, dividido por la misma velocidad de reacción calculada con la concentración de contaminante en la superficie externa de la partícula, pero manteniendo la distribución radial de la velocidad superficial local de absorción de fotones (Local Superficial Rate of Photon Absorption, LSRPA) dentro de la partícula. El segundo factor incluye todas las limitaciones producidas por las restricciones a la penetración de radiación, considerando que no existen limitaciones de penetración de reactivos (o salida de productos de reacción) dentro de la partícula catalítica. La interpretación del denominador del segundo factor es trivial.

El análisis del problema requiere los siguientes pasos: (i) obtener una expresión cinética por unidad de volumen de partícula, en vez de una expresión pseudo homogénea para el volumen de suspensión, (ii) desacoplar el problema de transferencia de materia del de transporte de radiación, que están combinados en la ecuación cinética, (iii) resolver la ecuación de transferencia de materia para la partícula (o aglomerado) suponiendo que no existen limitaciones de transporte de fotones, (iv) resolver el transporte de fotones dentro de la partícula sin reacción química y (v) combinar ambos resultados en el interior de la partícula, en una reacción superficial incluyendo ambas limitaciones. Se explorarán las siguientes variables: (i) longitud de onda, debido a su efecto sobre las propiedades ópticas del catalizador, (ii) concentración de DCA en la superficie catalítica, (iii) porosidad de catalizador y (iv) diámetro del aglomerado.

Para mostrar claramente el efecto particular producido por la longitud de onda de radiación empleada, se trabajará con dos reactores diferentes operando hipotéticamente con luz monocromática a 305 nm (la región donde la lámpara tiene una alta emisión y el catalizador alta absorción) y a 370 nm (la región de máxima emisión de la lámpara pero baja absorción del dióxido de titanio). Otros parámetros se describen en la Tabla III.2.

Tabla III.2: Parámetros empleados en la evaluación de las limitaciones de transferencia interna de materia y de fotones. Para más detalles véase Capítulo V.

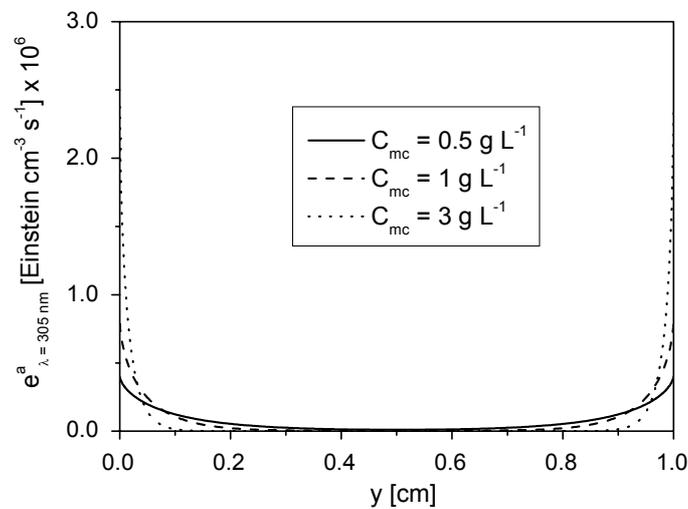
Denominación y/o definición	Valor	Unidades
Concentración de DCA en el seno del fluido (C_A) (*)	$(100 \text{ y } 1) \times 10^{-8}$	mol cm^{-3}
Concentración de catalizador (C_{mc})	$(0.5 \text{ y } 3) \times 10^{-3}$	g cm^{-3}
Porosidad de aglomerado (ϵ_p)	0.3 y 0.4	
Tamaño de aglomerado (d_p)	1 a 40	μm
Longitud de onda	305 y 370	nm
Radiación incidente (**)	0.8×10^{-7} (305 nm) 2.6×10^{-7} (370 nm)	$\text{Einstein cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$
Coefficiente de absorción del sólido catalítico (***)	1.5×10^5 (305 nm) 0.4×10^5 (370 nm)	cm^{-1}
Albedo $\left[(\omega_p = \sigma_p / \beta_p); (\beta_p = \kappa_p + \sigma_p) \right]$	0 y 0.73	

(*) Calculado en $z = 0$ y para la condición inicial ($t = 0$), aunque el valor de $1 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-3}$ ha sido pensado como una concentración correspondiente al final de una corrida.

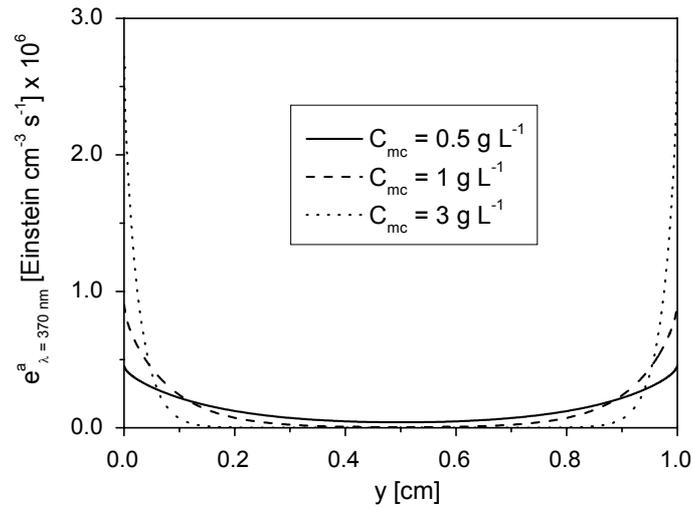
(**) Calculado en $y = 0 + \delta$ o $y = H_R - \delta$ con $\delta \rightarrow 0$.

(***) Datos calculados a partir de la información tomada de Imoberdorf (2006) a la longitud de onda bajo estudio.

Se debe tomar una decisión relacionada con el lugar dentro del volumen del reactor donde se seleccionará $C_A^s(y, z, t)$ y las condiciones de contorno de radiación (para calcular e_s^a como función de la posición y). La elección tomada fue usar puntos muy cerca de $y = 0$ o $y = H_R$, $z = 0$ (a la entrada de reactor) y $t = 0$ (condición inicial). La explicación de adoptar $y = 0$ o $y = H_R$ es claramente deducida de los resultados descritos en las Figuras III.5 (a) y (b), que muestran los perfiles de e_λ^a en la suspensión para dos longitudes de onda ($\lambda = 305\text{nm}$ y $\lambda = 370\text{nm}$), obtenidos de la solución de las Ec. (II.18) a la (II.23) del capítulo anterior (por más información véase Tabla III.2). Claramente se adoptó las condiciones más críticas dentro del espacio de reacción.



(a)



(b)

Figura III.5: Distribución del LVRPA en el espacio de reacción como una función del espesor del reactor. (a) para $\lambda = 305 \text{ nm}$, (b) para $\lambda = 370 \text{ nm}$. Datos usados para decidir el punto dentro del reactor donde serán analizadas las limitaciones de transporte de materia y de fotones interno.

III.3.2. Ecuación cinética por unidad de volumen de partícula

La expresión de la velocidad de reacción por unidad de volumen de suspensión (Ec. (II.15)) se puede transformar en una expresión por unidad de volumen de partícula catalítica (o aglomerado) de la siguiente manera:

$$R_{V_p,A} = a_{V_p} R_{Het,A} = \frac{a_{V_p}}{a_V} a_V R_{Het,A} = \frac{a_{V_p}}{a_V} S_g C_{mc} \alpha_1^* C_A C_{O_2} \times \left\{ 1 - \sqrt{1 + 2 \frac{\alpha_2^*}{S_g C_{mc} C_A C_{O_2}} \int_{\lambda=275}^{\lambda=390} e^a_{\lambda} [(y), C_{mc}] d\lambda} \right\} \quad (III.10)$$

Donde:

$$a_{V_p} = \frac{A_{F-S}}{V_p} = S_g \rho_p = S_g \rho_s (1 - \varepsilon_p) \quad (\text{III.11})$$

es el área superficial de la interfaz sólido-líquido por unidad de volumen de partícula

Con las transformaciones apropiadas y algo de álgebra, la Ec. (III.10) es equivalente

a:

$$R_{V_p,A} = a_{V_p} R_{\text{Het},A} = S_g \rho_p \alpha_1^* C_A C_{O_2} \left\{ 1 - \sqrt{1 + 2 \frac{\alpha_2^*}{C_A C_{O_2}} \int_{\lambda=275}^{\lambda=390} e_{S,\lambda}^a [(y), C_{mc}] d\lambda} \right\} \quad (\text{III.12})$$

III.3.3. Balance de materia en la partícula

El balance de materia en la partícula o aglomerado catalítico es:

$$-\nabla \cdot (\mathcal{D}_{A,\text{eff}} \nabla \langle C_A \rangle) = a_{V_p} R_{\text{Het},A} \quad (\text{III.13})$$

Asumiendo geometría esférica, que hay simetría en las direcciones θ y ϕ (Figura III.6) y que la difusividad efectiva es uniforme:

$$-\frac{\mathcal{D}_{A,\text{eff}}}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{dC_A(r)}{dr} \right] = a_{V_p} R_{\text{Het},A}(r) \quad (\text{III.14})$$

Con las siguientes condiciones de contorno:

$$r = 0 \rightarrow \frac{dC_A}{dr} = 0 \quad \text{y} \quad r = R_p \rightarrow C_A = C_A^s \quad (\text{III.15})$$

Y la clásica definición:

$$\mathcal{D}_{A,\text{eff}} = \frac{\mathcal{D}_{A,\text{mix}} \varepsilon_p}{\tau^*} \quad (\text{III.16})$$

La velocidad de reacción media por partícula es:

$$\langle R_{V_p,A} \rangle_{V_p} = \frac{4\pi}{V_p} \int_0^{R_p} R_{V_p,A}(r) r^2 dr \quad (\text{III.17})$$

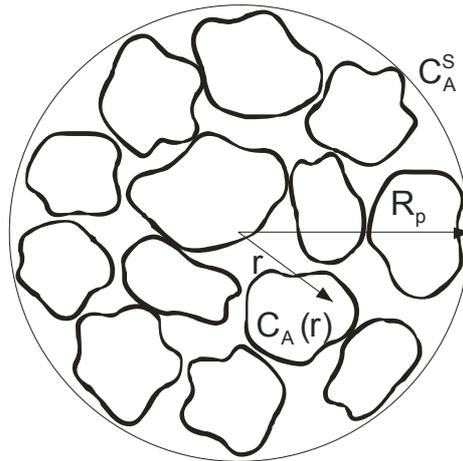


Figura III.6: Representación esquemática de un aglomerado.

Resolviendo estas ecuaciones todavía no es posible calcular el numerador del primer factor en la Ec. (III.8) porque no se conoce la distribución de e_s^a como una función del radio. Incluso si no existieran restricciones de transferencia externa, el denominador tiene el mismo problema. Este aspecto crítico será analizado en la siguiente sección.

III.3.4. Distribución de la absorción de fotones dentro de la partícula

Se debe modelar el campo de radiación dentro de la partícula para conocer los perfiles de radiación como función de la distancia desde la superficie al centro de la partícula (o aglomerado). Para ello será utilizada una variación del modelo de dos

flujos, llamada aproximación de Eddington (Özisik, 1973; Adzerikho et al., 1993). La aproximación de Eddington ofrece una solución analítica que es apropiada para estos problemas de ingeniería de las reacciones. El procedimiento es el siguiente: se escribe la ecuación de transferencia de radiación en una representación del campo de radiación unidimensional (r) y unidireccional ($\mu = \cos \theta$) y se calculan los momentos de orden cero y de primer orden de la dirección de la propagación de radiación, $\left(2\pi \int_{\mu} d\mu \right)$ y

$\left(2\pi \int_{\mu} \mu d\mu \right)$, a ambos miembros de la ecuación. Los respectivos resultados son:

$$\underline{\nabla} \cdot \underline{q}_p(r) = -(1 - \omega_p) \beta_p G_p(r) \quad \text{(III.18)}$$

$$c [\underline{\nabla} P_p(r)]_r = -\beta_p q_{r,p}(r) \quad \text{(III.19)}$$

Aquí, $q_{r,p}(r)$ es el flujo de radiación neto, $G_p(r)$ es la radiación incidente, c la velocidad de la luz y $P_p(r)$ la presión de radiación. Todas las direcciones posibles son divididas en dos partes: (i) rayos dirigidos hacia adelante ($0 \leq \mu \leq 1$) y (ii) rayos dirigidos hacia atrás ($-1 \leq \mu \leq 0$), lo cual permite definir una intensidad hacia adelante y otra hacia atrás $\{ [I^+(r, \mu)] \text{ y } [I^-(r, \mu)] \}$. La aproximación de Eddington considera que las intensidades no son funciones de μ para calcular $G_p(r)$, $q_{r,p}(r)$ y $P_p(r)$.

Luego:

$$G_p(r) \triangleq 2\pi \left\{ \left[\int_0^1 I^+(r) d\mu \right] + \left[\int_{-1}^0 I^-(r) d\mu \right] \right\} = 2\pi \{ [I^+(r)] + [I^-(r)] \} \quad (\text{III.20})$$

$$q_{r,p}(r) \triangleq 2\pi \left\{ \left[\int_0^1 I^+(r) \mu d\mu \right] + \left[\int_{-1}^0 I^-(r) \mu d\mu \right] \right\} = \pi \{ [I^+(r)] - [I^-(r)] \} \quad (\text{III.21})$$

y:

$$P_p(r) \triangleq \frac{2\pi}{c} \left\{ \left[\int_0^1 I^+(r) \mu^2 d\mu \right] + \left[\int_{-1}^0 I^-(r) \mu^2 d\mu \right] \right\} = \frac{2\pi}{3c} \{ [I^+(r)] + [I^-(r)] \} \quad (\text{III.22})$$

Con esta hipótesis:

$$G_p(r) = 3c P_p(r) \quad (\text{III.23})$$

La Ec. (III.23) se puede derivar con respecto a la coordenada radial (r) y sustituirla dentro de la Ec. (III.19):

$$\underline{\nabla} \Big|_r G_p = -3\beta_p q_{r,p} \quad (\text{III.24})$$

La Ec. (III.24) se puede derivar una vez más con respecto a la coordenada “r” y, usando la Ec. (III.18), se puede obtener la ecuación para resolver el problema dentro de la partícula:

$$\nabla^2 \Big|_r G_p = -3\beta_p \left[\underline{\nabla} \cdot \underline{q}_p \right]_r = 3(1 - \omega_p) \beta_p^2 G_p \quad (\text{III.25})$$

Este último resultado en coordenadas esféricas:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dG_p}{dr} \right) = 3(1 - \omega_p) \beta_p^2 G_p \quad (\text{III.26})$$

Con las siguientes condiciones de contorno:

$$r = R_p \rightarrow G_p = G_p(R_p) \quad (\text{III.27})$$

$$r = 0 \rightarrow \frac{dG_p}{dr} = 0$$

Se define $3(1 - \omega_p) \beta_p^2 = \gamma^2$. La solución de la Ec. (III.26), después de la aplicación de las condiciones de contorno, es igual a:

$$G_p(r) = G_p(R_p) \left(\frac{R_p}{r} \right) \frac{\sinh(\gamma r)}{\sinh(\gamma R_p)} \quad (\text{III.28})$$

Derivando esta última ecuación respecto a “r”, según la Ec. (III.24):

$$q_{r,p}(r) = -\frac{G_p(r)\gamma}{3\beta_p} \left[\frac{1}{\tanh(\gamma r)} - \frac{1}{\gamma r} \right] \quad (\text{III.29})$$

El flujo de radiación neto en la superficie de la partícula resulta:

$$q_{r,p}(R_p) = -G_p(R_p) \frac{\gamma}{3\beta_p} \left[\frac{1}{\tanh(\gamma R_p)} - \frac{1}{\gamma R_p} \right] \quad (\text{III.30})$$

Como se muestra en el Apéndice H, la Ec. (III.30) tiene una notable similitud con el factor de efectividad de transferencia de materia en partículas catalíticas esféricas.

El problema en este punto es que todavía no se tiene una expresión para calcular el valor de $G_p(R_p)$. Para ello se debe relacionar la radiación que llega a la partícula con la que llega a la suspensión (campo externo), para que efectivamente sea absorbida por

el volumen de la partícula. Esto se puede realizar planteando un balance de flujo de radiación sobre la superficie del aglomerado:

$$e_{S,Ext}^a = \underbrace{q_{r,P}^-}_{In}(R_P) - \underbrace{q_{r,P}^+}_{Out}(R_P) = -q_{r,P}(R_P) \quad (III.31)$$

Donde $e_{S,Ext}^a$ es la velocidad superficial local de absorción de fotones sobre la superficie externa de la partícula de catalizador. Considerando las propiedades macroscópicas de la suspensión, se puede relacionar la LSRPA en la superficie externa de la partícula con la LVRPA calculada para la suspensión de la siguiente manera:

$$e_{S,Ext}^a = \frac{e_{Susp}^a}{a_{V,Ext}} \quad (III.32)$$

Donde:

$$a_{V,Ext} = \frac{A_{P,Ext,T}}{V_{Susp}} = \frac{A_{P,Ext} N_P}{V_{Susp}} = \frac{3}{R_P} \frac{m_T}{V_{Susp}} \frac{1}{\rho_P} = \frac{3 C_{mc}}{R_P \rho_P} \quad (III.33)$$

es el área superficial externa del total de partículas de la suspensión por unidad de volumen de suspensión.

Luego:

$$e_{S,Ext}^a = \left(\frac{R_P}{3} \right) \left[\frac{\rho_P}{C_{mc}} e_{Susp}^a \right] = -q_{r,P}(R_P) \quad (III.34)$$

Usando las Ecs. (III.30) y (III.34) se puede obtener una expresión para la radiación incidente sobre la superficie externa de la partícula como una función de la LVRPA (e_{Susp}^a):

$$G_p(R_p) = \frac{\rho_p}{C_{mc}} \frac{R_p \beta_p}{\gamma} e_{Susp}^a \left[\frac{1}{\frac{1}{\tanh(\gamma R_p)} - \frac{1}{\gamma R_p}} \right] \quad (III.35)$$

Recurriendo a la definición de la LVRPA en el volumen de la partícula y utilizando la solución provista por la Ec. (III.28):

$$e_p^a(r) = \kappa_p G_p(r) = \kappa_p G_p(R_p) \frac{R_p}{r} \frac{\sinh(\gamma r)}{\sinh(\gamma R_p)} \quad (III.36)$$

Sustituyendo la Ec. (III.35) en esta última ecuación y teniendo en cuenta que $\kappa_p = \beta_p (1 - \omega_p)$:

$$e_p^a(r) = \frac{\rho_p}{C_{mc}} e_{Susp}^a \frac{R_p}{r} \frac{\sinh(\gamma r)}{\sinh(\gamma R_p)} \frac{1}{\frac{3}{\gamma R_p} \left[\frac{1}{\tanh(\gamma R_p)} - \frac{1}{\gamma R_p} \right]} \quad (III.37)$$

Definiendo la LSRPA dentro de la partícula:

$$e_s^a(r) = \frac{e_p^a(r)}{a_{V_p}} = \frac{e_p^a(r)}{S_g \rho_p} \quad (III.38)$$

Combinando las Ecs. (III.37) y (III.38) se obtiene finalmente:

$$e_s^a(r) = \frac{e_{Susp}^a}{S_g C_{mc}} \frac{R_p}{r} \frac{\sinh(\gamma r)}{\sinh(\gamma R_p)} \frac{1}{\frac{3}{\gamma R_p} \left[\frac{1}{\tanh(\gamma R_p)} - \frac{1}{\gamma R_p} \right]} \quad (III.39)$$

La Ec. (III.39) relaciona el valor de la LVRPA, que puede obtenerse de la solución de la RTE en la suspensión (indicándose, para mayor claridad, con el superíndice “Susp”), con la LSRPA existente cuando toda la superficie externa de la partícula está

disponible (en $r = R_p$). Del Capítulo II se conoce el valor de $e_{\text{Susp},\lambda}^a(y)$ como una función de la posición en el reactor y esto permite consecuentemente calcular e_s^a .

En este momento, se puede recuperar el subíndice λ para recordar que se está trabajando con radiación monocromática. Si se utiliza radiación policromática:

$$e_{s,\Sigma\lambda}^a = \sum_{\lambda=\lambda_1}^{\lambda=\lambda_n} e_{s,\lambda}^a(r, y) \quad (\text{III.40})$$

III.3.5. El factor de efectividad difusivo

Ahora, con la Ec. (III.39), se tienen todos los elementos para calcular el factor de efectividad difusivo. Los valores obtenidos para η_{Diff} se muestran en la Tabla III.3 y

III.4. Bajo la mayoría de las condiciones de operación elegidas, el valor de η_{Diff} no muestra cambios significativos, a menos que la concentración de contaminante y el coeficiente de absorción de radiación del catalizador sean muy bajos. Esto puede ser visto, por ejemplo, en el caso cuando $C_A^s(y \approx 0) = 1 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-3}$ y $\lambda = 370 \text{ nm}$. Cuando la concentración de reactivo es pequeña (a pesar de una velocidad de reacción baja) la fuerza impulsora en el proceso de transporte de materia es intensamente reducida, produciendo limitaciones difusivas más importantes y el factor de efectividad difusivo se aleja de la unidad. Como se esperaba, cuando la porosidad decrece y el tamaño de partícula crece, son observadas algunas pequeñas reducciones en la eficiencia difusiva. No son percibidos cambios importantes al variar la carga de catalizador. Sin embargo, el factor de efectividad difusivo se aleja de la unidad a 370 nm, donde el catalizador absorbe menos radiación, especialmente en los casos con baja

concentraciones de DCA. Esto se debe a que, cuando la absorción de radiación decrece, el valor promedio de la velocidad de reacción en el volumen de la partícula aumenta. Además, el numerador del factor de efectividad difusivo (Ec. (III.8)) crece en menor medida que el denominador cuando la absorción de radiación es menor (Tabla III.5), en consecuencia la eficiencia difusiva decrece. La velocidad media es más alta para el caso de baja absorción de radiación porque la radiación alcanza casi toda la superficie catalítica disponible, puede incluso alcanzar el centro de la partícula. Por el contrario, para el caso en el cual la absorción de radiación es muy alta (a longitudes de onda más bajas) existe una velocidad de reacción muy alta sobre la superficie externa pero un valor muy reducido en el resto del área disponible dentro de la partícula, porque allí casi no llega radiación para activar el catalizador. Este efecto produce una velocidad de reacción promedio por partícula más chica, favoreciendo el control cinético.

Estos resultados se muestran claramente en las Figuras III.7 (a), (b) y (c). Los resultados en la Figura III.7 (a), mostrados para $\lambda = 370$ nm, tienen la concentración de contaminante como parámetro, mientras que en la Figura III.7 (b) se emplean como parámetros las dos longitudes de onda adoptadas en este estudio. En los dos casos las gráficas representan al factor de efectividad difusivo como una función del radio de la partícula o aglomerado, incluyendo con anticipación los resultados del factor de efectividad de transporte de fotones. También, en la Figura III.7 (c) es posible observar la influencia sobre el factor de efectividad difusivo cuando se varía el radio de la partícula de 1 μm a 20 μm . Además, en esta representación se nota que la concentración de contaminante (C_A^s) afecta el factor de efectividad difusivo más significativamente cuando el radio de la partícula se incrementa, lo cual está en concordancia con la definición clásica del factor de efectividad.

Tabla III.3: Factor de efectividad a 305 nm. $\kappa_p = 1.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_p = 0$.

$C_A \times 10^8$	$C_{mc} \times 10^3$	ε_p	$e^a \times 10^7$	R_p	η_{Diff}	η_{Att}	η_0
[mol cm ⁻³]	[g cm ⁻³]		[Einst. cm ⁻³ s ⁻¹]	[μm]			
100	0.5	0.3	4	1	0.9996	0.2741	0.2740
100	0.5	0.3	4	5	0.9990	0.0629	0.0628
100	0.5	0.3	4	10	0.9986	0.0322	0.0321
100	0.5	0.3	4	20	0.9981	0.0166	0.0166
100	3	0.3	25	1	0.9996	0.2742	0.2741
100	3	0.3	25	5	0.9990	0.0629	0.0628
100	3	0.3	25	10	0.9986	0.0322	0.0321
100	3	0.3	25	20	0.9981	0.0166	0.0166
100	3	0.4	25	1	0.9997	0.3111	0.3110
100	3	0.4	25	5	0.9992	0.0729	0.0728
100	3	0.4	25	10	0.9988	0.0374	0.0373
100	3	0.4	25	20	0.9984	0.0192	0.0192
1	0.5	0.3	4	1	0.9962	0.2762	0.2751
1	0.5	0.3	4	5	0.9899	0.0633	0.0626
1	0.5	0.3	4	10	0.9858	0.0324	0.0319
1	0.5	0.3	4	20	0.9811	0.0167	0.0164
1	3	0.3	25	1	0.9961	0.2762	0.2751
1	3	0.3	25	5	0.9897	0.0633	0.0626
1	3	0.3	25	10	0.9855	0.0324	0.0319
1	3	0.3	25	20	0.9807	0.0167	0.0164

Tabla III.4: Factor de efectividad a 370 nm. $\kappa_p = 4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_p = 0.73$.

$C_A \times 10^8$	$C_{mc} \times 10^3$	ε_p	$e^a \times 10^7$	R_p	η_{Diff}	η_{Att}	η_0
[mol cm ⁻³]	[g cm ⁻³]		[Einst. cm ⁻³ s ⁻¹]	[μm]			
100	0.5	0.3	4	1	0.9992	0.4566	0.4562
100	0.5	0.3	4	5	0.9974	0.1184	0.1181
100	0.5	0.3	4	10	0.9962	0.0613	0.0611
100	0.5	0.3	4	20	0.9946	0.0314	0.0312
100	3	0.3	25	1	0.9992	0.4566	0.4562
100	3	0.3	25	5	0.9974	0.1184	0.1181
100	3	0.3	25	10	0.9961	0.0613	0.0611
100	3	0.3	25	20	0.9945	0.0314	0.0312
100	3	0.4	25	1	0.9994	0.5055	0.5052
100	3	0.4	25	5	0.9979	0.1366	0.1363
100	3	0.4	25	10	0.9969	0.0711	0.0709
100	3	0.4	25	20	0.9955	0.0364	0.0363
1	0.5	0.3	4	1	0.9918	0.4588	0.4550
1	0.5	0.3	4	5	0.9738	0.1193	0.1162
1	0.5	0.3	4	10	0.9620	0.0617	0.0594
1	0.5	0.3	4	20	0.9468	0.0316	0.0299
1	3	0.3	25	1	0.9917	0.4588	0.4550
1	3	0.3	25	5	0.9733	0.1193	0.1161
1	3	0.3	25	10	0.9612	0.0617	0.0593
1	3	0.3	25	20	0.9457	0.0316	0.0298

Tabla III.5: Velocidades de reacción promediadas en el volumen de la partícula. $C_A = 1 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-3}$, $C_{mc} = 0.5 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$, $\epsilon_p = 0.3$, $e^a = 4 \times 10^{-7} \text{ Einst. cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, $R_p = 20$

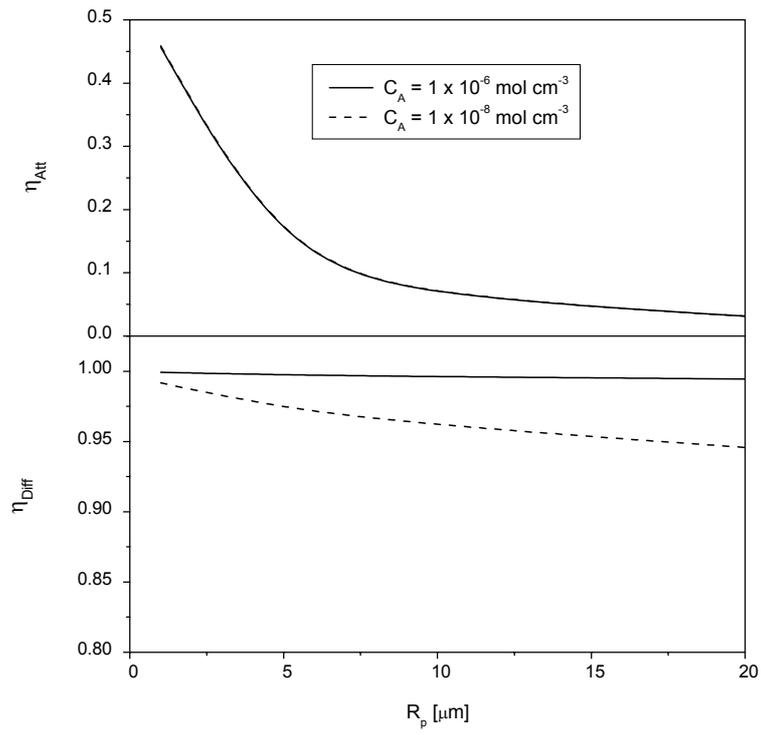
μm

λ	$-\langle R_{V_p,A} [C_A(r), e_S^a(r)] \rangle_{V_p} \times 10^7$	$-\langle R_{V_p,A} [C_A^s(R_p), e_S^a(r)] \rangle_{V_p} \times 10^7$	η_{Diff}
nm	$\text{mol s}^{-1} \text{ cm}^{-3}$	$\text{mol s}^{-1} \text{ cm}^{-3}$	
305	3.54	3.61	0.9811
370	4.63	4.89	0.9468

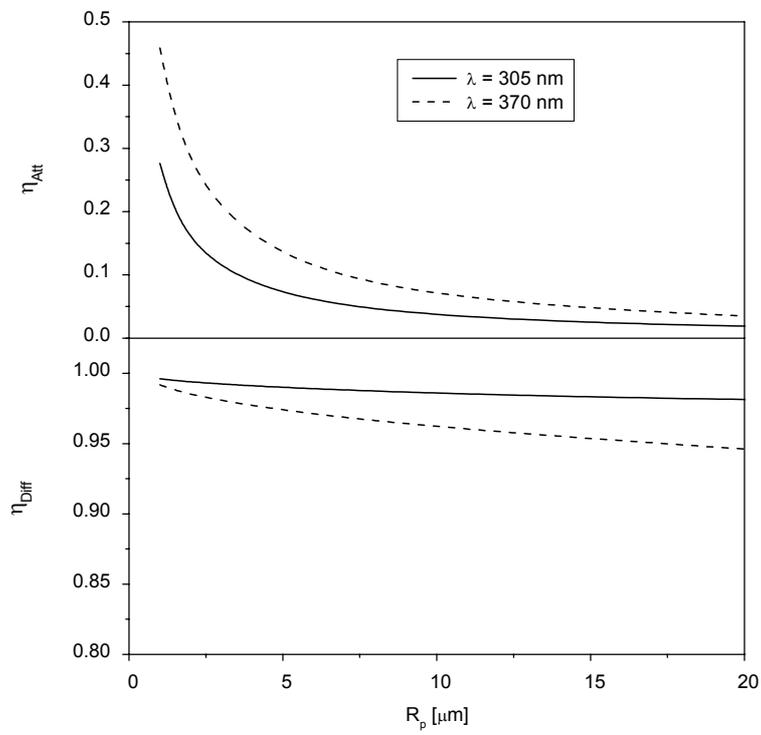
III.3.6. El factor de efectividad de atenuación

Una vez más debe ser usada la Ec. (III.39) para calcular el numerador del segundo factor de la Ec. (III.8). El denominador resulta de sustituir r por R_p en la misma ecuación. Luego, el factor de efectividad de atenuación puede calcularse. Las Tablas III.3 y III.4 muestran los valores correspondientes a η_{Att} y η_0 . Está bastante claro que las limitaciones son casi siempre debidas a la penetración de luz por las fuertes propiedades de absorción de radiación del dióxido de titanio. Una conclusión muy importante, notada previamente durante la discusión del factor de efectividad difusivo, es que un proceso que comienza con concentraciones de contaminante relativamente altas, durante el curso de la reacción, en algunos casos puede cambiar el régimen a uno controlado por limitaciones de transferencia de materia cuando la concentración del compuesto químico alcanza valores muy pequeños, y esto es notado por la eficiencia global (η_0).

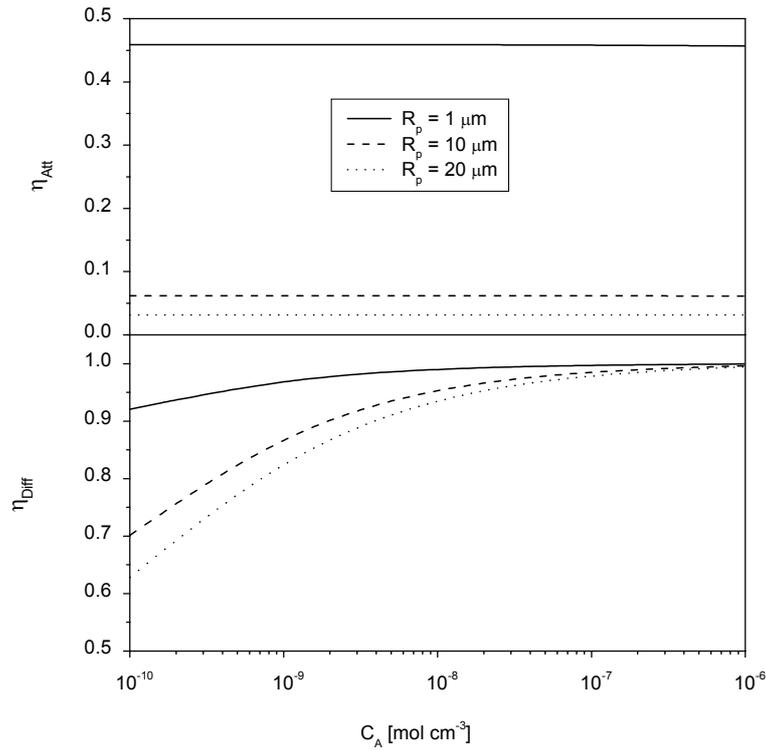
En lo que concierne a los resultados de η_{Att} , debe ser tenido en cuenta que la penetración de radiación en el aglomerado depende de la longitud de onda que define las propiedades ópticas del catalizador y de la porosidad, y es independiente del radio del aglomerado. Los cambios observados en los resultados presentados (Figura III.7(a), (b) y (c)), algunas veces drásticos, se deben a los valores relativos de la longitud de penetración de radiación con respecto al radio de la partícula, los cuales son directamente trasladados dentro de la velocidad de reacción media por volumen de partícula, calculada con la Ec. (III.17). Esta observación tiene una muy simple explicación: la longitud de penetración de radiación depende de las variables mencionadas más arriba, pero una vez que han sido tenidas en cuenta, un incremento en el tamaño de partícula ya no puede afectar la penetración de la luz y la activación por radiación no puede progresar más. Se debería también notar que la eficiencia de atenuación es independiente de la concentración de DCA. En la Figura III.7 (a) la línea sólida también incluye las líneas punteadas (superpuestas). Esto no es más que el efecto producido por la transparencia del DCA a la radiación utilizada, previamente indicado.



(a)



(b)



(c)

Figura III.7: Factores de efectividad. (a) Efecto del radio de la partícula (o aglomerado). C_A es el parámetro. $\lambda = 370 \text{ nm}$, $C_{mc} = 3 \text{ g L}^{-1}$, $\kappa_P = 40000 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_P = 0.73$, $\varepsilon_P = 0.3$, $e^a = 2.5 \times 10^{-6} \text{ Einstein cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. (b) Efecto del radio de la partícula (o aglomerado). La longitud de onda empleada es el parámetro. $C_A = 1 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-3}$, $C_{mc} = 3 \text{ g L}^{-1}$, $\varepsilon_P = 0.3$, $e^a = 2.5 \times 10^{-6} \text{ Einstein cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. (c) Efecto de C_A . El radio de la partícula es el parámetro. $\lambda = 370 \text{ nm}$, $C_{mc} = 3 \text{ g L}^{-1}$, $\kappa_P = 40000 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_P = 0.73$, $\varepsilon_P = 0.3$, $e^a = 2.5 \times 10^{-6} \text{ Einstein cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

CAPÍTULO IV

**DESCRIPCIÓN DEL DISPOSITIVO Y
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL PARA LA
DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL ÁCIDO
DICLOROACÉTICO Y DETERMINACIÓN DE LAS
CONDICIONES DE CONTORNO DE RADIACIÓN DEL
REACTOR**

En este capítulo se describe la metodología experimental empleada para llevar a cabo la degradación del ácido dicloroacético (DCA). Esto comprende: (i) la descripción del equipo experimental diseñado especialmente para estudiar las limitaciones de transferencia de materia en un reactor de lecho suspendido, (ii) la descripción del procedimiento de operación del reactor para realizar la degradación del DCA y (iii) la explicación de los métodos analíticos utilizados para determinar la concentración de reactivos y productos a medida que avanza la reacción fotocatalítica. Además en este capítulo se detalla la técnica actinométrica empleada para la determinación de las condiciones de contorno de radiación en el fotorreactor y los resultados obtenidos.

IV.1. Introducción

En este capítulo se realizará la descripción de la metodología experimental adoptada para llevar a cabo la descomposición fotocatalítica del ácido dicloroacético (DCA) en un reactor de lecho suspendido. Además se describirá el procedimiento realizado para la determinación de las condiciones de contorno de radiación del fotorreactor a partir de una técnica experimental actinométrica.

El dispositivo experimental adoptado fue diseñado exclusivamente para estudiar los efectos difusivos en un reactor fotocatalítico de lecho suspendido. De esta manera, con la configuración elegida, es posible modelar el balance de cantidad de movimiento, el balance de radiación y el balance de materia rigurosamente.

El dispositivo experimental adoptado es un reactor en reciclo discontinuo. El sistema de reciclo tiene las siguientes ventajas, al menos para experimentos de laboratorio (Cassano, 1980): (i) el campo de radiación en el espacio de reacción para un proceso fotoquímico no es perturbando por dispositivos de mezclado o de control de temperatura, (ii) el reactor fotoquímico puede ser construido con muchos grados de libertad, permitiendo la elección de una geometría donde el campo de radiación pueda ser modelado rigurosamente, (iii) con una apropiada elección del volumen del tanque, el tamaño y el número de muestras prácticamente no tienen límites, (iv) se pueden realizar medidas precisas de cambios de concentración en el tanque, incluso si la reacción es demasiado lenta o demasiado rápida, (v) es fácilmente alcanzada la regulación térmica, (vi) con el apropiado diseño del reactor y elección del caudal, el sistema puede ser operado bajo condiciones de mezcla perfecta y conversión diferencial por paso, y (vii)

el sistema conserva las ventajas de los reactores discontinuos, que proveen muchos puntos experimentales para cada corrida.

La concentración de reactivos (DCA) y de productos (cloruros) durante el avance de la reacción fue determinada mediante cromatografía de intercambio iónico. Además se realizó una determinación de carbono orgánico total, que puede considerarse como una medida global de la contaminación.

Para poder modelar el balance de radiación en el fotorreactor es necesario conocer la radiación incidente que llega al reactor, como se advirtió en el Capítulo II. En dicho capítulo, donde se realizaron simulaciones teóricas, fueron utilizadas las condiciones de contorno de radiación determinadas por Zalazar et al. (2005a,b) para las mismas lámparas UV de este estudio. Sin embargo, debido a algunas diferencias con el equipo experimental de dicho trabajo (a saber, sistema de reflexión, material de las ventanas del fotorreactor, área del ingreso de radiación, entre otras diferencias) es necesario realizar la determinación actinométrica para el dispositivo bajo estudio de esta tesis.

IV.2. Descripción del equipo experimental

El equipo que se diseñó para realizar el estudio experimental es un sistema de recirculación discontinuo, cuyo reactor de lecho suspendido son dos placas planas iluminadas con radiación ultravioleta sobre ambas caras. A continuación se describen todos los componentes que comprende este sistema experimental (Tabla IV.1 y Figuras IV.1 y IV.2):

(i) Un paralelepípedo de 100 cm de largo, 8 cm de ancho y 1 cm de espesor, hecho de acero inoxidable que incluye en una pequeña parte (casi en uno de sus

extremos) el fotorreactor de placas planas. Las ventanas que constituyen el reactor están ubicadas a ambos lados del paralelepípedo y son de vidrio borosilicato, de dimensiones 15 cm de alto y 8 cm de ancho. Este diseño surge de calcular una longitud de entrada al reactor para que se alcance a desarrollar el flujo (Apéndice I).

(ii) Dos lámparas Philips HPA 1000, una en cada lado de las ventanas del reactor, ubicadas horizontalmente sobre el foco axial de dos reflectores parabólicos construidos con espejos de aluminio con el tratamiento Alzak® de ALCOA. Las lámparas son halogenadas de media presión con una potencia nominal de 1000 W cada una y una emisión policromática entre los 260 y 580 nm.

(iii) Vidrios esmerilados de borosilicato entre las lámparas y las ventanas del reactor para producir una emisión difusa en la zona de reacción.

(iv) Una pantalla entre el reactor y las lámparas para decidir el momento exacto en el cual comienza la reacción fotocatalítica, luego de que el sistema haya alcanzado el estado estacionario hidrodinámico y térmico.

(v) Filtros neutros delante de la ventana del reactor de diferentes transmitancias para cambiar la intensidad de radiación incidente sobre el reactor.

(vi) Una caja que envuelve el reactor y las lámparas UV para lograr una operación segura.

(vii) Un ventilador que extrae aire caliente de la caja donde se ubica el reactor y las lámparas, para controlar la temperatura de funcionamiento de estas últimas.

(viii) Una bomba centrífuga de acero inoxidable (Simes Corp.) para lograr la recirculación de la suspensión, equipada con un sistema de regulación de frecuencias para variar el caudal.

(ix) Tuberías de acero inoxidable de sección de 3/8 pulgadas, con sus correspondientes accesorios (codos, uniones dobles, Ts).

(x) Un caudalímetro tipo rotámetro, calibrado para diferentes rangos de caudal utilizando flotadores de diferentes pesos y diámetros de apertura. Como se verá en los próximos capítulos, se trabajó con el máximo caudal disponible o en el rango de caudal medido por uno de los flotadores. La curva de calibración correspondiente a ese flotador se muestra en la Figura IV.3.

(xi) Un tanque de vidrio perfectamente agitado, de 5000 cm³ de capacidad máxima, aislado de la luz exterior, que contiene una válvula toma muestra, un termómetro y una alimentación de oxígeno.

(xii) Un circuito de recirculación adicional para el tanque con el objetivo de lograr una eficiente agitación en éste.

(xiii) Un sistema de burbujeo de oxígeno en el tanque de agitación provisto por un difusor y que opera continuamente manteniendo constante la concentración de oxígeno. Esta concentración es igual a la concentración de saturación en la alimentación del reactor.

(xiv) Dos intercambiadores de calor en serie y en contracorriente con la circulación de la suspensión, conectados a un baño termoestático para lograr el control de temperatura en el sistema.

Tabla IV.1: Principales características del dispositivo experimental.

Reactor: Acero inoxidable	Altura	100 cm
	Ancho	8 cm
	Espesor	1 cm
	Volumen total	800 cm ³
Ventanas del reactor: vidrio borosilicato	Altura	15 cm
	Longitud de entrada	75 cm
	Ancho	8 cm
	Espesor	1 cm
	Volumen fotorreactor	120 cm ³
Lámparas: Philips HPA 1000 × 2	Potencia nominal	1000 W
	Longitud	8.5 cm
	Longitud de onda de emisión	260-580 nm
Reflectores parabólicos: Espejos de aluminio con tratamiento Alzac®	Apertura	20 cm
	Distancia focal	2.78 cm
	Longitud	14 cm
Filtros: Malla acero inoxidable	Atenuación	20 y 45 %
Volumen de recirculación		4000 cm ³
Bomba de recirculación: Acero inoxidable	Potencia	0.5 HP
	Caudal máximo total	182 cm ³ s ⁻¹
	Caudal máximo reactor	76 cm ³ s ⁻¹
Tuberías: Acero inoxidable	Diámetro nominal	3/8"
Tanque: Vidrio	Volumen máximo	5000 cm ³

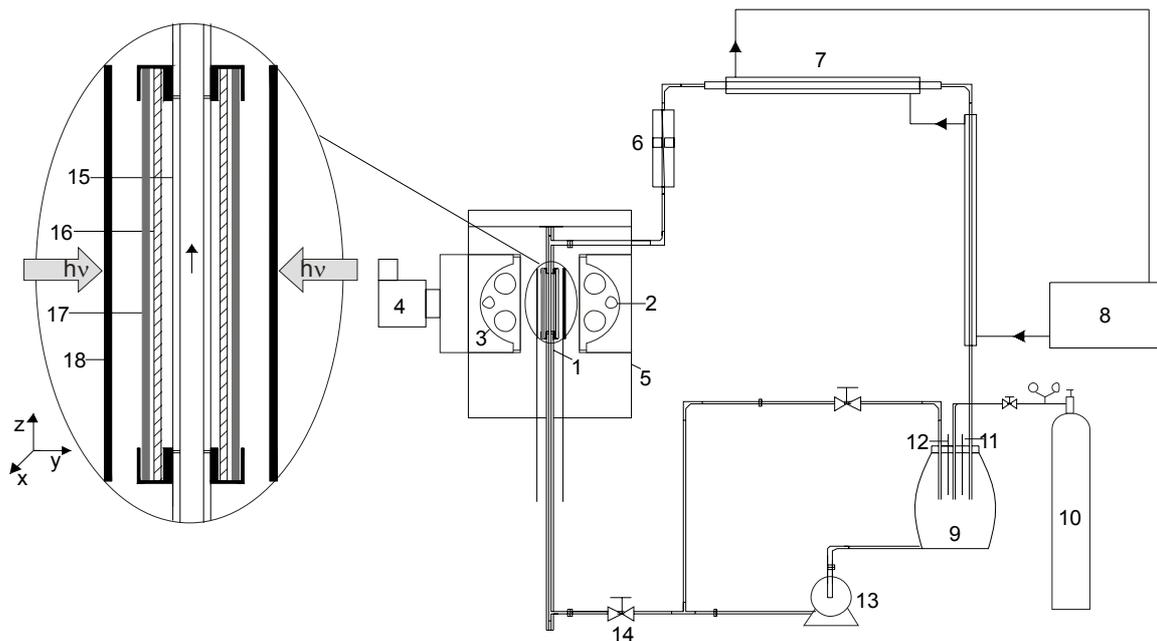


Figura VI.1: Esquema del dispositivo experimental. 1. Reactor. 2. Lámpara UV. 3. Reflector parabólico. 4. Ventilador. 5. Caja. 6. Caudalímetro. 7. Intercambiador de calor. 8. Baño termoestático. 9. Tanque. 10. Oxígeno. 11. Muestra. 12. Termómetro. 13. Bomba. 14. Válvula. 15. Ventana de vidrio borosilicato. 16. Vidrio borosilicato esmerilado. 17. Filtro neutro. 18. Pantalla.

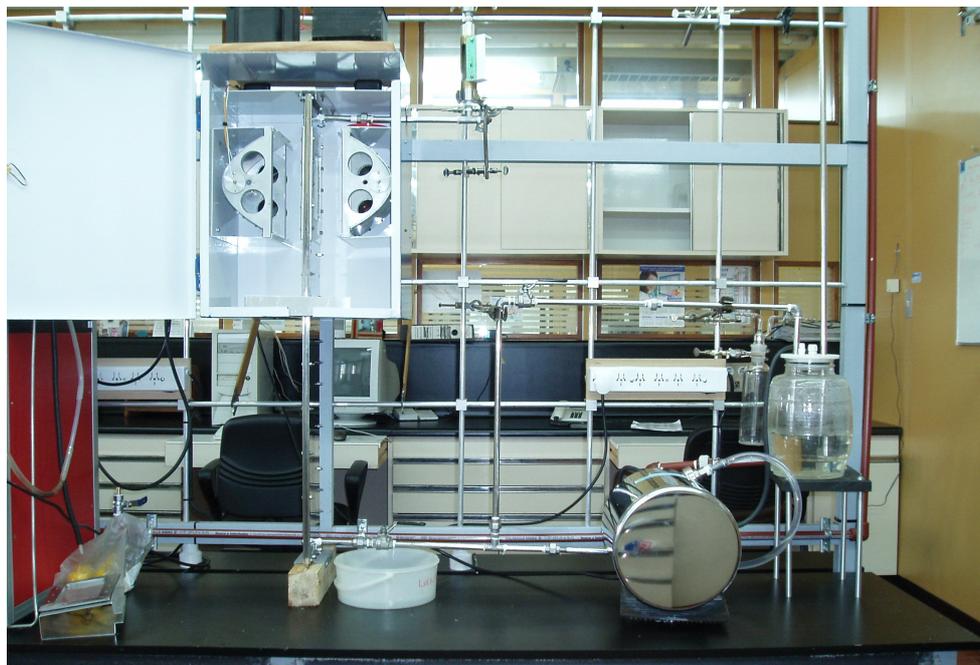


Figura IV.2: Fotografía del dispositivo experimental.

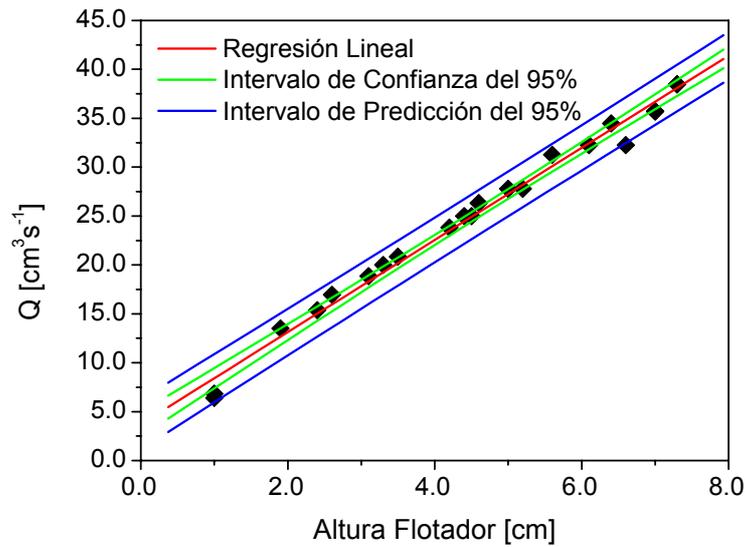
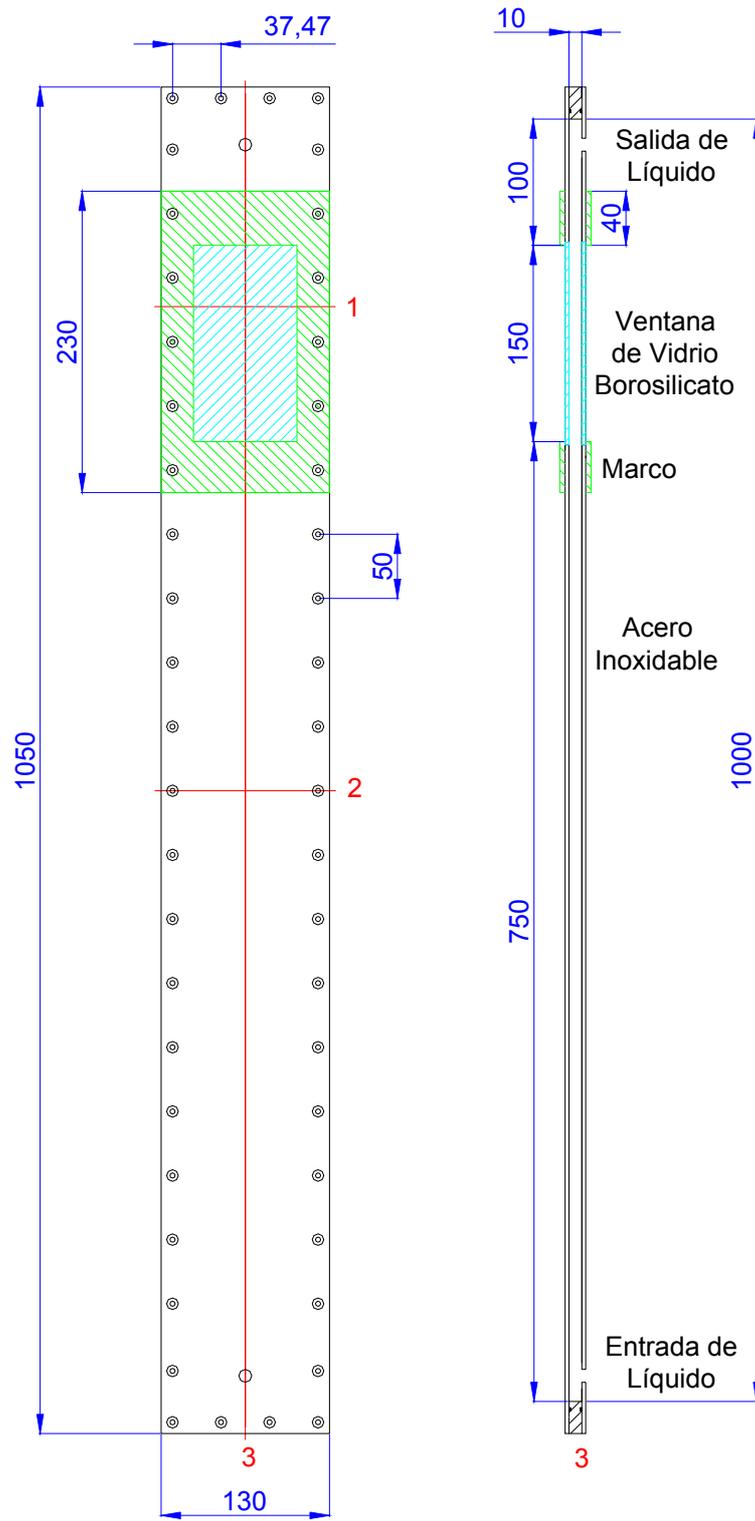


Figura IV.3: Curva de calibración del caudalímetro para un flotador.

En la Figura IV.4 se muestra un esquema detallado del reactor, que consiste en dos placas de acero inoxidable que apoyan sobre un marco de 1 cm de espesor, también de acero inoxidable. La hermeticidad del sistema se logró realizando una canaleta sobre el marco de acero inoxidable y colocando en ésta un O-Ring. Ambas placas se sostienen con el marco utilizando un sistema de tornillos pasantes. En cada uno de los extremos superiores de las placas de acero inoxidable se realizaron aberturas rectangulares, donde se pegaron los vidrios de borosilicato utilizando un pegamento siliconado. Estas ventanas de vidrio borosilicato son sostenidas externamente por dos marcos para compensar las presiones internas del fluido y evitar que las ventanas se curven hacia fuera.



(a)

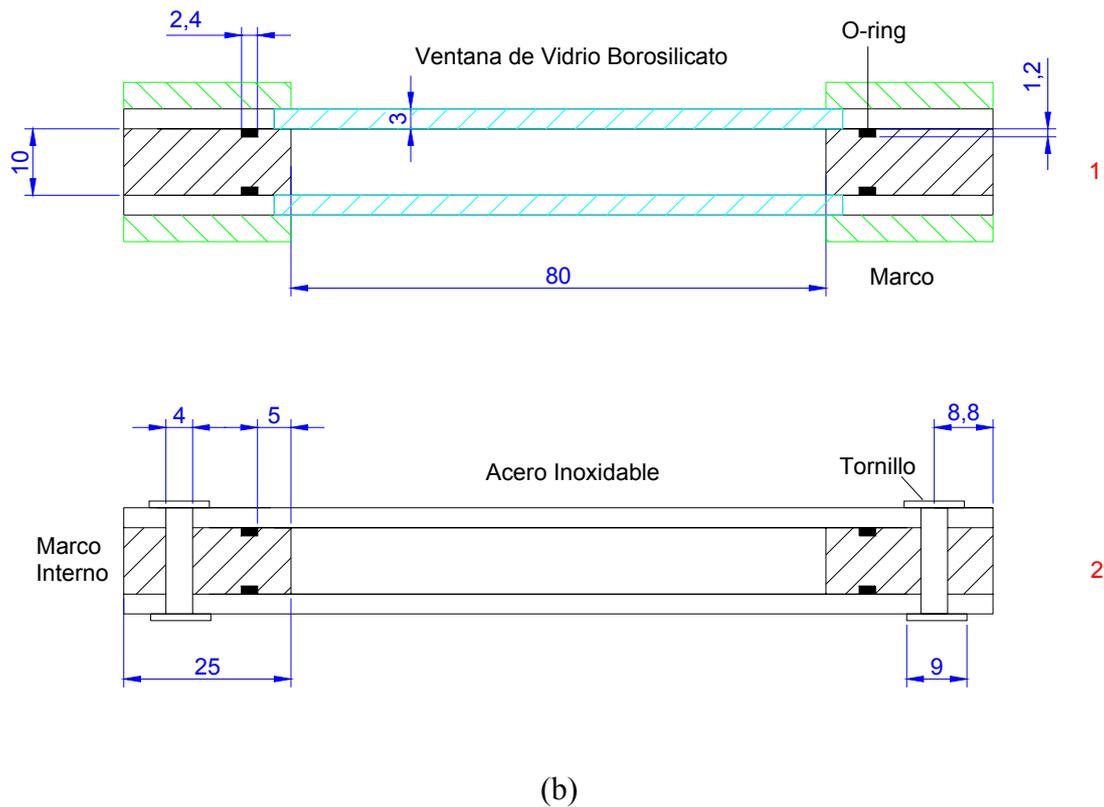
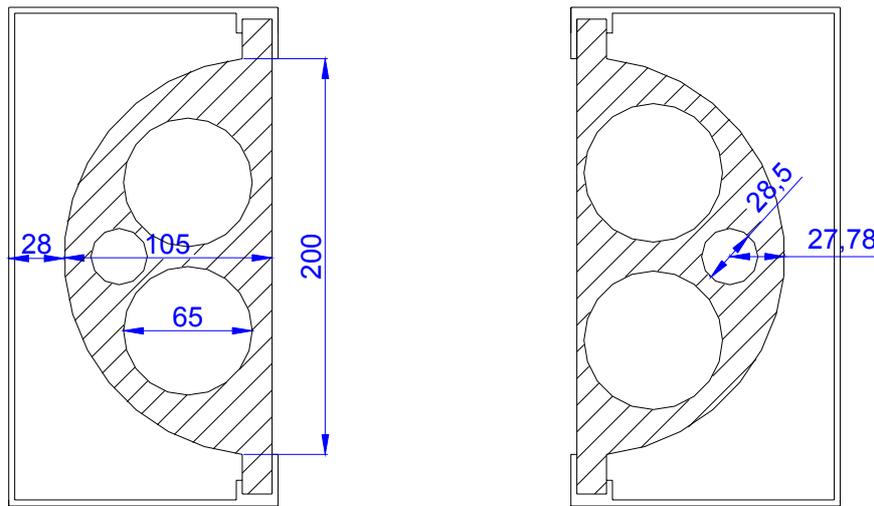
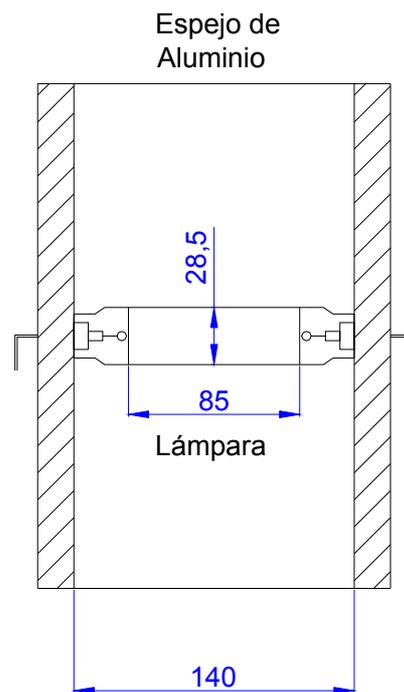


Figura IV.4: Esquema del reactor. (a) Vista frontal del reactor y un corte longitudinal.
 (b) Dos cortes transversales del reactor a diferentes alturas.

En la Figura IV.5 se puede observar un esquema de los reflectores parabólicos empleados. La vista lateral corresponde a los soportes de aluminio que sostienen los espejos de aluminio con tratamiento Alzak® de ALCOA. En estos soportes hay un agujero más pequeño ubicado en el foco de la parábola por donde pasa la lámpara, y dos agujeros más grandes para que circule el aire impulsado por el ventilador, y de este modo se refrigeran las lámparas.



(a)



(b)

Figura IV.5: Esquema de los reflectores parabólicos. (a) Vista lateral de ambos reflectores. (b) Vista frontal de uno de los reflectores con la lámpara ubicada en su eje focal.

IV.3. Procedimiento de operación del reactor

A continuación se detalla el procedimiento que se siguió para realizar la operación del sistema:

(i) Limpieza del sistema. Esto incluye sucesivos lavados haciendo recircular agua por todo el sistema y dos enjuagues finales con agua destilada. Para una correcta limpieza de las ventanas del fotorreactor, éste se desarma y se procede con la limpieza de los vidrios de borosilicato.

(ii) Preparación de la suspensión de TiO_2 . El polvo de TiO_2 pesado, de acuerdo a la cantidad requerida para cada corrida experimental particular, se suspende en 250 ml de agua. Esta suspensión se ultrasonifica por 20-30 minutos para que se logre una suspensión con partículas finas. Las características del dióxido de titanio empleado se detallan en la Tabla IV. 2.

(iii) Preparación de la solución de contaminante. Se pesa la cantidad necesaria de DCA para obtener una concentración inicial deseada en cada corrida. A esta cantidad se la diluye en 500 ml de agua. En la Tabla IV.2 se muestran las características de la droga de DCA empleada.

(iv) Llenado del sistema. Se cargan inicialmente 3 litros de agua destilada necesarios para llenar todo el sistema (reactor y cañerías). Luego se agregan los 250 ml de suspensión, y se utilizan 250 ml más de agua para enjuagar el recipiente que contenía el TiO_2 . Finalmente se agregan los 500 ml de la solución de DCA.

(v) Estabilización y mezclado. Se enciende la bomba centrífuga dejando todas las válvulas abiertas al máximo para lograr un buen mezclado de la suspensión.

(vi) Control de temperatura. Se ajusta la temperatura del baño termostático para que se alcance una temperatura de la suspensión de 20° C, que será constante durante toda la corrida experimental.

(vii) Saturación con O₂. Se burbujea intensamente con O₂ el tanque de agitación durante 20 minutos, asegurándose de que se alcance la concentración de saturación. Luego se realiza un burbujeo más suave para suministrar oxígeno durante toda la reacción fotocatalítica.

(viii) Encendido de lámparas. Se encienden las lámparas simultáneamente con el ventilador que extrae aire para refrigerarlas. Se dejan estabilizar las lámparas aproximadamente 10 minutos.

(ix) Control de caudal. Se ajusta la válvula de paso al reactor para obtener el caudal deseado en cada corrida experimental utilizando la medición que provee el caudalímetro.

(x) Toma de la muestra inicial.

(xi) Inicio de la reacción. Para dar comienzo con la reacción se retira la pantalla que protege al fotorreactor.

(xii) Muestreo. Las muestras se toman en el tanque cada 30 minutos; cada muestra tiene un volumen de 20 ml aproximadamente. El tiempo total de reacción es de 3 horas (excepto en la corrida N° 10 del Capítulo VI que solo fueron 2 horas de reacción y un muestreo cada 20 minutos). En total se extraen 7 muestras para cada corrida experimental.

(xiii) Tratamiento de muestras. Las muestras extraídas son centrifugadas y luego filtradas con un filtro de jeringa de 0.02 µm para que puedan ser analizadas.

Tabla IV.2: Principales características de los reactivos utilizados durante la operación del reactor.

Dióxido de Titanio	Fórmula molecular	TiO ₂
	Marca	Aldrich
	Tipo	Anatase
	Pureza	99.8 %
	Apariencia	Sólido blanco
	Peso molecular	78.8 g mol ⁻¹
	Densidad	3.84 g cm ⁻³
	Solubilidad en agua	Insoluble
	Superficie específica (*)	9.6 × 10 ⁴ cm ² g ⁻¹
	Diámetro medio de partícula (*)	150-200 nm
	Ácido Dicloroacético	Fórmula molecular
Marca		Merck
Pureza		>98 %
Apariencia		Líquido incoloro
Peso molecular		128.94 g mol ⁻¹
Densidad		1.57 g cm ⁻³
pKa		1.29
Solubilidad en agua		Infinita

(*) Tomado de Cabrera et al. (1996).

IV.4. Métodos analíticos

Las determinaciones analíticas que se realizaron a las muestras extraídas periódicamente del tanque fueron:

(i) Cromatografía de intercambio iónico. Se realizaron medidas en un cromatógrafo de intercambio iónico para determinar la concentración tanto del anión dicloroacetato como del anión cloruro producido durante la reacción. Para tal fin se debió realizar una calibración del equipo con soluciones patrones de estas dos especies.

(ii) Carbono orgánico total. Esta es una medida global de la contaminación, que a su vez permite verificar, en conjunto con las mediciones cromatográficas, si se producen intermediarios orgánicos estables durante la reacción.

IV.4.1. Cromatografía de intercambio iónico

El ácido dicloroacético se caracteriza por ser un ácido fuerte dentro de los ácidos orgánicos. Esta característica se comprueba con el valor de su $pK_a = 1.29$. Por lo tanto, en soluciones con pH mayor a 2 se encuentra totalmente disociado como dicloroacetato (Bahnemann et al., 2002) y puede ser cuantificado con la técnica de cromatografía de intercambio iónico.

Por otro lado, a medida que se degrada fotocatalíticamente el DCA, se generan iones cloruros, y estos se pueden cuantificar simultáneamente con los aniones dicloroacetatos utilizando la misma técnica analítica.

La cromatografía de intercambio iónico se basa en el equilibrio de intercambio de iones entre una fase sólida y una fase líquida (eluyente). La fase sólida contiene grupos aminos cuaternarios o primarios, que sirven para la separación de aniones. Estos

recubrimientos se depositan sobre pequeñas esferas de vidrio o de algún polímero que son capaces de soportar presiones comúnmente utilizadas en cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

En este tipo de cromatografías se utiliza un detector de conductividad por su respuesta universal y lineal.

Se utiliza además un supresor, que es un sistema de electrodos, membrana de intercambio y canales de regeneración que básicamente transforma el eluente a una forma de baja conductividad para que no interfiera con la conductividad de la muestra, con la ventaja de que se regenera automáticamente. El mecanismo de funcionamiento es el siguiente (Figura IV.6): la muestra junto con el eluente que sale de la columna separadora ingresa al supresor donde es neutralizado el eluente (transformación a una forma de baja conductividad), de esta manera pasa al detector y finalmente vuelve a ingresar al supresor para producir la regeneración del mismo. El agua regeneradora se transforma por electrólisis en iones hidroxilos e hidrógeno gas en el compartimiento catódico mientras que en el compartimiento anódico se forma oxígeno y protones. La membrana de intercambio catiónico permite mover los protones desde el ánodo hacia el compartimiento del eluente para neutralizar los carbonatos. Los iones sodio en el eluente, atraídos por potencial eléctrico aplicado al cátodo, se mueven a través de la membrana hacia el canal del cátodo para mantener la neutralidad eléctrica con los iones hidroxilos en el electrodo.

Las principales características del equipo cromatográfico empleado y las condiciones operativas adoptadas para su funcionamiento se describen en la Tabla IV.3.

Para la preparación del eluente se disolvieron el carbonato y el bicarbonato de sodio en agua tridestilada. Con la solución madre obtenida se preparó la solución 1.8 mM de carbonato de sodio y 1.7 mM de bicarbonato de sodio, la cual se filtró a través de un filtro de membrana de 0.02 μm y por último se desgasificó en ultrasonido.

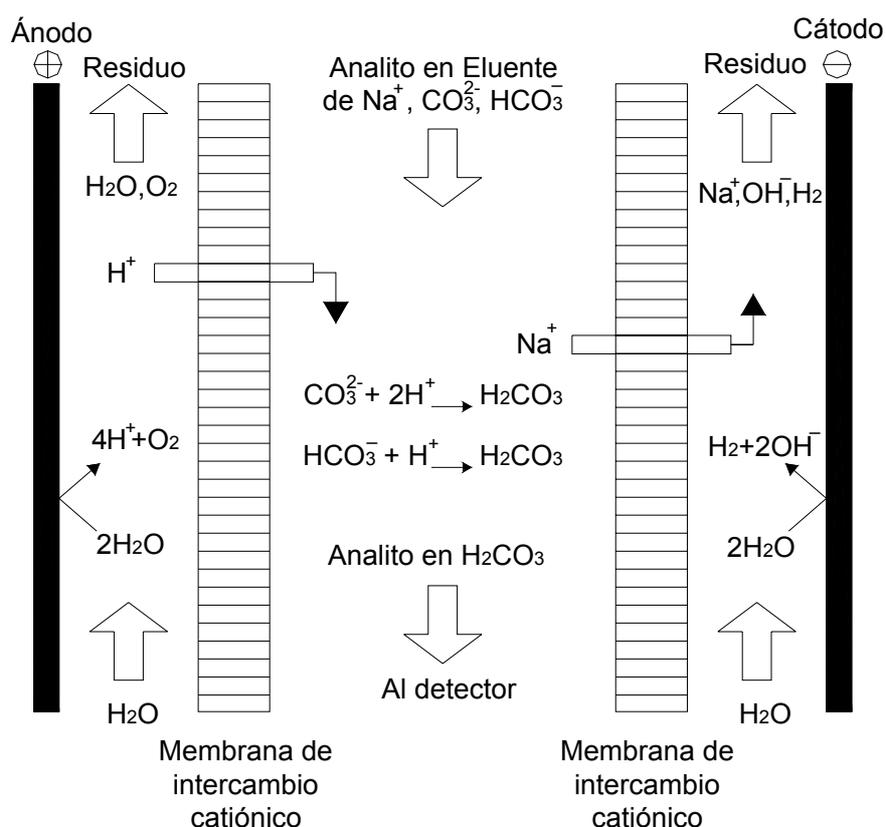


Figura IV. 6: Principio de funcionamiento del supresor.

En la Figura IV.7 se muestra, a modo de ejemplo, un cromatograma obtenido de una muestra de una corrida fotocatalítica que contiene dicloroacetato y cloruro. Se observa en esta figura los tiempos de retención aproximadamente de 4.5 minutos para el anión dicloroacetato y de 5.5 minutos para el anión cloruro, lográndose un buen grado de resolución o separación de estas dos especies. Se requieren en total 7 minutos de corrida

cromatográfica para analizar cada inyección. Las inyecciones se realizaron por cuadruplicado para cada muestra que se extrae del reactor. Para descartar puntos experimentales de las corridas cromatográficas se utilizó el test de “Q”, apto para muestras con bajo número de réplicas (de 3 a 10 réplicas).

Tabla IV.3: Principales características del cromatógrafo y condiciones operativas.

PreColumna: IonPack AG4A-SC	Relleno: esferas	13 μm
Columna separadora: IonPack AS4A-SC		Etilvinilbenceno entrecruzado con 55% de vinilbenceno
	Recubrimiento	160 nm Latex con grupos de amonio alcanol cuaternario
Detector de conductividad: Waters 432		
Supresor: Alltech DS-Plus		
Bomba: Jasco BIP-I		
Software: Breeze	Adquisición y procesamiento de datos	
Eluente: CO_3HNa y CO_3Na_2	CO_3HNa	1.7 mM
	CO_3Na_2	1.8 mM
Caudal	1 ml min^{-1}	
Inyección	Loop	20 μl

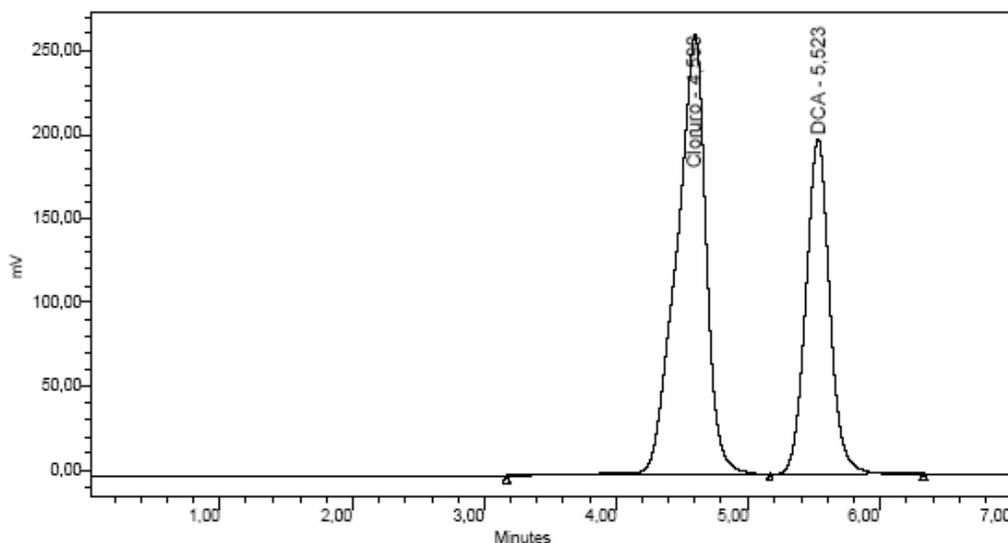
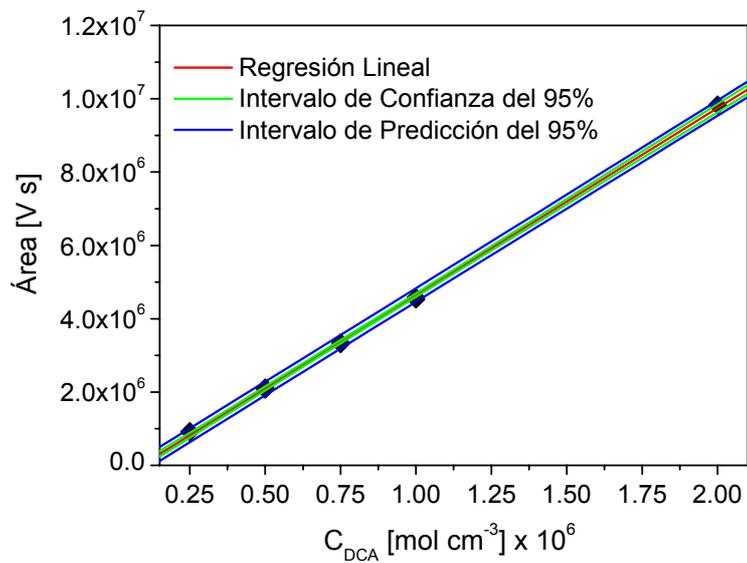
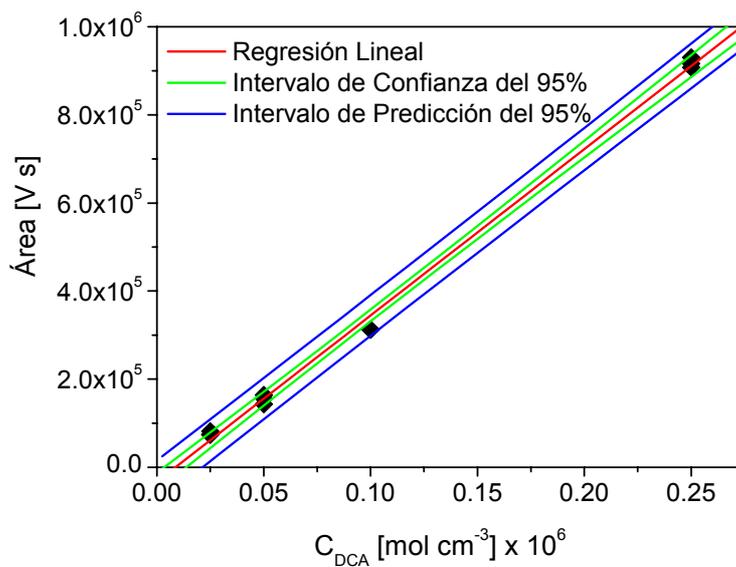


Figura IV.7: Cromatograma.

Para poder realizar una cuantificación de las muestras se construyeron curvas de calibración para el DCA y para el cloruro, preparando patrones de ácido dicloroacético y cloruro de potasio respectivamente. Las Figuras IV.8 y IV.9 muestran las curvas de calibración para estas dos especies, graficando el área debajo del pico en unidades de Voltios por segundos en función de la concentración de cada especie en unidades de mol cm^{-3} . Se puede observar que en el rango de concentraciones de cloruros donde se realizó la calibración se mantiene la linealidad. Sin embargo, para el DCA se debieron realizar dos curvas de calibrado, una para bajas concentraciones de DCA ($C_{\text{DCA}} < 0.25 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$) y otra para concentraciones mayores ($C_{\text{DCA}} > 0.25 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$). En esos dos rangos de concentraciones se conserva la linealidad.



(a)



(b)

Figura IV. 8: Curva de calibrado para el anión dicloroacetato con sus correspondientes intervalos de confianza y de predicción. (a) $C_{\text{DCA}} > 0.25 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$, (b) $C_{\text{DCA}} < 0.25 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$.

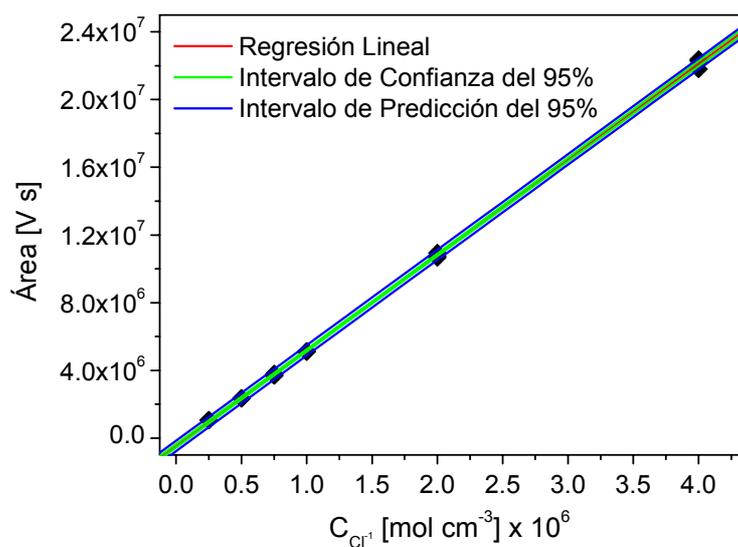


Figura IV.9: Curva de calibrado para el anión cloruro con sus correspondientes intervalos de confianza y de predicción.

IV.4.2. Carbono orgánico total

La determinación de carbono orgánico total (TOC) se realizó en el equipo TOC-5000A Shimadzu. Este es un análisis complementario al anterior, indicando el grado de contaminación global que contiene la muestra que se está analizando. Además, este análisis podría mostrar si se están produciendo intermediarios orgánicos estables durante la reacción, en el caso de que se mida más carbono orgánico que el correspondiente al contaminante que se está determinando por cromatografía.

El equipo TOC-5000A Shimadzu mide en primer lugar el carbono total (TC), luego el carbono inorgánico (IC) y, finalmente, por diferencia entre el TC y el IC calcula el carbono orgánico total (TOC).

Para la determinación de TC el equipo cuenta un con tubo de combustión cargado con catalizador, que se calienta a 680°C y se le suministra aire de alta pureza (gas

carrier). Un inyector introduce la muestra dentro del tubo de combustión. La muestra se quema totalmente, transformándose el carbono presente en CO₂. El gas carrier arrastra el producto de la combustión hasta la celda de detección, que consiste en un detector infrarrojo no dispersivo (NDIR). El NDIR genera una señal, la cual es transformada en un pico cuya área es calculada por un procesador de datos. Para la cuantificación del TC, el área del pico se compara automáticamente con curvas de calibración construidas a partir de estándares. Se utilizaron las curvas de calibración de 5, 10, 20 y 50 ppm para determinar el TC de las muestras de este trabajo.

Para realizar la determinación del IC, la muestra es introducida por medio de un inyector dentro de un reactor donde el gas carrier burbujea en una solución acidificada de ácido fosfórico al 25 %. Solamente el IC (carbonatos, bicarbonatos) de la muestra se descompone para dar CO₂, que es detectado por el NDIR. Se utilizó la curva de calibración de 5 ppm para determinar el IC de las muestras.

IV.5. Determinación experimental de las condiciones de contorno de radiación

Las condiciones de contorno de radiación fueron determinadas con una actinometría, una técnica experimental capaz de cuantificar la cantidad de fotones emitidos por una fuente de radiación, que ingresan y son absorbidos en el espacio de reacción. Para ello se utiliza una solución actinométrica, la cual absorbe radiación y sufre una reacción fotoquímica. De este modo la cantidad de fotones absorbidos es proporcional al avance de esta reacción, que a su vez guarda relación con la aparición de producto o desaparición de reactivo. Existe una gran variedad de sustancias actinométricas, entre las más utilizadas se encuentran el ferrioxalato de potasio y el oxalato de uranilo.

Para la determinación de la radiación incidente de este trabajo se utilizó el ferrioxalato de potasio ($K_3Fe(C_2O_4)_3$), cuya reacción fotoquímica es la siguiente (Murov et al., 1993):



En esta reacción los fotones provocan la reducción del ión férrico a ferroso y la oxidación del oxalato a dióxido de carbono. La cantidad de ión ferroso producida puede ser cuantificada espectrofotométricamente a 510 nm, debido a que forma un complejo color rojo con la fenantrolina.

La ventaja que presenta este actinómetro respecto a otros es que absorbe en un amplio rango de longitudes de onda, pudiendo abarcar el espectro de emisión de las lámparas comúnmente utilizadas (275-580 nm).

IV.5.1. Modelo teórico

La reacción actinométrica se realizó bajo condiciones de buen mezclado utilizando el máximo caudal de recirculación disponible que pasa por el reactor. Por lo tanto el balance de materia que se puede aplicar en este caso es el correspondiente al del modelo de mezcla perfecta desarrollado en el Apéndice D, pero para una reacción en fase homogénea (Brandi et al., 2003):

$$\frac{dC_{Fe^{+2},Tk}(t)}{dt} = \frac{V_R}{V_T} \sum_{\lambda} \langle R_{Act,\lambda}(y,t) \rangle_{A_{S,R}} \quad (IV.2)$$

Donde $R_{Act,\lambda}$ es velocidad de reacción homogénea del actinómetro, dada por:

$$\sum_{\lambda} \langle R_{\text{Act},\lambda}(y,t) \rangle_{\text{A,S,R}} = \sum_{\lambda} \Phi_{\text{Act},\lambda} \langle e_{\text{Act},\lambda}^{\text{a}}(y,t) \rangle_{\text{A,S,R}} \quad (\text{IV.3})$$

La velocidad de reacción homogénea de un proceso actinométrico puede considerarse de primer orden respecto de la LVRPA y cuya constante de reacción es el rendimiento cuántico global monocromático ($\Phi_{\text{Act},\lambda}$) de la solución actinométrica (Murov et al., 1993).

Si se igualan las expresiones (IV.2) y (IV.3), se obtiene el balance de materia en el sistema donde ocurre la reacción actinométrica:

$$\frac{dC_{\text{Fe}^{+2},\text{TK}}(t)}{dt} = \frac{V_{\text{R}}}{V_{\text{T}}} \sum_{\lambda} \Phi_{\text{Act},\lambda} \langle e_{\text{Act},\lambda}^{\text{a}}(y,t) \rangle_{\text{A,S,R}} \quad (\text{IV.4})$$

Con la siguiente condición inicial:

$$C_{\text{Fe}^{+2},\text{TK}}(t=0) = 0 \quad (\text{IV.5})$$

Para resolver esta ecuación diferencial ordinaria de primer orden hay que conocer primero la LVRPA ($e_{\text{Act},\lambda}^{\text{a}}$). Para ello se plantea la RTE para una solución homogénea absorbente, geometría unidimensional, simetría azimutal y condiciones de contorno de radiación difusas:

$$\mu \frac{dI_{\lambda,\underline{\Omega}}(y,t)}{dy} + \kappa_{\text{T},\lambda}(t) I_{\lambda,\underline{\Omega}}(y,t) = 0 \quad (\text{IV.6})$$

donde $\kappa_{\text{T},\lambda}$ es el coeficiente de absorción total de la solución, es decir la suma del coeficiente de absorción del Fe^{+3} y del Fe^{+2} .

Integrando la Ec. (IV.6) para un reactor iluminado sobre una cara (Brandi et al., 2003):

$$\int_{I_{\lambda}^0}^{I_{\lambda,\Omega}} \frac{dI_{\lambda,\Omega}(y,t)}{I_{\lambda,\Omega}(y,t)} = \int_0^y -\frac{\kappa_{T,\lambda}(t)}{\mu} dy \quad (IV.7)$$

se obtiene como solución:

$$I_{\lambda,\Omega}(y,\mu,t) = I_{\lambda}^0 \exp\left[-\frac{\kappa_{T,\lambda}(t)y}{\mu}\right] \quad (IV.8)$$

Por definición de la LRVPA:

$$e_{Act,\lambda}^a(y,t) = 2\pi \kappa_{Fe^{+3},\lambda}(t) \int_{-1}^1 I_{\lambda,\Omega} d\mu \quad (IV.9)$$

Reemplazando la expresión de $I_{\lambda,\Omega}$ (Ec. (IV.8)) en esta última ecuación:

$$\begin{aligned} e_{Act,\lambda}^a(y,t) &= 2\pi \kappa_{Fe^{+3},\lambda}(t) I_{\lambda}^0 \int_{-1}^1 \exp\left[-\frac{\kappa_{T,\lambda}(t)y}{\mu}\right] d\mu \\ &= 2\pi \kappa_{Fe^{+3},\lambda}(t) I_{\lambda}^0 \left\{ \int_0^1 \exp\left[-\frac{\kappa_{T,\lambda}(t)y}{\mu}\right] d\mu + \int_{-1}^0 \exp\left[-\frac{\kappa_{T,\lambda}(t)y}{\mu}\right] d\mu \right\} \end{aligned} \quad (IV.10)$$

En esta última expresión se pueden identificar funciones integro exponenciales. Para argumentos positivos y reales, la función integro exponencial de orden “n” está definida como (Siegel y Howell, 2002; Özisik, 1973):

$$E_n(z) = \int_0^1 \mu^{n-2} \exp\left(-\frac{z}{\mu}\right) d\mu \quad (IV.11)$$

Por lo tanto la Ec. (IV.10) queda igual a:

$$e_{Act,\lambda}^a(y,t) = 2\pi \kappa_{Fe^{+3},\lambda}(t) I_{\lambda}^0 E_2(\kappa_{T,\lambda}(t)y) \quad (IV.12)$$

De acuerdo con el balance de materia para una reacción actinométrica, la LVRPA debe promediarse en el área de interfaz sólido-líquido del reactor $A_{S,R}$. Como la sección transversal del reactor es uniforme, entonces:

$$\begin{aligned} \langle e_{Act,\lambda}^a(y,t) \rangle_{A_{S,R}} &= \langle e_{Act,\lambda}^a(y,t) \rangle_{H_R} = \frac{1}{H_R} \int_0^{H_R} e_{Act,\lambda}^a(y,t) dy \\ &= \frac{1}{H_R} 2\pi \kappa_{Fe^{+3},\lambda}(t) I_{\lambda}^0 \int_0^{H_R} E_2(\kappa_{T,\lambda}(t)y) dy \end{aligned} \quad (IV.13)$$

De acuerdo a una de las propiedades de las funciones integro exponenciales (Siegel y Howell, 2002; Özisik, 1973):

$$\int E_n(z) dz = -E_{n+1}(z) \quad (IV.14)$$

se obtiene:

$$\begin{aligned} \langle e_{Act,\lambda}^a(y,t) \rangle_{A_{S,R}} &= \frac{1}{H_R} 2\pi \frac{\kappa_{Fe^{+3},\lambda}(t)}{\kappa_{T,\lambda}(t)} I_{\lambda}^0 \left[-E_3(\kappa_{T,\lambda}(t)y) \right]_0^{H_R} \\ &= \frac{1}{H_R} 2\pi \frac{\kappa_{Fe^{+3},\lambda}(t)}{\kappa_{T,\lambda}(t)} I_{\lambda}^0 \left[E_3(0) - E_3(\kappa_{T,\lambda}(t)H_R) \right] \\ &= \frac{1}{H_R} 2\pi \frac{\kappa_{Fe^{+3},\lambda}(t)}{\kappa_{T,\lambda}(t)} I_{\lambda}^0 \left[\frac{1}{2} - E_3(\kappa_{T,\lambda}(t)H_R) \right] \end{aligned} \quad (IV.15)$$

Donde $E_3(0)=1/2$ (Siegel y Howell, 2002; Özisik, 1973).

Reemplazando esta última expresión en el balance de materia (Ec. (IV.4)):

$$\frac{dC_{\text{Fe}^{+2},\text{Tk}}(t)}{dt} = \frac{V_R}{V_T} \sum_{\lambda} \Phi_{\text{Act},\lambda} \frac{1}{H_R} 2\pi \frac{\kappa_{\text{Fe}^{+3},\lambda}(t)}{\kappa_{\text{T},\lambda}(t)} I_{\lambda}^0 \left[\frac{1}{2} - E_3(\kappa_{\text{T},\lambda}(t)H_R) \right] \quad (\text{IV.16})$$

Al comienzo de la reacción la absorción de la sal ferrosa es despreciable frente a la de la sal férrica:

$$t \rightarrow 0: \quad \kappa_{\text{T},\lambda} \rightarrow \kappa_{\text{Fe}^{+3},\lambda} \quad (\text{IV.17})$$

Por lo tanto:

$$\lim_{t \rightarrow 0} \frac{dC_{\text{Fe}^{+2},\text{Tk}}}{dt} = \frac{V_R}{V_T} \sum_{\lambda} \Phi_{\text{Act},\lambda} \frac{1}{H_R} 2\pi I_{\lambda}^0 \left[\frac{1}{2} - E_3(\kappa_{\text{Fe}^{+3},\lambda}(t \rightarrow 0)H_R) \right] \quad (\text{IV.18})$$

Donde:

$$\kappa_{\text{Fe}^{+3},\lambda} = \alpha_{\text{Fe}^{+3},\lambda} C_{\text{Fe}^{+3}} \quad (\text{IV.19})$$

Las propiedades de la solución actinométrica de ferrioxalato de potasio para cada longitud de onda de emisión de la lámpara se muestran en la Tabla IV. 4 (Murov et al., 1993).

Tabla IV.4: Propiedades de la solución actinométrica de ferrioxalato de potasio.

$$C_{\text{Fe}^{+3}}(t \rightarrow 0) = 0.02 \text{ M}, H_R = 1 \text{ cm.}$$

λ_i	$\Phi_{\text{Act},\lambda}$ 20° C	$\alpha_{\text{Fe}^{+3},\lambda}$	$\kappa_{\text{Fe}^{+3},\lambda}(t \rightarrow 0)$	$E_3(\kappa_{\text{Fe}^{+3},\lambda}(t \rightarrow 0)H_R)(*)$
nm	mol Einstein ⁻¹	L mol ⁻¹ cm ⁻¹	cm ⁻¹	
275	1.24	4991.50	99.8300	3.55E-06
305	1.24	4991.50	99.8300	3.55E-06
310	1.24	4991.50	99.8300	3.55E-06
324	1.23	3970.40	79.4080	3.55E-06
359	1.14	1903.30	38.0660	3.55E-06
370	1.14	1406.10	28.1220	3.55E-06
385	1.14	953.90	19.0780	3.55E-06
410	1.09	338.80	6.7760	1.20E-04
423	1.04	162.20	3.2440	6.70E-03
436	1.01	103.60	2.0720	2.76E-02
490	0.94	2.44	0.0488	4.56E-01
523	0.59	0.49	0.0098	4.90E-01
545	0.15	0.27	0.0054	4.95E-01
580	0.013	0.55	0.0110	4.89E-01

(*)Extraído de Siegel y Howel (2002).

Por otro lado, se tiene que el flujo neto de radiación a la entrada del reactor para condiciones de contorno difusas e isotrópicas (es decir que I_λ^0 es constante para todas las direcciones) está dado por (Özisik, 1973):

$$\begin{aligned}
 q_{\lambda}^0 &= 2\pi \int_{\mu=0}^1 I_{\lambda}^0 \mu \, d\mu \\
 &= 2\pi I_{\lambda}^0 \left. \frac{\mu^2}{2} \right|_0^1 \\
 &= \pi I_{\lambda}^0
 \end{aligned}
 \tag{IV.20}$$

Como el vidrio borosilicato no transmite radiación en todas las longitudes de onda, sino a partir de los 305 nm aproximadamente, entonces el flujo a la entrada del reactor se relaciona con el flujo incidente en la pared de borosilicato de la siguiente manera (Figura IV.10):

$$q_{\lambda}^0 = q_{w,\lambda} T_{\lambda} \tag{IV.21}$$

donde T_{λ} es la transmitancia del vidrio borosilicato (vidrio borosilicato + vidrio borosilicato esmerilado) (Tabla IV.5).

El flujo de radiación incidente para cada longitud de onda en la pared puede relacionarse con el flujo total a través de la distribución espectral de emisión de la lámpara (Figura IV.11):

$$q_{w,\lambda} = q_{w,T} f_{\lambda} \tag{IV.22}$$

donde f_{λ} es la distribución espectral de emisión de la lámpara, siendo la relación entre la potencia emitida a una longitud de onda y la potencia total (Tabla IV.5):

$$f_{\lambda} = \frac{E_{\lambda}}{E_T} \tag{IV.23}$$

Finalmente se puede escribir:

$$\pi I_{\lambda}^0 = q_{\lambda}^0 = q_{w,T} f_{\lambda} T_{\lambda} \quad (IV.24)$$

Reemplazando esta igualdad en la Ec. (IV.18):

$$\lim_{t \rightarrow 0} \frac{dC_{Fe^{+2},Tk}}{dt} = \frac{V_R}{V_T} \sum_{\lambda} \Phi_{Act,\lambda} \frac{1}{H_R} 2q_{w,T} f_{\lambda} T_{\lambda} \left[\frac{1}{2} - E_3 \left(\kappa_{Fe^{+3},\lambda} (t \rightarrow 0) H_R \right) \right] \quad (IV.25)$$

Despejando el flujo de radiación en la pared de la última expresión, se obtiene:

$$q_{w,T} = \frac{V_T H_R}{V_R} \left[\lim_{t \rightarrow 0} \frac{dC_{Fe^{+2},Tk}}{dt} \right] \frac{1}{\sum_{\lambda} \Phi_{Act,\lambda} f_{\lambda} T_{\lambda} \left[1 - 2E_3 \left(\kappa_{Fe^{+3},\lambda} (t \rightarrow 0) H_R \right) \right]} \quad (IV.26)$$

De esta manera se puede conocer la radiación incidente sobre la pared del reactor con el dato experimental de la velocidad inicial de aparición de Fe^{+2} (Brandi et al., 2003; Zalazar et al., 2005b).

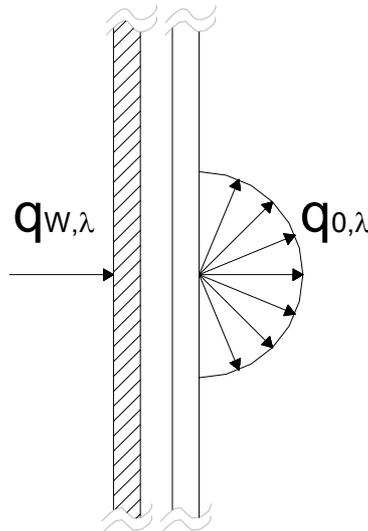


Figura IV.10: Representación esquemática de una pared de vidrio borosilicato irradiada del reactor.

Tabla IV.5: Distribución de potencia de la Lámpara Philips HPA 1000 (Zalazar et al., 2005b) y transmitancia del vidrio borosilicato.

λ_i	$\frac{E'_\lambda}{E'_{\max}} \times 100$	$\frac{\lambda_i}{\lambda_{\max}}$	$\frac{E_\lambda}{E_{\max}} = \frac{E'_\lambda}{E'_{\max}} \times \frac{\lambda_i}{\lambda_{\max}} \times 100$	$f_\lambda = \frac{E_\lambda}{E_T}$	$T_\lambda \times 100$
nm	W / W		Einstein / Einstein		%
275	10.00	0.743	7.43	0.0104	0.05
305	37.50	0.824	30.91	0.0431	36.55
310	45.00	0.838	37.70	0.0526	48.80
324	27.00	0.876	23.64	0.0330	73.33
359	63.00	0.970	61.13	0.0852	90.00
370	100.00	1.000	100.00	0.1394	90.00
385	72.00	1.041	74.92	0.1045	90.00
410	60.00	1.108	66.49	0.0927	90.00
423	35.00	1.143	40.01	0.0558	90.00
436	64.00	1.178	75.42	0.1052	90.00
490	12.50	1.324	16.55	0.0231	90.00
523	17.00	1.414	24.03	0.0335	90.00
545	60.00	1.473	88.38	0.1232	90.00
580	45.00	1.568	70.54	0.0984	90.00
$\frac{E_T}{E_{\max}} = 717.16$					

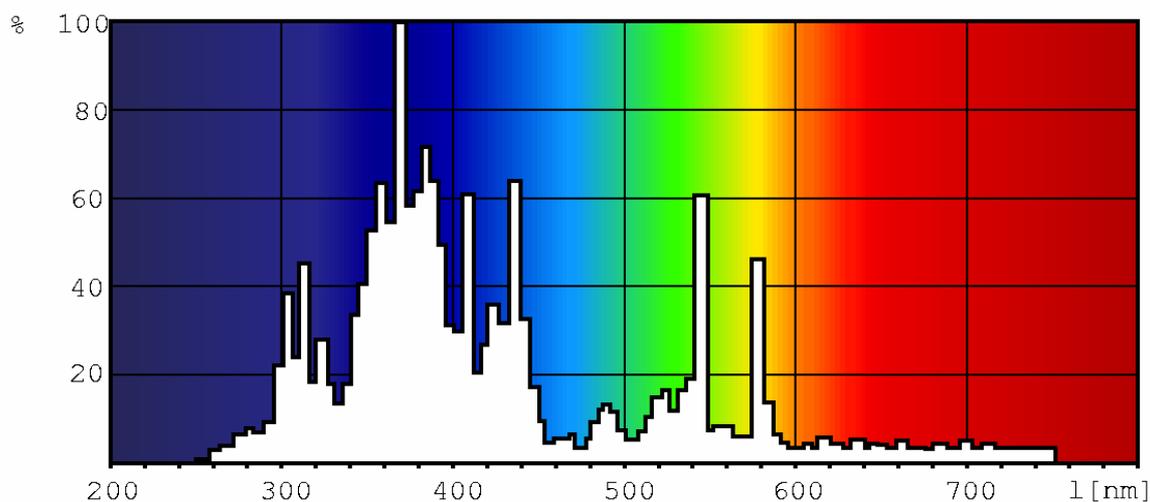


Figura IV.11: Distribución espectral de potencia de la Lámpara Philips HPA 1000.

IV.5.2. Experimental

Las corridas experimentales actinométricas fueron realizadas en el dispositivo experimental que muestra la Figura IV.1 para cada lámpara por separado, con el fin de cuantificar la radiación incidente proveniente de cada una de ellas. Además se realizaron experiencias colocando dos tipos de filtros neutros delante de las ventanas del reactor, con el fin de atenuar el nivel de radiación incidente. En total se realizaron seis experiencias actinométricas.

El volumen total de recirculación utilizado para las actinometrías fue de 7000 cm^3 y la concentración inicial de actinómetro (ferrioxalato de potasio) de 0.02 M (valorada con solución de EDTA 0.0991 M estandarizada). El tiempo total de reacción y de muestreo se eligió de acuerdo al tipo de filtro que se utilizó (el de mayor o el de menor atenuación) o si se realizó la corrida con el 100% del nivel de irradiación (Tabla IV.6). Se extrajeron muestras de 20 ml cada una, con las cuales se prepararon soluciones con

fenantrolina para la medición espectrofotométrica a 510 nm. Para ver más detalles de la técnica experimental actinométrica véase Apéndice J.

La concentración de ión ferroso se puede calcular a partir de la absorbancia medida en el espectrofotómetro según la siguiente relación:

$$A = \alpha \varepsilon d C_{\text{Fe}^{+2}} \quad (\text{IV.27})$$

Donde A es la absorbancia medida en el espectrofotómetro, α es el factor de dilución de la muestra (0.1), ε es el coeficiente de absorción del complejo de fenantrolina-ferroso a 510 nm ($1.11 \times 10^4 \text{ L gmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (Murov et al., 1993)), d es el paso óptico de la cubeta utilizada para la medición (1 cm), $C_{\text{Fe}^{+2}}$ es la concentración de Fe^{+2} de la muestra (en M).

La elección de un volumen grande de recirculación, la utilización de una lámpara por vez y tiempos de reacción cortos son para que no se produzcan grandes conversiones de ión férrico a ferroso en el sistema debido a la alta potencia de las lámparas empleadas. A altas concentraciones de ión ferroso se forma un precipitado de oxalato ferroso que debe evitarse.

Tabla IV.6: Tiempos de reacción y frecuencia de muestreo.

Actinometría	Tiempo total de reacción min	Frecuencia de muestreo min
Sin filtro	5.0	1.0
Con filtro de baja atenuación	7.5	1.5
Con filtro de alta atenuación	10.0	2.0

IV.5.3. Resultados

En las Figuras IV.12, IV.13 y IV.14 se muestra la evolución de la concentración de ión ferroso para cada lámpara y para cada condición de irradiación del reactor (con o sin filtros). Con estos datos experimentales se ajusta una recta, cuya pendiente es igual a

$$\lim_{t \rightarrow 0} \frac{dC_{\text{Fe}^{+2}, \text{Tk}}}{dt}$$

y que es utilizada para calcular el flujo de radiación incidente sobre la pared del reactor según la Ec. (IV.24). En la Tabla IV.7 se muestran los resultados de la regresión, de $q_{w,T}$ y del nivel de atenuación para cada corrida. Además se reporta el coeficiente de correlación (R^2), que en todos los casos es próximo a 1, lo que indica que existe un muy buen ajuste de los datos experimentales con la regresión lineal.

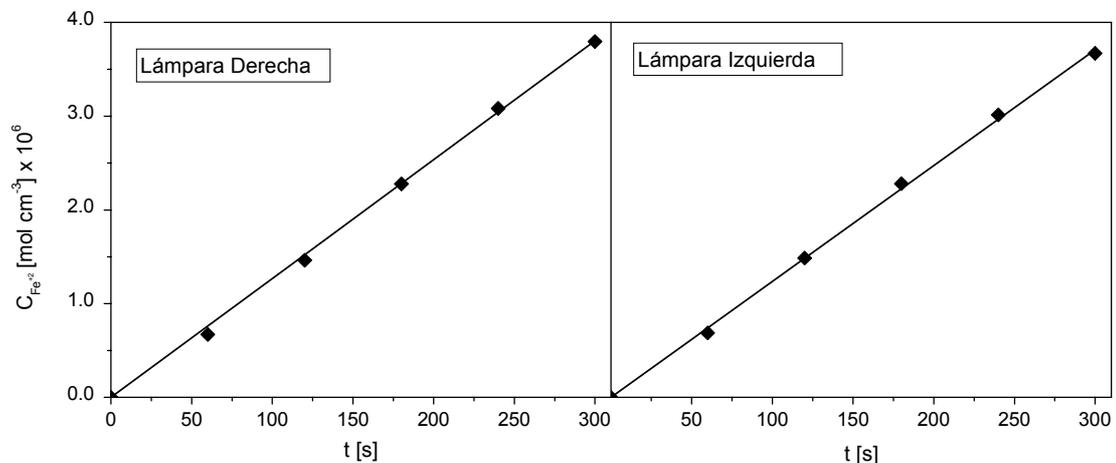


Figura IV.12: Resultados de las actinometrías realizadas sin filtros de atenuación de radiación.

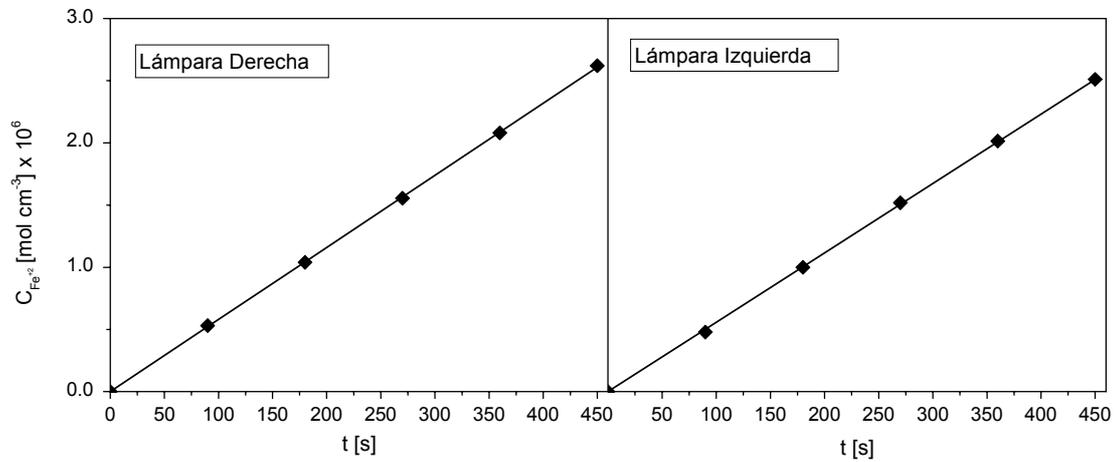


Figura IV.13: Resultados de las actinometrías realizadas con filtros de baja atenuación de radiación.

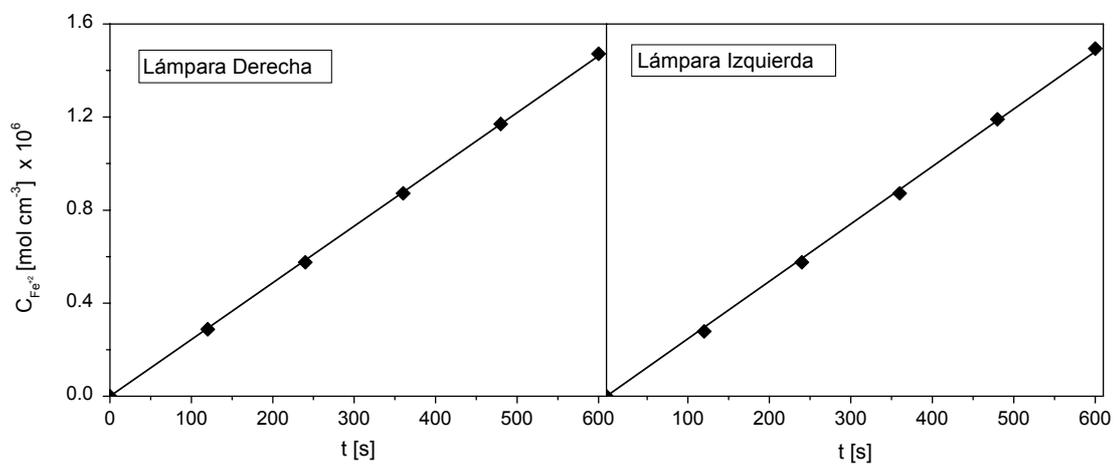


Figura IV.14: Resultados de las actinometrías realizadas con filtros de alta atenuación de radiación.

Tabla IV.7: Resultados de las actinometrías realizadas en el dispositivo experimental.

Actinometría	$\lim_{t \rightarrow 0} \frac{dC_{\text{Fe}^{+2}, \text{Tk}}}{dt} \times 10^8$ mol cm ⁻³ s ⁻¹	R ²	$q_{w,T} \times 10^6$ Einstein cm ⁻² s ⁻¹	Nivel de irradiación %
Lámpara derecha sin filtro	1.27	0.999	1.13	100
Lámpara izquierda sin filtro	1.24	0.999	1.11	100
Lámpara derecha con filtro de baja atenuación	0.58	1.000	0.52	45.55
Lámpara izquierda con filtro de baja atenuación	0.56	1.000	0.50	44.97
Lámpara derecha con filtro de alta atenuación	0.24	1.000	0.22	19.16
Lámpara izquierda con filtro de alta atenuación	0.25	0.999	0.22	19.90

CAPÍTULO V

ESTUDIO EXPERIMENTAL Y MODELADO DE LA CINÉTICA DE DEGRADACIÓN DEL ÁCIDO DICLOROACÉTICO BAJO CONDICIONES DE MEZCLA PERFECTA EN EL REACTOR

En este capítulo se describe el estudio cinético de degradación fotocatalítica del ácido dicloroacético (DCA). Esto comprende la elección del mecanismo de reacción, la propuesta de un modelo cinético y la determinación de parámetros cinéticos a partir de los datos experimentales obtenidos. La selección de las condiciones de operación del fotorreactor se efectuó de acuerdo al estudio realizado en el Capítulo II, de tal manera de que el reactor esté perfectamente mezclado, y por lo tanto los parámetros cinéticos obtenidos no estén encubiertos por limitaciones difusivas en el seno del fluido. Para validar los parámetros cinéticos estimados se realizaron simulaciones del modelo de mezcla perfecta para el balance de materia y se evaluó su correspondencia con los datos experimentales.

V.1. Introducción

El ácido dicloroacético (DCA) es un xenobiótico con efectos toxicológicos medioambientales y clínicos. Este contaminante es un subproducto de la cloración del agua y del metabolismo de otros compuestos clorados presentes en efluentes industriales, como ácido tricloroacético y percloroetileno. Su acumulación en aguas subterráneas es considerada un peligro potencial para la salud (Stacpoole et al., 1998). Según la EPA (Environmental Protection Agency) el DCA es un probable cancerígeno humano (EPA Number: 815B98010, 1998). El nivel máximo aceptado por la OMS (Organización Mundial de la Salud) en agua potable es de $50 \mu\text{g L}^{-1}$.

El ácido dicloroacético es un conveniente contaminante modelo para su estudio a nivel laboratorio. Gracias a sus propiedades fisicoquímicas de baja presión de vapor y alta solubilidad en agua, su manipulación experimental es sencilla. Además, según lo verificado en Zalazar et al. (2005a) y en el presente capítulo, la mineralización fotocatalítica del DCA en medio acuoso no presenta intermediarios orgánicos estables, simplificando el modelo cinético.

La cinética de degradación fotocatalítica del ácido dicloroacético utilizando dióxido de titanio en suspensión fue estudiada por Zalazar et al. (2005a), proponiendo un mecanismo de mineralización fotocatalítica y una expresión cinética para la velocidad de reacción con parámetros intrínsecos. Sin embargo, se debe aclarar que las condiciones de trabajo y las hipótesis adoptadas por Zalazar et al. (2005a) difieren significativamente a las de este trabajo, forzando a realizar un nuevo estudio cinético de este contaminante. Las principales diferencias entre los dos estudios son las siguientes: (i) pH de trabajo, determinado por la concentración inicial de contaminante. Mientras

que Zalazar et al. (2005a) trabajaron con un pH entre 4 y 5, en el presente trabajo se utilizaron concentraciones mayores de DCA, alcanzando un pH menor. La utilización de diferentes pHs en una reacción fotocatalítica tiene dos efectos: una modificación en las propiedades ópticas de la suspensión, debido a que se favorece la formación de aglomerados cuando disminuye el pH y, por otro lado, un cambio de afinidad del contaminante con la superficie del dióxido de titanio, ya que ésta se encuentra cargada de acuerdo al pH del medio. (ii) Propiedades ópticas del catalizador, como se dijo previamente, afectadas por el pH de la suspensión (Satuf et al., 2005, 2007). (iii) Función de fase utilizada para el “scattering-in”. En Zalazar et al. (2005a) se utilizó una función de fase isotrópica, en cambio en este trabajo se utilizó la función de fase de Henyey y Greenstein (Satuf et al., 2005). Esta última función de fase tiene la ventaja de poseer un parámetro ajustable de asimetría que indica si la función de fase es hacia adelante, isotrópica o hacia atrás. (iv) Espesor del reactor. El espesor de este reactor (que surge del diseño descrito en el Apéndice I) es menor al del utilizado por Zalazar et al. (2005a), con lo cual difieren significativamente los espesores ópticos de los dos fotorreactores para igual concentración de catalizador empleada (Satuf, 2006). (v) Hipótesis del modelo cinético. Existen algunas diferencias importantes en el modelo cinético de los dos trabajos. Mientras que en este trabajo se analiza la velocidad de reacción desde un punto de vista heterogéneo, Zalazar et al. (2005a) realizaron una simplificación considerando al sistema como pseudo homogéneo. Esto conduce a que difieran las hipótesis en lo que respecta al equilibrio de adsorción del contaminante sobre la superficie del catalizador. (vi) Material de vidrio utilizado para las ventanas de entrada de radiación al reactor. En el trabajo original de Zalazar et al. (2005) se utilizaron vidrios de cuarzo, mientras que en esta tesis se emplearon vidrios de

borosilicato Esto conduce a una distribución de longitudes de onda ligeramente diferentes en el fotorreactor, ya que el vidrio de borosilicato comienza a transmitir radiación recién a partir de los 300 nm aproximadamente. Al utilizar radiación policromática, se puede considerar que se está trabajando simultáneamente con diferentes fotorreactores monocromáticos hipotéticos, correspondientes a cada longitud de onda empleada. Considerando esto último, el número de fotorreactores monocromáticos difiere entre los dos trabajos. Esto puede conducir, por ejemplo, a la obtención de un rendimiento cuántico primario, promediado en las longitudes de onda, diferente, como también a una menor eficiencia del fotorreactor de este estudio, ya que en el espacio de reacción no existen longitudes de onda inferiores a 300 nm. (vii) el estudio de Zalazar et al. (2005a) se concentra en el efecto de la concentración de oxígeno en la reacción, mientras que el objetivo de este trabajo es, principalmente, detectar la influencia de la concentración de catalizador sobre la velocidad de degradación del DCA, además de otros parámetros, que generan la aparición del control difusivo en el fotorreactor. (viii) Finalmente, en este trabajo, basándose en el estudio teórico realizado con anterioridad, se operó bajo condiciones donde en ningún momento los resultados pueden estar afectados por limitaciones difusivas.

En este capítulo se comenzará planteando el mecanismo de degradación fotocatalítica del ácido dicloroacético. A partir de este esquema de reacción se propondrá una expresión cinética de desaparición de DCA en función de parámetros que afectan la velocidad de reacción, como la velocidad volumétrica local de absorción de fotones, la concentración másica de dióxido de titanio, la concentración de oxígeno (que se mantendrá constante durante este estudio) y la concentración de DCA. Luego, se mostrarán los resultados de la estimación de parámetros cinéticos, realizada a partir de

los datos experimentales obtenidos de diferentes corridas fotocatalíticas, en las cuales se variaron las condiciones de operación que afectan a la velocidad de reacción. Finalmente se validará la estimación de los parámetros cinéticos comparando las simulaciones obtenidas, con un modelo de mezcla perfecta, con los datos experimentales de evolución de la concentración de DCA.

V.2. Mecanismo de reacción

El mecanismo de reacción fotocatalítico de mineralización del DCA fue extraído de Zalazar et al. (2005a) (Tabla V.1). Este esquema considera que el DCA, adsorbido sobre la superficie catalítica, es atacado directamente por el hueco generado en la etapa de activación fotocatalítica (Wolf et al., 1991; Bahnemann et al., 1997, 1999).

Existen dos posibilidades para la oxidación de un contaminante durante la fotoexcitación de un semiconductor (Figura I.1). Puede producirse una oxidación directa del contaminante por el ataque del hueco generado por la absorción de radiación, o una oxidación indirecta mediante la reacción de radicales hidroxilos, formados durante la etapa de fotoactivación (Turchi y Ollis, 1990).

Bahnemann et al. (1997, 1999) encontraron, en un estudio realizado a pH bajo, que los huecos libres, en equilibrio con huecos atrapados, reaccionan con el ácido dicloroacético en una escala de tiempo de nanosegundos, formando un radical dicloroacetato.

Wolf et al. (1991) estudiaron el mecanismo de reacción para la oxidación por radical hidroxilo o por hueco del ácido acético, compuesto químicamente similar al DCA:

De acuerdo a los antecedentes descritos anteriormente, Zalazar et al. (2005a) propusieron un mecanismo de reacción para la degradación fotocatalítica del ácido dicloroacético, en suspensiones ácidas, que cuenta con las siguientes etapas de reacción:

- (i) Etapa 0: Activación del fotocatalizador a partir de la absorción de radiación, generando portadores de carga, electrones (e^-) y huecos (h^+).
- (ii) Etapa 1: Adsorción del anión dicloroacetato sobre la superficie del TiO_2 .
- (iii) Etapa 2: Oxidación del dicloroacetato producida por el hueco, generando el radical dicloroacetato.
- (iv) Etapa 3: Descarboxilación del radical dicloroacetato, conocida como reacción Kolbe (Sakata et al., 1984), produciendo el radical diclorometilo y dióxido de carbono.
- (v) Etapa 4: Adsorción del oxígeno sobre la superficie del TiO_2 .
- (vi) Etapa 5: Adición del oxígeno al radical diclorometilo, generándose el radical diclorometil peroxil.
- (vii) Etapa 6: Reacción bimolecular del radical diclorometil peroxil formando fosgeno y peróxido.
- (viii) Etapa 7: Descomposición rápida del fosgeno en agua y ácido clorhídrico (Pruden y Ollis, 1983).
- (ix) Etapa 8: Recombinación de huecos y electrones produciendo calor.
- (x) Etapa 9: Reducción del oxígeno, aceptando electrones y produciendo el radical superóxido.
- (xi) Etapa 10: Protonación del radical superóxido produciendo el radical hidroperoxilo.

(xii) Etapa 11: Reducción del radical hidropéroxilo formando el anión peróxido.

(xiii) Etapa 12: Protonación del anión peróxido generando peróxido.

Tabla V.1: Mecanismo de reacción de degradación fotocatalítica del ácido dicloroacético. Esquema de reacción tomado de Zalazar et al. (2005a).

Etapa de reacción						Nº	Const.	
TiO ₂	+	hν	→	h ⁺	+	e ⁻	0	Φ _λ
Sitio _{DCA}	+	CHCl ₂ COO ⁻	↔	CHCl ₂ COO ⁻ _{ads}			1	K ₁
CHCl ₂ COO ⁻ _{ads}	+	h ⁺	→	CHCl ₂ COO [•]			2	k ₂
CHCl ₂ COO [•]			→	HCl ₂ C [•]	+	CO ₂	3	k ₃
Sitio _{O₂}	+	O ₂	↔	O _{2ads}			4	K ₄
O _{2ads}	+	HCl ₂ C [•]	→	CHCl ₂ OO [•]			5	k ₅
2CHCl ₂ OO [•]			→	2COCl ₂	+	H ₂ O ₂	6	k ₆
COCl ₂	+	H ₂ O	→	CO ₂	+	2HCl	7	k ₇
h ⁺	+	e ⁻	→	Calor			8	k ₈
O _{2ads}	+	e ⁻	→	O ₂ ^{•-}			9	k ₉
O ₂ ^{•-}	+	H ⁺	→	HO ₂ [•]			10	k ₁₀
HO ₂ [•]	+	e ⁻	→	HO ₂ ⁻			11	k ₁₁
HO ₂ ⁻	+	H ⁺	→	H ₂ O ₂			12	k ₁₂

V.3. Modelo cinético

V.3.1. Balances de sitios activos

La velocidad superficial correspondiente a la etapa de adsorción y desorción del DCA en los sitios activos superficiales de catalizador se puede expresar como:

$$r_1 = k_{1+} C_{\text{sitiosDCA}} C_{\text{DCA}} - k_{1-} C_{\text{DCA}_{\text{ads}}} \quad (\text{V.2})$$

En el equilibrio, la concentración superficial de DCA adsorbido se relaciona con la concentración de DCA en el seno del fluido a través de la constante de equilibrio de adsorción:

$$C_{\text{DCA}_{\text{ads}}} = K_1 C_{\text{sitiosDCA}} C_{\text{DCA}} \quad (\text{V.3})$$

Haciendo un balance de sitios libres disponibles para la adsorción de DCA, sitios totales y sitios ocupados:

$$C_{\text{sitiosDCA,T}} = C_{\text{sitiosDCA}} + C_{\text{DCA}_{\text{ads}}} \quad (\text{V.4})$$

Reemplazando la concentración de DCA adsorbido por la expresión de la Ec. (V.3):

$$C_{\text{sitiosDCA,T}} = C_{\text{sitiosDCA}} + K_1 C_{\text{sitiosDCA}} C_{\text{DCA}} \quad (\text{V.5})$$

Despejando la concentración de sitios disponibles para que se adsorba DCA:

$$C_{\text{sitiosDCA}} = \frac{C_{\text{sitiosDCA,T}}}{1 + K_1 C_{\text{DCA}}} \quad (\text{V.6})$$

Reemplazando la Ec. (V.6) en la Ec. (V.3) se obtiene la concentración de equilibrio de adsorción del DCA:

$$C_{\text{DCA}_{\text{ads}}} = \frac{K_1 C_{\text{sitiosDCA,T}} C_{\text{DCA}}}{1 + K_1 C_{\text{DCA}}} \quad (\text{V.7})$$

Siguiendo el mismo procedimiento para el oxígeno y considerando que éste se adsorbe sobre sitios activos diferentes a los del DCA (Turchi y Ollis, 1990), la

velocidad superficial correspondiente a la etapa de adsorción y desorción del oxígeno es:

$$r_4 = k_{4+} C_{\text{sitiosO}_2} C_{\text{O}_2} - k_{4-} C_{\text{O}_2\text{ads}} \quad (\text{V.8})$$

En equilibrio:

$$C_{\text{O}_2\text{ads}} = K_4 C_{\text{sitiosO}_2} C_{\text{O}_2} \quad (\text{V.9})$$

Haciendo un balance de sitios para el oxígeno:

$$C_{\text{sitiosO}_2, \text{T}} = C_{\text{sitiosO}_2} + C_{\text{O}_2\text{ads}} \quad (\text{V.10})$$

Reemplazando la Ec. (V.9) en esta última expresión:

$$C_{\text{sitiosO}_2, \text{T}} = C_{\text{sitiosO}_2} + K_4 C_{\text{sitiosO}_2} C_{\text{O}_2} \quad (\text{V.11})$$

Despejando la concentración de sitios disponibles para la adsorción de oxígeno:

$$C_{\text{sitiosO}_2} = \frac{C_{\text{sitiosO}_2, \text{T}}}{1 + K_4 C_{\text{O}_2}} \quad (\text{V.12})$$

Reemplazando la Ec. (V.12) en la Ec. (V.9):

$$C_{\text{O}_2\text{ads}} = \frac{K_4 C_{\text{sitiosO}_2, \text{T}} C_{\text{O}_2}}{1 + K_4 C_{\text{O}_2}} \quad (\text{V.13})$$

V.3.2. Expresión cinética de la degradación del ácido dicloroacético

La velocidad superficial de reacción del DCA según la ley de acción de masas y de acuerdo a la etapa 2 del mecanismo de reacción (Tabla V.1), es:

$$R_{\text{Het,DCA}} = -r_2 = -k_2 C_{\text{DCA}_{\text{ads}}} C_{\text{h}^+} \quad (\text{V.14})$$

En esta expresión aparece la concentración superficial de huecos, para la cual se requiere encontrar una expresión en función de variables observables o medibles a partir del mecanismo de reacción propuesto. Para ello se comienza planteando la velocidad superficial de aparición y desaparición de electrones y considerando la hipótesis de micro estado estacionario cinético, válida para especies inestables o de vida media corta:

$$r_{e^-} = r_0 - r_8 - r_9 - r_{11} = r_g - k_8 C_{e^-} C_{\text{h}^+} - k_9 C_{e^-} C_{\text{O}_2\text{ads}} - k_{11} C_{e^-} C_{\text{HO}_2^\bullet} = 0 \quad (\text{V.15})$$

Despejando la concentración de electrones de esta última expresión:

$$C_{e^-} = \frac{r_g}{k_8 C_{\text{h}^+} + k_9 C_{\text{O}_2\text{ads}} + k_{11} C_{\text{HO}_2^\bullet}} \quad (\text{V.16})$$

La velocidad superficial de aparición y desaparición del radical hidropéroxilo, considerando también la aproximación de micro estado estacionario, es:

$$r_{\text{HO}_2^\bullet} = r_{10} - r_{11} = k_{10} C_{\text{O}_2^\bullet} C_{\text{H}^+} - k_{11} C_{e^-} C_{\text{HO}_2^\bullet} = 0 \quad (\text{V.17})$$

Despejando la concentración de radical hidropéroxilo de esta última ecuación:

$$C_{\text{HO}_2^\bullet} = \frac{k_{10} C_{\text{O}_2^\bullet} C_{\text{H}^+}}{k_{11} C_{e^-}} \quad (\text{V.18})$$

De la misma manera se plantea la velocidad de reacción del radical superóxido considerando micro estado estacionario:

$$r_{O_2^{\cdot-}} = r_9 - r_{10} = k_9 C_{e^-} C_{O_2ads} - k_{10} C_{O_2^{\cdot-}} C_{H^+} = 0 \quad (V.19)$$

La expresión para la concentración del radical superóxido resulta igual a:

$$C_{O_2^{\cdot-}} = \frac{k_9 C_{e^-} C_{O_2ads}}{k_{10} C_{H^+}} \quad (V.20)$$

Sustituyendo la Ec. (V.20) en la Ec. (V.18):

$$C_{HO_2^{\cdot}} = \frac{k_9 C_{O_2ads}}{k_{11}} \quad (V.21)$$

Sustituyendo la Ec. (V.21) en la Ec. (V.16), se obtiene una expresión de la concentración de electrones en función de la concentración de huecos:

$$C_{e^-} = \frac{r_g}{k_8 C_{h^+} + 2k_9 C_{O_2ads}} \quad (V.22)$$

La velocidad superficial de aparición y desaparición de huecos, considerando micro estado estacionario, se puede expresar como:

$$r_{h^+} = r_0 - r_2 - r_8 = r_g - k_2 C_{DCA_{ads}} C_{h^+} - k_8 C_{e^-} C_{h^+} = 0 \quad (V.23)$$

Sustituyendo la Ec. (V.22) en esta última expresión:

$$r_{h^+} = r_g - k_2 C_{DCA_{ads}} C_{h^+} - k_8 \frac{r_g}{k_8 C_{h^+} + 2k_9 C_{O_2ads}} C_{h^+} = 0 \quad (V.24)$$

Aplicando un poco de álgebra y resolviendo la ecuación cuadrática en C_{h^+} , se obtiene una expresión para la concentración de huecos en función de la concentración de DCA y concentración de oxígeno:

$$C_{h^+} = \frac{2k_2 C_{DCA_{ads}} k_9 C_{O_2_{ads}} \pm \sqrt{\left(2k_2 C_{DCA_{ads}} k_9 C_{O_2_{ads}}\right)^2 + 8r_g k_9 C_{O_2_{ads}} k_2 C_{DCA_{ads}} k_8}}{-2k_2 C_{DCA_{ads}} k_8} \quad (V.25)$$

Sustituyendo la Ec. (V.25) en la Ec. (V.14), y eligiendo el signo negativo de la resolvente de la ecuación cuadrática, ya que la velocidad de reacción de desaparición de DCA es nula cuando no hay generación de electrones y huecos ($r_g=0$):

$$R_{Het,DCA} = \frac{k_2 C_{DCA_{ads}} k_9 C_{O_2_{ads}} - \sqrt{\left(k_2 C_{DCA_{ads}} k_9 C_{O_2_{ads}}\right)^2 + 2r_g k_9 C_{O_2_{ads}} k_2 C_{DCA_{ads}} k_8}}{k_8} \quad (V.26)$$

La velocidad de la etapa de activación del catalizador (etapa 0) para todas las longitudes de onda donde se absorbe radiación puede ser expresada como una función de la velocidad superficial local de absorción de fotones (LSRPA):

$$r_g = \int_{\lambda} \Phi_{\lambda} e_{S,\lambda}^a d\lambda = \bar{\Phi}_{\lambda} \int_{\lambda} e_{S,\lambda}^a d\lambda \quad (V.27)$$

Donde:

$$\bar{\Phi}_{\lambda} = \frac{\int \Phi_{\lambda} e_{S,\lambda}^a d\lambda}{\int_{\lambda} e_{S,\lambda}^a d\lambda} \quad (V.28)$$

es el rendimiento cuántico primario promediado sobre todas las longitudes de onda donde el fotocatalizador absorbe radiación.

Sustituyendo las expresiones correspondientes a r_g (Ec.(V.27)), concentración de DCA adsorbida (Ec. (V.7)) y concentración de oxígeno adsorbida (Ec.(V.13)) en la Ec. (V.26), y reordenando:

$$R_{\text{Het,DCA}} = \frac{k_2 k_9 C_{\text{sitiosO}_2, \text{T}} K_4 C_{\text{O}_2} C_{\text{sitiosDCA, T}} K_1 C_{\text{DCA}}}{k_8 (1 + K_1 C_{\text{DCA}}) (1 + K_4 C_{\text{O}_2})} \times \left\{ 1 - \sqrt{1 + 2 \bar{\Phi}_\lambda \int_\lambda e_{\text{S}, \lambda}^a d\lambda} \frac{k_8 (1 + K_1 C_{\text{DCA}}) (1 + K_4 C_{\text{O}_2})}{k_2 k_9 C_{\text{sitiosO}_2, \text{T}} K_4 C_{\text{O}_2} C_{\text{sitiosDCA, T}} K_1 C_{\text{DCA}}} \right\} \quad (\text{V.29})$$

Reagrupando las constantes cinéticas y considerando que la concentración de oxígeno permanece constante durante la reacción (ya que es alimentado oxígeno puro continuamente al sistema), la expresión resultante para la velocidad superficial de degradación del ácido dicloroacético es:

$$R_{\text{Het,DCA}} = \frac{\alpha_1 C_{\text{DCA}}}{(1 + K_1 C_{\text{DCA}})} \times \left\{ 1 - \sqrt{1 + 2\alpha_2 \int_\lambda e_{\text{S}, \lambda}^a d\lambda} \frac{1 + K_1 C_{\text{DCA}}}{C_{\text{DCA}}} \right\} \quad (\text{V.30})$$

Donde:

$$\alpha_1 = \frac{k_2 k_9 C_{\text{sitiosO}_2, \text{T}} K_4 C_{\text{O}_2} C_{\text{sitiosDCA, T}} K_1}{k_8 (1 + K_4 C_{\text{O}_2})} \quad (\text{V.31})$$

$$\alpha_2 = \frac{\bar{\Phi}_\lambda k_8 (1 + K_4 C_{\text{O}_2})}{k_2 k_9 C_{\text{sitiosO}_2, \text{T}} K_4 C_{\text{O}_2} C_{\text{sitiosDCA, T}} K_1} \quad (\text{V.32})$$

V.3.3. Velocidad de degradación del DCA por unidad de volumen de suspensión

Una vez obtenida la expresión de la velocidad superficial de reacción del DCA, es necesario pasar de la superficie catalítica al volumen de la suspensión. Para ello se afecta a la velocidad de reacción por unidad de superficie catalítica por el área interfacial de TiO_2 por unidad de volumen de suspensión, a_v . La expresión de la

velocidad de reacción de DCA pseudo homogénea por unidad de volumen de reactor o de suspensión resultante es:

$$R_{DCA} = R_{Het,DCA} a_V = C_{mc} S_g \frac{\alpha_1 C_{DCA}}{(1 + K_1 C_{DCA})} \times \left\{ 1 - \sqrt{1 + 2\alpha_2 \int_{\lambda} e_{S,\lambda}^a d\lambda \frac{1 + K_1 C_{DCA}}{C_{DCA}}} \right\} \quad (V.33)$$

Donde:

$$a_V = C_{mc} S_g \quad (V.34)$$

Siendo C_{mc} la concentración másica de catalizador y S_g la superficie específica del dióxido de titanio.

De igual manera se puede pasar de una velocidad superficial local de absorción de fotones (LSRPA) a una velocidad volumétrica local de absorción de fotones (LVRPA):

$$R_{DCA} = R_{Het,DCA} a_V = C_{mc} S_g \frac{\alpha_1 C_{DCA}}{(1 + K_1 C_{DCA})} \times \left\{ 1 - \sqrt{1 + \frac{2\alpha_2 \int_{\lambda} e_{\lambda}^a d\lambda (1 + K_1 C_{DCA})}{C_{mc} S_g C_{DCA}}} \right\} \quad (V.35)$$

V.3.4. Casos límites de la expresión cinética de degradación de DCA

V.3.4.1. Baja concentración de especies reactivas

Para bajas concentraciones de DCA y de oxígeno en el seno del fluido, las concentraciones adsorbidas de estas especies resultan ser linealmente proporcionales a las concentraciones de la suspensión. Por lo tanto la velocidad de reacción del DCA resulta:

$$R_{DCA} = C_{mc} S_g \alpha_1 C_{DCA} \left\{ 1 - \sqrt{1 + \frac{2\alpha_2 \int_{\lambda} e_{\lambda}^a d\lambda}{C_{mc} S_g C_{DCA}}} \right\} \quad (V.36)$$

Donde ahora:

$$\alpha_1 = \frac{k_2 k_9 C_{sitiosO_2,T} K_4 C_{O_2} C_{sitiosDCA,T} K_1}{k_8} \quad (V.37)$$

$$\alpha_2 = \frac{\bar{\Phi}_{\lambda} k_8}{k_2 k_9 C_{sitiosO_2,T} K_4 C_{O_2} C_{sitiosDCA,T} K_1} \quad (V.38)$$

Esta aproximación es válida para los casos que se están estudiando, donde las especies contaminantes están presentes con muy bajos valores de concentración. De la misma manera esto se puede aplicar para el oxígeno, ya que tiene un límite de saturación en agua bajo.

V.3.4.2. Elevados niveles de irradiación

Cuando el reactor está fuertemente irradiado, el término que contiene a la LVRPA es significativamente mayor que el resto, pudiéndose aproximar la velocidad de reacción a:

$$R_{DCA} = -\alpha_1 \sqrt{2\alpha_2 \int_{\lambda} e_{\lambda}^a d\lambda} C_{mc} S_g C_{DCA} \quad (V.39)$$

De esta manera se cumple con la dependencia de la velocidad de reacción del contaminante respecto a la raíz cuadrada de la LVRPA, tal como se predice en Alfano et al. (1997) para altos niveles de irradiación.

V.3.4.3. Bajos niveles de irradiación

A partir de la Ec. (V.36) (válida para bajas concentraciones de reactivos) se puede tomar:

$$A = 1 \quad \text{y} \quad B = \sqrt{1 + \frac{2\alpha_2 \int e_\lambda^a d\lambda}{C_{mc} S_g C_{DCA}}} \quad (V.40)$$

Si se considera diferencia de cuadrados:

$$(A - B)(A + B) = A^2 - B^2 \quad (V.41)$$

Entonces:

$$(A - B) = \frac{A^2 - B^2}{(A + B)} = \frac{\frac{2\alpha_2 \int e_\lambda^a d\lambda}{C_{mc} S_g C_{DCA}}}{1 + \sqrt{1 + \frac{2\alpha_2 \int e_\lambda^a d\lambda}{C_{mc} S_g C_{DCA}}}} \quad (V.42)$$

Y la Ec. (V.36) puede ser escrita como:

$$R_{DCA} = \frac{2\alpha_2 \alpha_1 \int e_\lambda^a d\lambda}{1 + \sqrt{1 + \frac{2\alpha_2 \int e_\lambda^a d\lambda}{C_{mc} S_g C_{DCA}}}} \quad (V.43)$$

Por lo tanto, cuando la velocidad de irradiación es muy baja y el término

$\frac{2\alpha_2 \int e_\lambda^a d\lambda}{C_{mc} S_g C_{DCA}}$ es mucho más chico que la unidad, entonces se alcanza la dependencia

lineal de la velocidad de reacción con la LVRPA:

$$R_{\text{DCA}} = \alpha_2 \alpha_1 \int_{\lambda} e_{\lambda}^a d\lambda \quad (\text{V.44})$$

V.4. Balance de radiación

El balance de radiación en el espacio de reacción se realiza aplicando las Ecs. (II.18) a la (II.23). Sin embargo, a diferencia del Capítulo II y III, se deben utilizar propiedades ópticas para un pH de trabajo ácido y valores de radiación incidente determinados por actinometría en el dispositivo experimental, descrito en el Capítulo IV (Tabla IV.7).

V.4.1. Propiedades ópticas

El catalizador elegido para este estudio experimental es dióxido de titanio marca Aldrich (99.9+% Anatase). Las propiedades ópticas de este catalizador en suspensión a pH ácido (pH = 2.5) fueron determinada por Satuf et al. (2007) y son mostradas en la Tabla V.2.

V.5. Balance de materia

Para el balance de materia tanto del reactor como del tanque, pueden ser aplicadas las Ecs. (II.8) a la (II.14). Sin embargo, como se dijo previamente, se realizaron experiencias con el reactor operando bajo condiciones ideales de buen mezclado. Por lo tanto es posible aplicar el modelo de mezcla perfecta para el balance de materia en el reactor (Ecs. (II.27) y (II.28)).

Tabla V.2: Distribución espectral de las propiedades ópticas del catalizador (pH = 2.5).

Longitud de onda	β_{λ}^*	κ_{λ}^*	g_{λ}
nm	$\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$	$\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$	$-1 \leq g_{\lambda} \leq 1$
275	14071.0	5606.0	0.8768
305	14167.0	5703.4	0.8973
310	14182.5	5725.3	0.90175
324	14324.9	5759.62	0.89486
359	15016.2	3731.12	0.65954
370	15145.0	1051.84	0.54235
385	15249.0	758.38	0.4759

No obstante, como las corridas experimentales se realizaron a pH ácido, en el cual se favorece la formación de aglomerados, es necesario aplicar el factor de efectividad global, estudiado en el Capítulo III, en el balance de materia. Por lo tanto el balance de materia para un reactor perfectamente mezclado resulta:

$$\frac{dC_{A,Tk}(t)}{dt} = \frac{V_R}{V_T} a_V \langle R_{Het,A}(r, y, t) \rangle_{A_{S,R}} = \frac{V_R}{V_T} a_V \eta_0 \langle R_{Het,A}(R_P, y, t) \rangle_{A_{S,R}} \quad (V.45)$$

Con:

$$C_A(t=0) = C_A^0 \quad (V.46)$$

De este modo se obtiene una ecuación para el balance de materia que depende de las condiciones en el seno del fluido, independizándose de lo que pasa dentro de la partícula o aglomerado catalítico al introducir el factor de efectividad. Esto último es válido si no existe resistencia a la transferencia de materia en la película externa a la

partícula, como se ha demostrado en el Capítulo III para tamaños de partículas normalmente empleadas en fotocatalisis con dióxido de titanio en suspensión.

V.6. Estimación de parámetros cinéticos

Para la estimación de los parámetros cinéticos se utilizó el método de Levenberg-Marquardt modificado, un algoritmo para ajustar parámetros de un problema no lineal de mínimos cuadrados. Este método se implementó con una rutina de la librería Fortran IMSL, la BCLSF.

El algoritmo que se utilizó para la solución del problema se muestra en la Figura V.1. Se proponen inicialmente un par de valores de parámetros cinéticos para luego resolver la ecuación diferencial ordinaria de primer orden correspondiente al balance de materia (con el método de Runge Kutta), habiendo resuelto previamente el balance de radiación con el método de la ordenada discreta. La simulación que se obtiene se compara con los datos experimentales de concentración de contaminante en función del tiempo, obtenidos en el dispositivo experimental. Si la diferencia entre el valor experimental y el valor predicho por el modelo es muy grande, entonces el optimizador propone nuevos valores de parámetros y se vuelve a resolver el balance de materia. Este ciclo se repite tantas veces hasta que se logre el mínimo de la siguiente función objetivo:

$$F_{\text{objetivo}} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{C_{A,\text{Experimental}}^i - C_{A,\text{Teórica}}^i}{C_{A,\text{Experimental}}^i} \times 100 \right)^2 \quad (\text{V.47})$$

siendo N el número total de datos experimentales que se quieren ajustar.

Para calcular los intervalos de confianza del 95% de los parámetros cinéticos estimados se adaptó una subrutina de Matlab (NLPARCI) a la subrutina de optimización de Fortran.

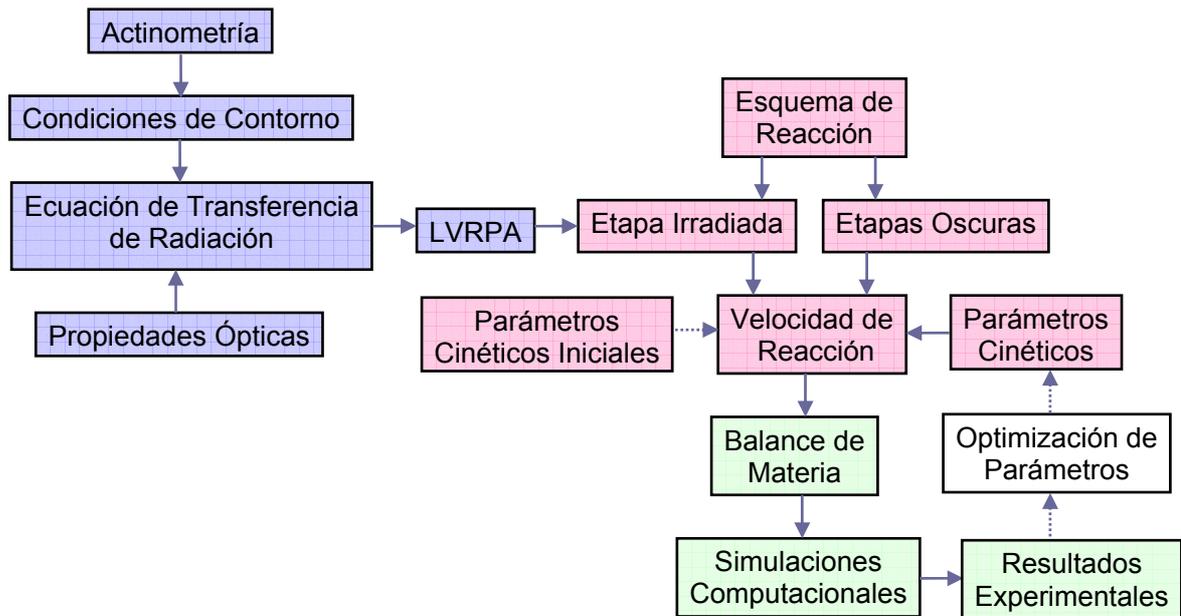


Figura V.1: Esquema del algoritmo utilizado para la estimación de parámetros.

V.7. Resultados

V.7.1. Perfiles de radiación

En la Figura V.2 se muestran los perfiles de LVRPA en el reactor para diferentes concentraciones de catalizador, que fueron empleadas en diferentes corridas experimentales, y con el 100% de la radiación incidente (Tabla IV.7). Estos perfiles de la LVRPA fueron obtenidos con las propiedades ópticas del catalizador a pH ácido. Se puede observar que la atenuación de radiación es significativamente menor al comparar

estos perfiles con los de la Figura II.6 obtenidos a pH natural. Esto concuerda con los coeficientes de extinción menores a pH ácido (Tabla V.2) que a pH neutro (Tabla II.3).

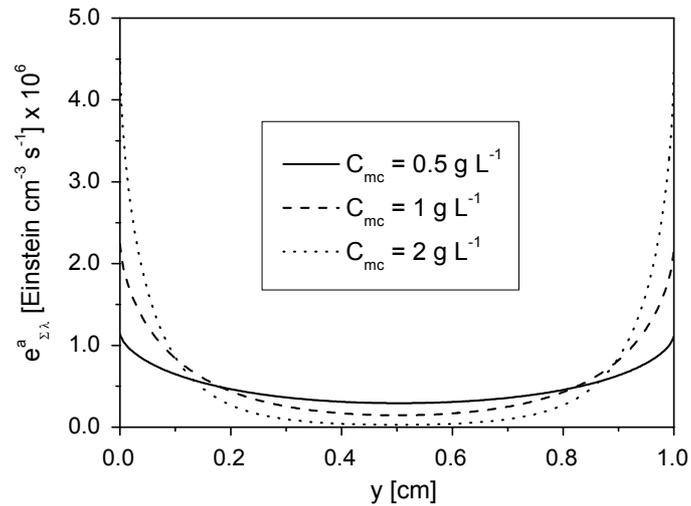


Figura V.2: Velocidad volumétrica local de absorción de fotones en función de la dimensión característica de propagación de la radiación dentro del espacio de reacción.

V.7.2. Verificación de ausencia de adsorción de DCA

Preliminarmente a la realización de las corridas fotocatalíticas, se verificó si el DCA se adsorbe en el sistema realizando una corrida a oscuras, es decir sin las lámparas UV encendidas. Como muestra la Tabla V.3 la concentración de DCA permanece invariante en el tiempo, con lo cual se puede descartar la existencia de adsorción del DCA en los materiales que conforman el dispositivo experimental.

Tabla V.3: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida a oscuras. $C_{mc} = 1 \text{ g L}^{-1}$. $C_A^0 = 1 \text{ mM}$.

t	$C_{A,Tk} / C_{A,Tk}^0$
min	
0	1.00
60	1.02
120	0.99

V.7.3. Experiencias fotocatalíticas realizadas

Se realizaron diferentes corridas experimentales en el laboratorio variando los principales parámetros que influyen en la reacción fotocatalítica, como se muestra en la Tabla V.4. Estos parámetros son: concentración másica de catalizador, concentración inicial de contaminante y nivel de irradiación incidente. En todas estas experiencias donde se propuso trabajar en ausencia de limitaciones difusivas en el seno del fluido del reactor se utilizó el máximo caudal de operación del sistema experimental. De esta manera se logran buenas condiciones de mezclado en el reactor y, de acuerdo a la elección de las condiciones de operación expuestas en el Capítulo II, es posible determinar una cinética de la degradación del ácido dicloroacético bajo condiciones de mezcla perfecta. Es decir, libre de limitaciones de transferencia de materia debidas a la existencia de fuertes gradientes de concentración en el espacio de reacción.

En el Apéndice K se muestran los resultados obtenidos de concentración de DCA, determinada con cromatografía de intercambio iónico, en función del tiempo para todas las corridas realizadas en ausencia de control difusivo. También se presentan los

resultados de la concentración de DCA equivalente a la medición de cloruro y carbono orgánico total (TOC).

Tabla V.4: Experiencias realizadas variando diferentes parámetros del sistema.

Experiencia	C_{mc} g/L	C_A^0 mM	Nivel de irradiación %
1	0.1	1	100
2	0.1	1	45
3	0.1	0.5	100
4	0.25	1	100
5	0.25	1	45
6	0.25	1	20
7	0.25	0.5	100
8	0.5	1	100
9	0.5	1	45
10	0.5	1	20
11	0.5	0.5	100
12	1	1	45
13	1	1	20
14	2	1	20

V.7.4. Estimación de parámetros

La ecuación cinética utilizada para optimización de parámetros es la Ec. (V.36), donde se considera una velocidad de adsorción del oxígeno y del DCA lineal. Previamente se demostró la validez de esta hipótesis (velocidad de adsorción lineal) utilizando la Ec. (V.35) para la estimación de parámetros. En esta estimación se obtuvo un valor para K_1 mucho menor a la unidad.

Además se consideró como hipótesis que el factor de efectividad permanece constante para las condiciones de operación del reactor empleadas, pero no se supone que es igual a la unidad. Como se observó en el Capítulo III, debido al aporte del factor de efectividad de atenuación de radiación en el aglomerado catalítico, el factor de efectividad global se aleja significativamente de la unidad. Esta hipótesis se validará en la siguiente sección, donde se calculará el factor de efectividad policromático con los parámetros cinéticos optimizados para las condiciones más extremas de operación del sistema.

En resumen, la ecuación diferencial ordinaria utilizada para la estimación de parámetros, que surge de las Ecs. (V.45) y (V.36), es:

$$\frac{dC_{A,Tk}(t)}{dt} = \frac{V_R}{V_T} C_{mc} S_g \eta_0 \alpha_1 C_{A,Tk}(t) \left\langle \left[1 - \sqrt{1 + \frac{2\alpha_2 \int_{\lambda=275}^{\lambda=390} e_{\lambda}^a [(y), C_{mc}] d\lambda}{C_{mc} S_g C_{A,Tk}(t)}}} \right] \right\rangle_{A_{S,R}} \quad (V.48)$$

Con la condición inicial:

$$C_{A,Tk}(t = 0) = C_A^0 \quad (V.49)$$

Los parámetros cinéticos estimados con la rutina Fortran IMSL y sus correspondientes intervalos de confianza del 95 % son:

$$\eta_0 \alpha_1 = \eta_0 \frac{k_2 k_9 C_{\text{sitosO}_2T} K_4 C_{\text{O}_2} C_{\text{sitosDCA}^{-T}} K_1}{k_8} = (12.60 \pm 0.15) \times 10^{-7} \text{ cm s}^{-1} \quad (\text{V.50})$$

$$\alpha_2 = \frac{\bar{\Phi}_\lambda k_8}{k_2 k_9 C_{\text{sitosO}_2T} K_4 C_{\text{O}_2} C_{\text{sitosDCA}^{-T}} K_1} = (1.64 \pm 0.35) \times 10^5 \text{ mol s Einstein}^{-1} \text{ cm}^{-1} \quad (\text{V.51})$$

donde el parámetro α_1 y el factor de efectividad η_0 fueron determinados conjuntamente, bajo la hipótesis de que η_0 es constante.

Como se alimenta continuamente oxígeno puro a la suspensión, se puede considerar que la concentración de oxígeno es igual a la concentración de saturación en agua a 20°C:

$$C_{\text{O}_2} = 1.125 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3} \quad (\text{V.52})$$

Entonces:

$$\alpha_1^* = \eta_0 \frac{\alpha_1}{C_{\text{O}_2}} = \eta_0 \frac{k_2 k_9 C_{\text{sitosDCA}^{-T}} C_{\text{sitosO}_2T} K_1 K_4}{k_8} = 1.120 \pm 0.013 \text{ cm}^4 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{V.53})$$

$$\alpha_2^* = \alpha_2 C_{\text{O}_2} = \frac{\bar{\Phi}_\lambda k_8}{k_2 k_9 C_{\text{sitosDCA}^{-T}} C_{\text{sitosO}_2T} K_1 K_4} = 0.184 \pm 0.039 \text{ mol}^2 \text{ s Einstein}^{-1} \text{ cm}^{-4} \quad (\text{V.54})$$

De este modo se recuperan las constantes cinéticas obtenidas en el Capítulo II y III a partir de los datos originales de Zalazar (2003), aunque sus valores numéricos son diferentes por las razones expuestas previamente en la introducción al enumerar las diferencias que existen entre este trabajo y el de Zalazar et al. (2005a).

V.7.5. Factor de efectividad global

En esta sección se realizará la validación de la hipótesis adoptada previamente al considerar un factor de efectividad global constante para todas las corridas realizadas. Para ello se calculará del factor de efectividad según la Ec. (III.8) para todas las longitudes de onda empleadas considerando la Ec. (III.40). La distribución espectral de las propiedades ópticas del dióxido de titanio sólido se muestra en la Tabla V.5 (Asanuma, 2004; Imoberdorf, 2006). En la Tabla V.6 se muestran los resultados del factor de efectividad tomando condiciones extremas de: (i) concentración másica de catalizador (0.1 y 2 g L⁻¹), (ii) nivel de irradiación (sobre la pared y en el centro del reactor) y (iii) concentración de contaminante (al tiempo de reacción inicial y final, $t = 0$ y $t = t_F$).

Una de las dependencias del factor de efectividad es respecto del tamaño de partícula o aglomerado catalítico. El diámetro del aglomerado fue determinado con microscopía óptica de muestras de diferentes concentraciones másicas de dióxido de titanio y al pH de trabajo (pH = 3) (véase diámetro medio del aglomerado en Tabla V.6). Las micrografías tomadas de las suspensiones y las estadísticas de la distribución de tamaño pueden encontrarse en el Apéndice L. Además en este apéndice se muestran otras micrografías tomadas a suspensiones con un pH mayor a 3. Puede observarse claramente el efecto que tiene el pH sobre el tamaño de los aglomerados (Martín et al.; 1993), favoreciéndose su formación a pHs más bajos.

Con los factores de efectividad calculados en la Tabla V.6 se puede obtener un factor de efectividad medio con su respectiva desviación estándar:

$$\eta_0 = 0.324 \pm 0.014 \quad (\text{V.55})$$

Observando la desviación estándar, que no supera el 5% del valor medio, se puede considerar que el factor de efectividad permanece constante para las condiciones experimentales adoptadas.

Con este valor del factor de efectividad y los parámetros cinéticos optimizados en la sección V.7.4. es posible calcular el rendimiento cuántico primario, promediado en longitudes de onda, de la reacción fotocatalítica. De las Ecs. (V.50), (V.51) y (V.55), resulta:

$$\bar{\Phi}_\lambda = \alpha_1 \alpha_2 = 0.637 \pm 0.171 \text{ mole Einstein}^{-1} \quad (\text{V.56})$$

Este valor de rendimiento cuántico está comprendido entre 0 y 1, lo que contribuye a dar sentido físico a los parámetros optimizados.

Tabla V.5: Distribución espectral de las propiedades ópticas del catalizador sólido.

Longitud de onda	$T_{\text{TiO}_2, \lambda} \times 100$ (*)	$\kappa_p = \frac{\ln(T_{\text{TiO}_2, \lambda})}{l} \times 10^{-5}$	ω_p
nm	%	cm^{-1}	
305	39.7	1.54	0
310	40.5	1.51	0
324	62.9	0.77	0.48
359	78.4	0.41	0.73
370	78.9	0.40	0.73
385	79.0	0.39	0.74

(*) Medición de transmitancia realizada por Imoberdorf (2006) a un depósito de dióxido de titanio de espesor $l = 6 \times 10^{-6}$ cm.

Tabla V.6: Factor de efectividad para condiciones extremas de operación del sistema.

C_{mc}	d_p	C_A^0	y	η_0
g/L	μm	mM	cm	
0.1	2.5	1	0	0.317
0.1	2.5	1	0.5	0.321
0.1	2.5	0.01	0	0.316
0.1	2.5	0.01	0.5	0.320
2	2.5	1	0	0.317
2	2.5	1	0.5	0.330
2	2.5	0.01	0	0.317
2	2.5	0.01	0.5	0.358

Cabe destacar en este punto que el estudio experimental para comprobar la validez del factor de efectividad, propuesto en este trabajo para reacciones fotocatalíticas, no es sencillo en un sistema de lecho suspendido de dióxido de titanio en polvo puro. Según lo mostrado en la Tabla V.6, para un valor de diámetro de partícula, la influencia del resto de los parámetros es prácticamente despreciable y su observación experimental sería engorrosa. Sin embargo, una variable de gran impacto sobre el factor de efectividad es el tamaño del aglomerado. Consecuentemente, podría pensarse en una serie de experimentos variando el diámetro del catalizador y observando experimentalmente su influencia en el factor de efectividad propuesto en esta tesis. No obstante, las propiedades ópticas del catalizador tienen una fuerte dependencia con el tamaño de partícula en suspensión, con lo cual se debería realizar una ardua tarea de medición de estas propiedades para cada diámetro ensayado. Además se debería adoptar

una metodología para realizar la clasificación de tamaños de partículas de dióxido de titanio para realizar este estudio experimental. Notar también que el pH de la suspensión influye en el grado de aglomeración de las partículas de dióxido de titanio (Apéndice L), lo cual modifica el diámetro efectivo del catalizador cuando se encuentra en suspensión. Una manera más sencilla de abordar este problema sería diseñar un experimento en un sistema inmovilizado, donde se tiene un mayor control del espesor del dióxido de titanio soportado (Dijkstra et al., 2002). Estas experiencias serán desarrolladas en un futuro estudio.

V.7.6. Resultados experimentales versus modelo

Con los parámetros cinéticos previamente determinados se resolvió el balance de materia en el sistema para cada una de las condiciones de operación con las que se realizaron las corridas experimentales. Luego se compararon los datos de concentración de DCA en función del tiempo arrojados por el modelo y los obtenidos en las experiencias. La correlación de los datos experimentales y el modelo es muy buena, obteniéndose una raíz cuadrada del error medio cuadrático relativo porcentual total igual a 6.07 %, definido como:

$$\text{Error} [\%] = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \left(\frac{C_{A,\text{Experimental}}^i - C_{A,\text{Teórica}}^i}{C_{A,\text{Experimental}}^i} \times 100 \right)^2}{N}} \quad (\text{V.57})$$

En la Tabla V.7 se muestra este error para cada una de las corridas experimentales, lográndose un error inferior al 15 % en todos los casos. Además se reportan las

conversiones totales ($t_F = 180$ min) predicha por el modelo y las obtenidas experimentalmente en cada corrida.

Tabla V.7: Conversiones y errores obtenidos para cada corrida experimental.

Experiencia	C_{mc}	C_A^0	Nivel de irradiación	Conversión experimental	Conversión modelo	Error
	g/L	mM	%	%	%	%
1	0.1	1	100	38.04	34.06	4.37
2	0.1	1	45	26.81	29.16	2.06
3	0.1	0.5	100	45.46	49.83	4.78
4	0.25	1	100	50.44	58.27	8.79
5	0.25	1	45	55.83	49.74	7.18
6	0.25	1	20	34.57	31.47	2.78
7	0.25	0.5	100	70.75	75.01	6.43
8	0.5	1	100	77.48	79.80	3.96
9	0.5	1	45	68.31	70.39	4.25
10	0.5	1	20	43.07	44.84	3.17
11	0.5	0.5	100	92.86	94.44	14.23
12	1	1	45	85.19	86.53	6.18
13	1	1	20	57.88	58.10	1.07
14	2	1	20	65.87	67.74	2.59

Las Figuras V.3 a la V.16 muestran el modelo de mezcla perfecta (que fue utilizado para la estimación de parámetros) y los datos experimentales de concentración de DCA en el tanque, determinada por cromatografía de intercambio iónico, para cada corrida

experimental realizada. En todas ellas se observa un muy buen ajuste de los datos experimentales por el modelo matemático.

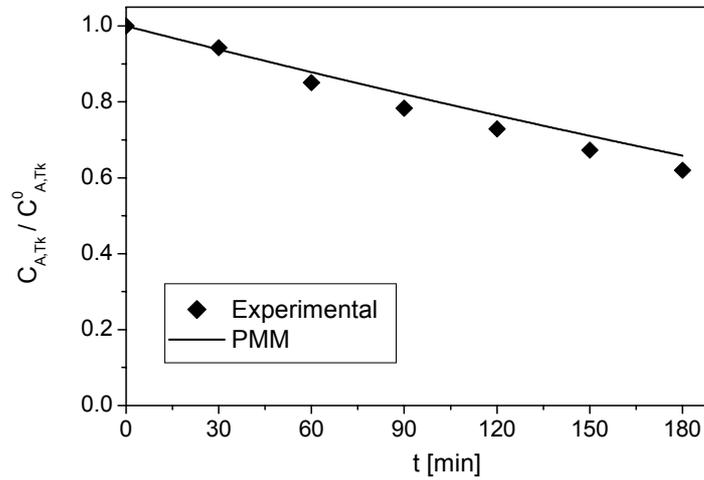


Figura V.3: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 1. $C_{mc} = 0.1 \text{ g L}^{-1}$. $C_A^0 = 1 \text{ mM}$. Nivel de irradiación 100 %.

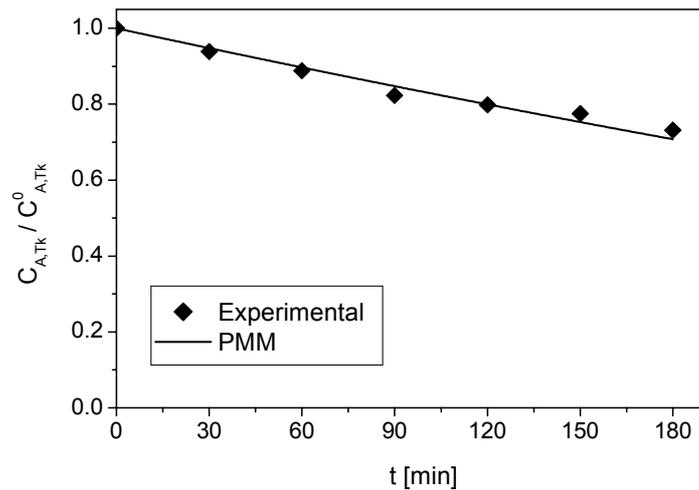


Figura V.4: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 2. $C_{mc} = 0.1 \text{ g L}^{-1}$. $C_A^0 = 1 \text{ mM}$. Nivel de irradiación 45 %.

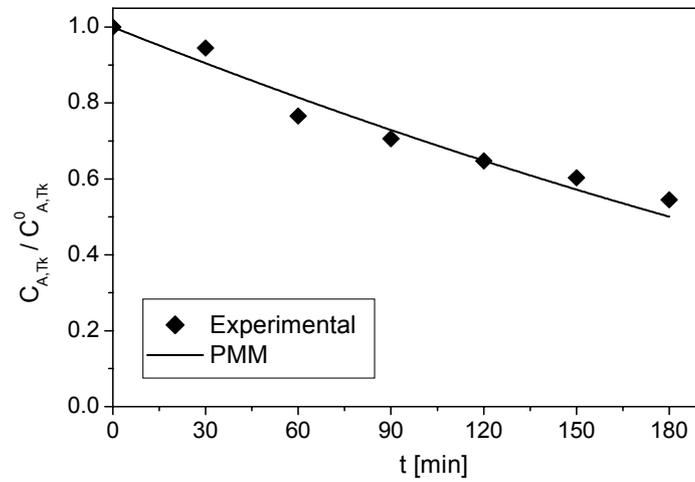


Figura V.5: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 3. $C_{mc} = 0.1 \text{ g L}^{-1}$. $C_A^0 = 0.5 \text{ mM}$. Nivel de irradiación 100 %.

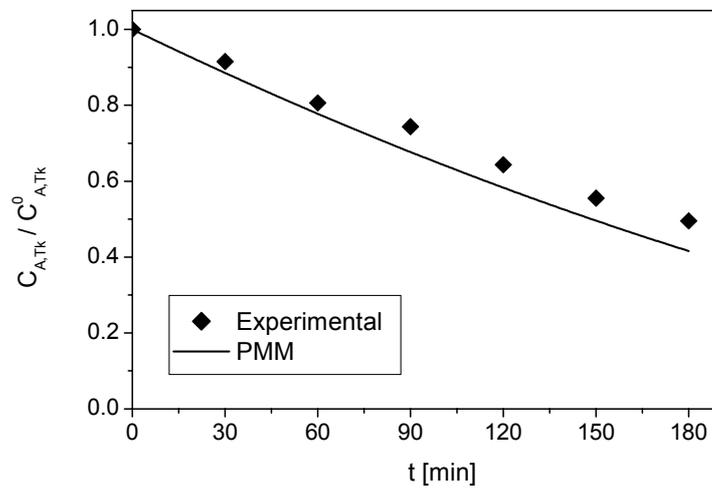


Figura V.6: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 4. $C_{mc} = 0.25 \text{ g L}^{-1}$. $C_A^0 = 1 \text{ mM}$. Nivel de irradiación 100 %.

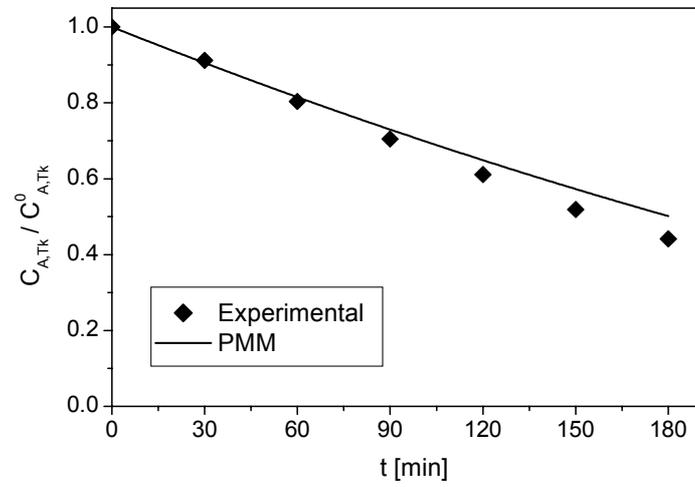


Figura V.7: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 5. $C_{mc} = 0.25$ $g L^{-1}$. $C_A^0 = 1$ mM. Nivel de irradiación 45 %.

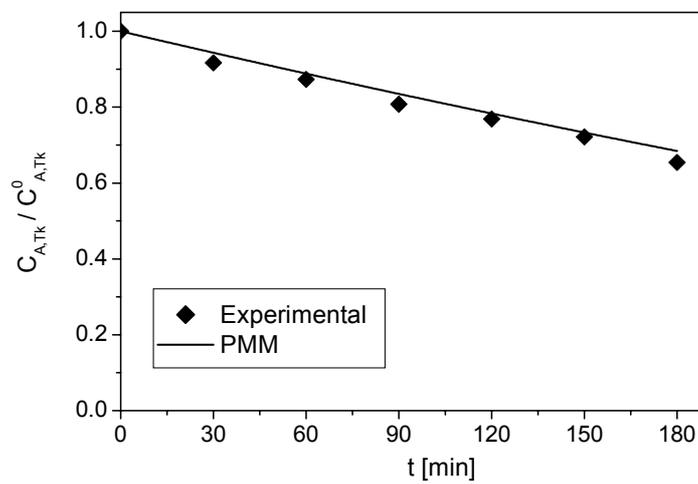


Figura V.8: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 6. $C_{mc} = 0.25$ $g L^{-1}$. $C_A^0 = 1$ mM. Nivel de irradiación 20 %.

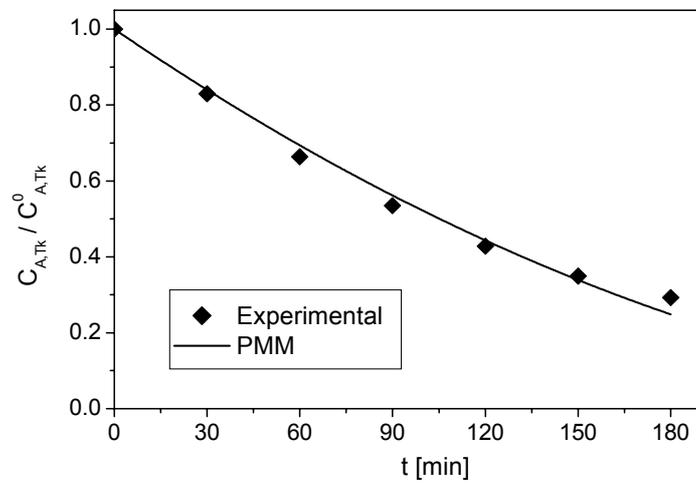


Figura V.9: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 7. $C_{mc} = 0.25$ $g L^{-1}$. $C_A^0 = 0.5$ mM. Nivel de irradiación 100 %.

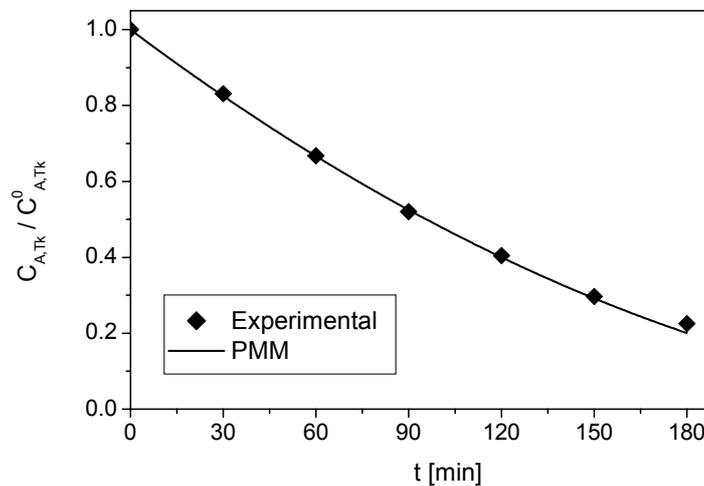


Figura V.10: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 8. $C_{mc} = 0.5$ $g L^{-1}$. $C_A^0 = 1$ mM. Nivel de irradiación 100 %.

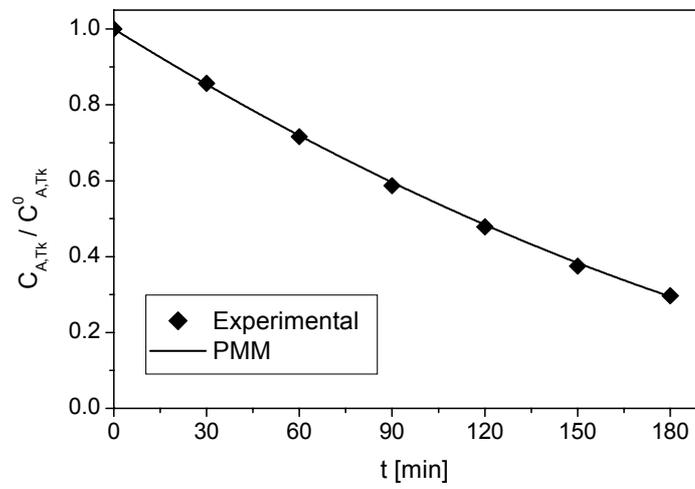


Figura V.11: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 9. $C_{mc} = 0.5$ g L⁻¹. $C_A^0 = 1$ mM. Nivel de irradiación 45 %.

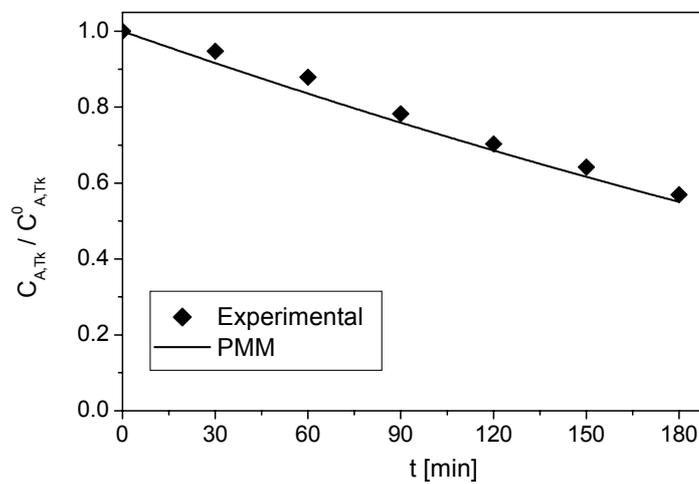


Figura V.12: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 10. $C_{mc} = 0.5$ g L⁻¹. $C_A^0 = 1$ mM. Nivel de irradiación 20 %.

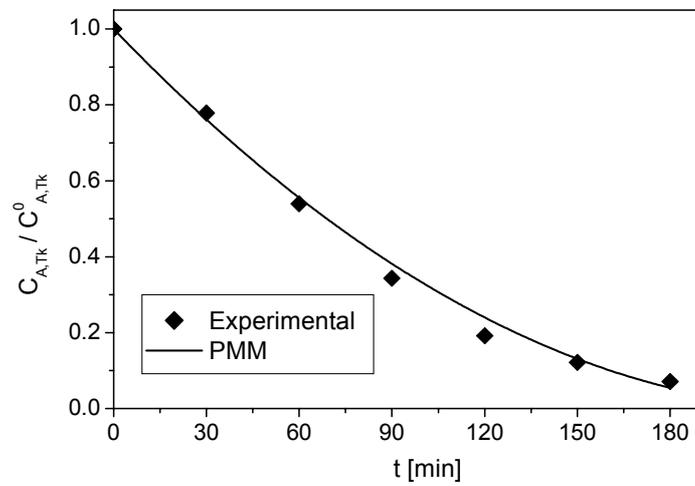


Figura V.13: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 11. $C_{mc} = 0.5 \text{ g L}^{-1}$. $C_A^0 = 0.5 \text{ mM}$. Nivel de irradiación 100 %.

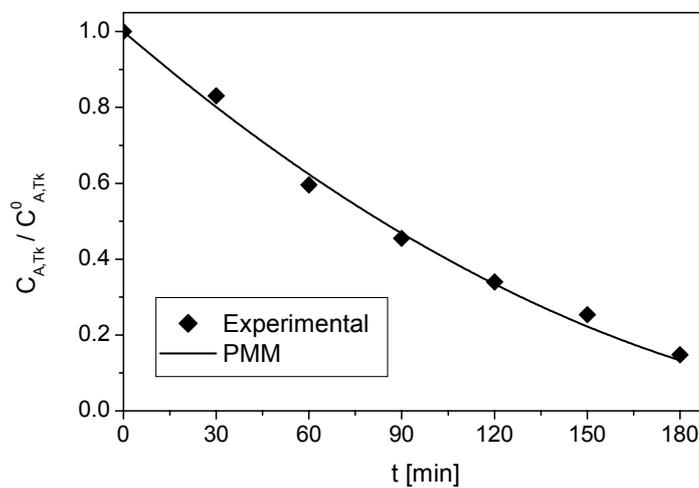


Figura V.14: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 12. $C_{mc} = 1.0 \text{ g L}^{-1}$. $C_A^0 = 1 \text{ mM}$. Nivel de irradiación 45 %.

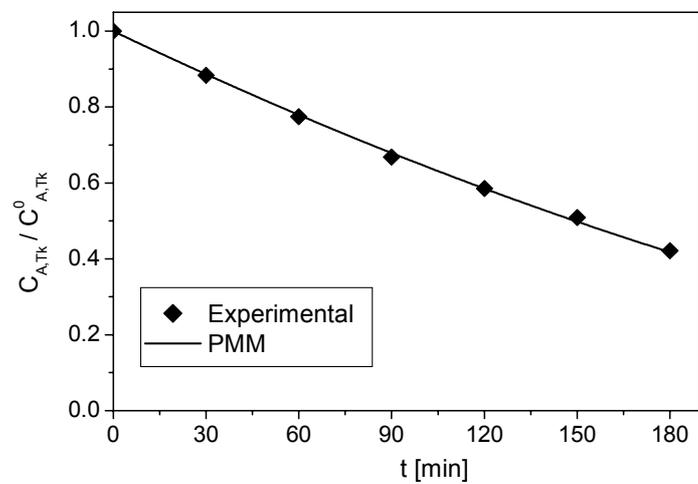


Figura V.15: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 13. $C_{mc} = 1.0$ $g L^{-1}$. $C_A^0 = 1$ mM. Nivel de irradiación 20 %.

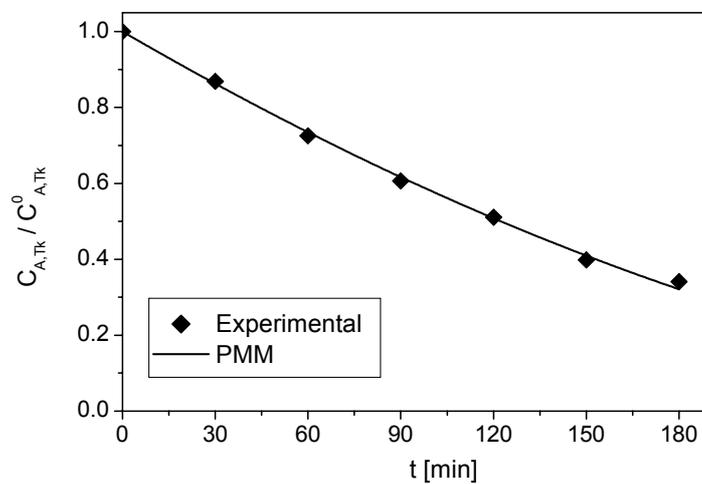


Figura V.16: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 14. $C_{mc} = 2.0$ $g L^{-1}$. $C_A^0 = 1$ mM. Nivel de irradiación 20 %.

Otra manera de demostrar que la estimación de parámetros es buena y validar el modelo cinético propuesto es graficando los valores de concentración de DCA en el tanque, predichos por el modelo de mezcla perfecta con los parámetros estimados, versus la concentración de DCA experimental. La regresión de estos valores debería dar una recta con una pendiente lo más próxima a 1 y una ordenada al origen igual a 0 para que el ajuste del modelo sea bueno. Estos resultados se muestran en la Figura V.17 y en la Tabla V.8.

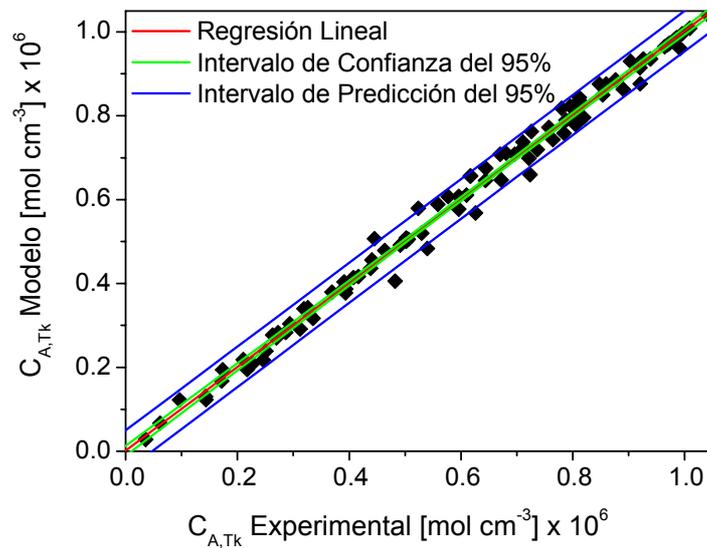


Figura V.17: Concentración de DCA predicha con el modelo y los parámetros cinéticos estimados versus concentración de DCA experimental. Regresión lineal con sus respectivos intervalos de confianza y de predicción.

Tabla V.8: Resultados de la regresión lineal realizada a la concentración de DCA del modelo versus la experimental.

Parámetro	Valor	Error	Intervalo de confianza	
			Límite inferior	Límite superior
Pendiente	1.00116	0.00893	0.98344	1.01888
Ordenada al origen	0.00091	0.00594	-0.01088	0.0127
R ²	0.99243			
N(*)	98			

(*) número de datos ajustados

V.7.7. Efecto de la concentración de catalizador

En esta sección se realizarán comparaciones entre las corridas experimentales y las predicciones del modelo, con los parámetros cinéticos estimados, que se realizaron con el mismo nivel de irradiación y concentración inicial de DCA. Se observará el efecto que tiene la concentración de catalizador sobre la conversión del sistema cuando éste opera con condiciones de perfecto mezclado, y no existen limitaciones difusivas en el seno del fluido del reactor.

Las Figuras V.18 a la V.21 muestran estos resultados para diferentes niveles de irradiación y concentración inicial de DCA. Puede observarse que la conversión, tanto experimental como la del modelo, aumenta con la concentración de catalizador. Este comportamiento concuerda con el esperado para un modelo de mezcla perfecta, bajo las condiciones de operación elegidas para la optimización de parámetros. Como se advirtió en el Capítulo II, el modelo de mezcla perfecta siempre predice un aumento de

conversión del fotorreactor con el aumento de concentración de catalizador (Figuras II.11 (a) y II.12).

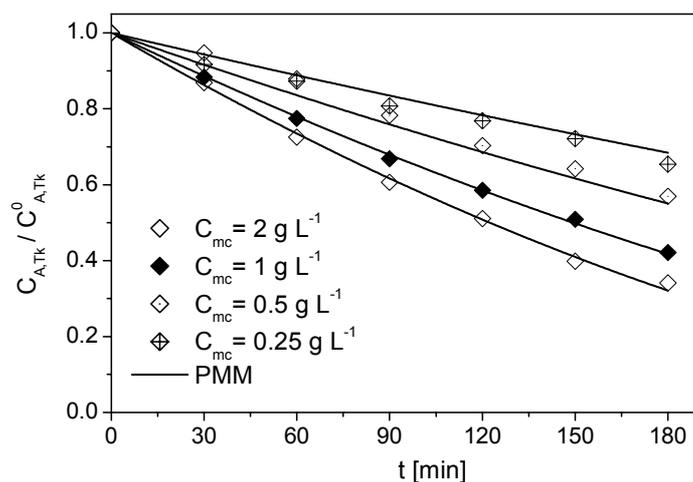


Figura V.18 Evolución de la concentración de DCA en el tanque para diferentes concentraciones de catalizador. $C_A^0 = 1 \text{ mM}$. Nivel de irradiación 20 %.

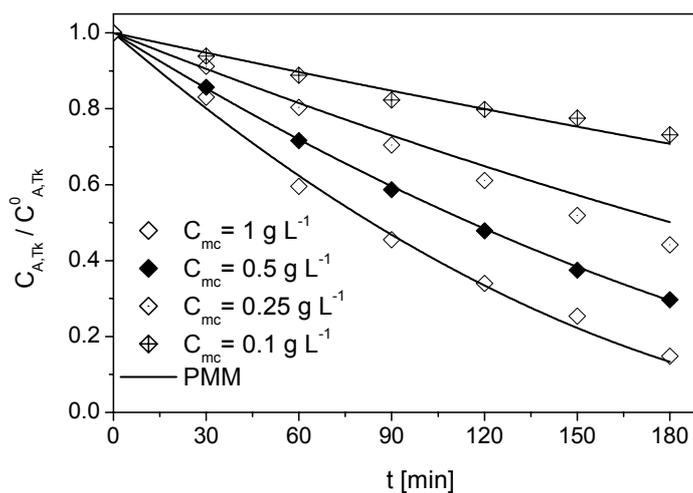


Figura V.19: Evolución de la concentración de DCA en el tanque para diferentes concentraciones de catalizador. $C_A^0 = 1 \text{ mM}$. Nivel de irradiación 45 %.

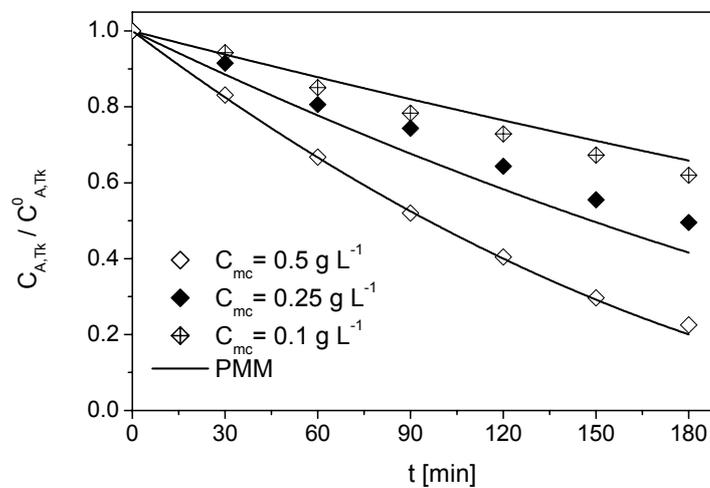


Figura V.20: Evolución de la concentración de DCA en el tanque para diferentes concentraciones de catalizador. $C_A^0 = 1 \text{ mM}$. Nivel de irradiación 100 %.

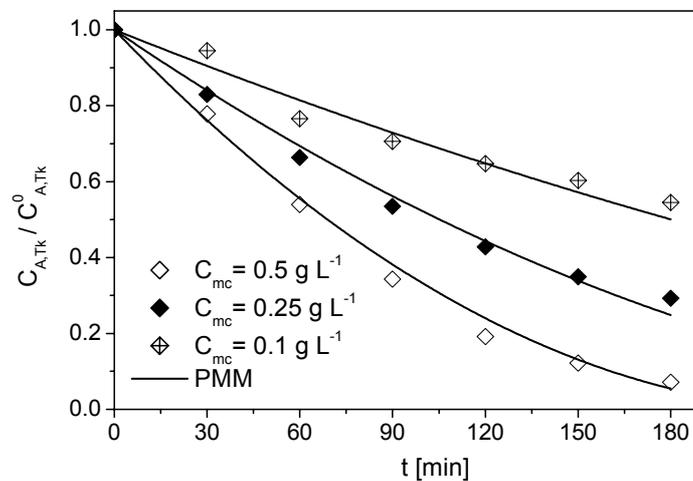


Figura V.21: Evolución de la concentración de DCA en el tanque para diferentes concentraciones de catalizador. $C_A^0 = 0.5 \text{ mM}$. Nivel de irradiación 100 %.

V.7.8. Efecto de la concentración inicial de DCA

Las Figuras V.22 a la V.24 comparan corridas fotocatalíticas realizadas con diferentes concentraciones iniciales de DCA para diferentes concentraciones máxicas de catalizador y un 100% de nivel de irradiación. Como es de esperar, cuando se disminuye la concentración inicial de contaminante aumenta la conversión final del sistema. Sin embargo, se puede observar de las curvas de evolución de concentración que, cuando disminuye la concentración de DCA, disminuye también la pendiente de esa curva, tal como lo predice la expresión de velocidad heterogénea (Ec. (V.36)).

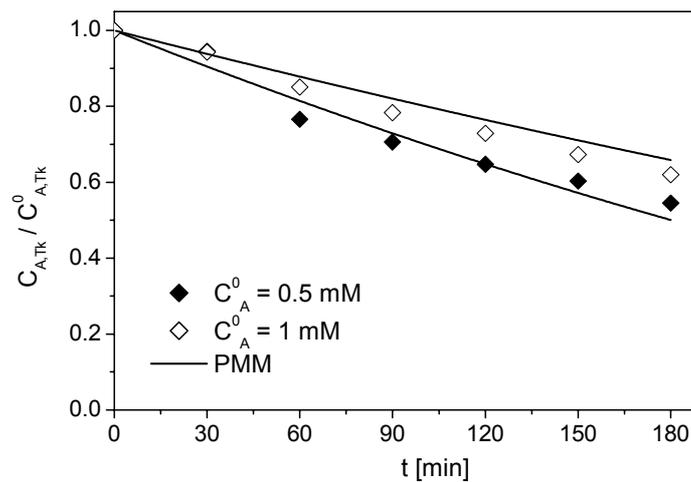


Figura V.22: Evolución de la concentración de DCA en el tanque para diferentes concentraciones iniciales de DCA. $C_{mc} = 0.1 \text{ g L}^{-1}$. Nivel de irradiación 100 %.

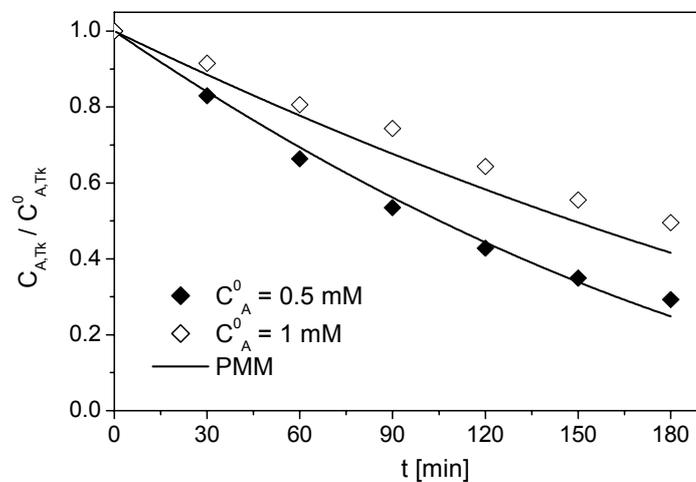


Figura V.23: Evolución de la concentración de DCA en el tanque para diferentes concentraciones iniciales de DCA. $C_{mc} = 0.25$ g L⁻¹. Nivel de irradiación 100 %.

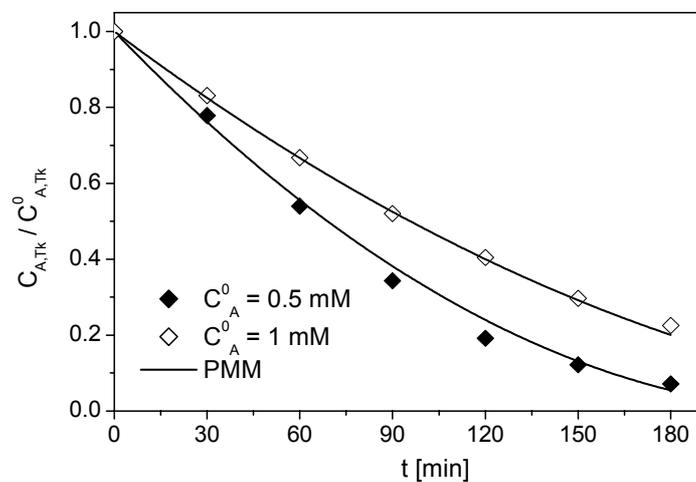


Figura V.24: Evolución de la concentración de DCA en el tanque para diferentes concentraciones iniciales de DCA. $C_{mc} = 0.5$ g L⁻¹. Nivel de irradiación 100 %.

V.7.9. Efecto del nivel de irradiación

Los resultados de esta sección permiten verificar que cuando se disminuye el nivel de irradiación, dada una concentración de catalizador y de contaminante inicial, disminuye la conversión final del sistema (Figuras V.25 a la V.28). Además, puede observarse, que la dependencia global de la velocidad de reacción se aproxima más a la raíz cuadrada de la LVRPA, o bien a una dependencia mixta, que a una dependencia lineal. Esta conclusión surge de la observación de la conversión final de cada corrida. Notar, por ejemplo, que si el nivel de irradiación se reduce al 45 % del valor máximo y el resto de los parámetros permanecen fijos (C_{mc} y C_A^0), la conversión final no disminuye en la misma proporción, sino que es significativamente mayor, indicando que la dependencia no es lineal con la LVRPA. Esto se debe a los altos valores de radiación incidente en el reactor por la utilización de lámparas de alta potencia.

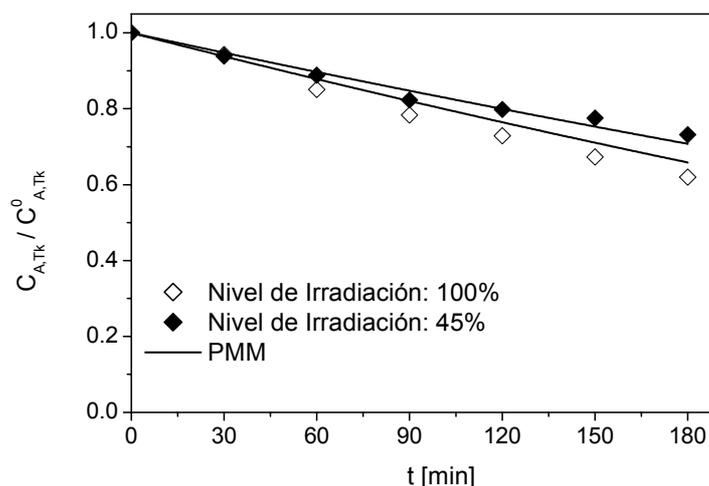


Figura V.25: Evolución de la concentración de DCA en el tanque para diferentes niveles de irradiación. $C_{mc} = 0.1 \text{ g L}^{-1}$. $C_A^0 = 1 \text{ mM}$.

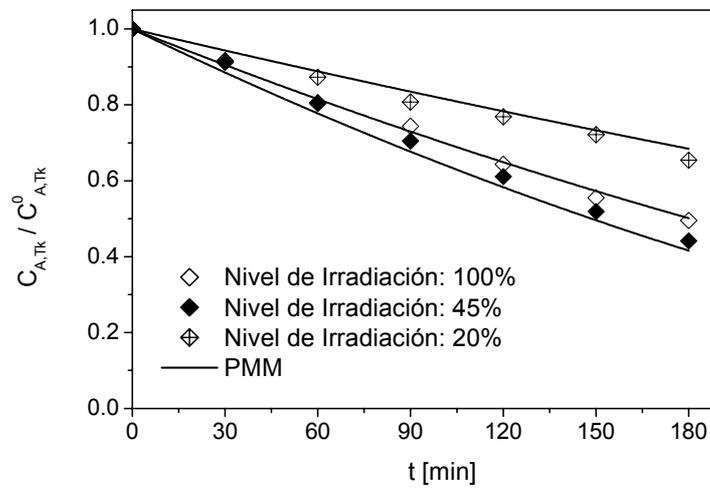


Figura V.26: Evolución de la concentración de DCA en el tanque para diferentes niveles de irradiación. $C_{mc} = 0.25 \text{ g L}^{-1}$. $C_A^0 = 1 \text{ mM}$.

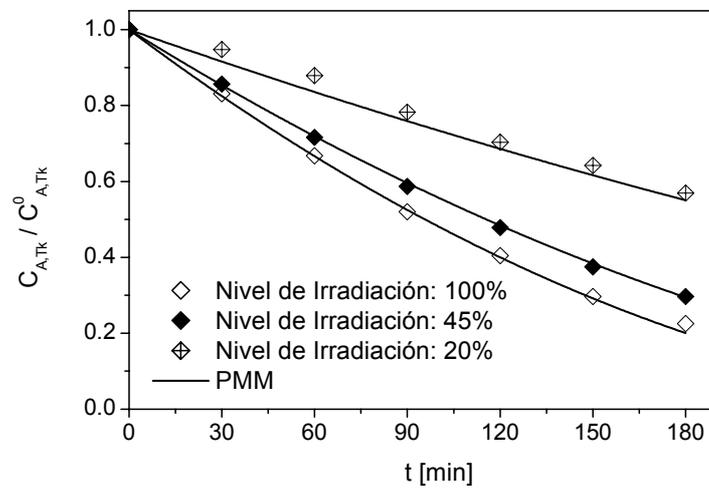


Figura V.27: Evolución de la concentración de DCA en el tanque para diferentes niveles de irradiación. $C_{mc} = 0.5 \text{ g L}^{-1}$. $C_A^0 = 1 \text{ mM}$.

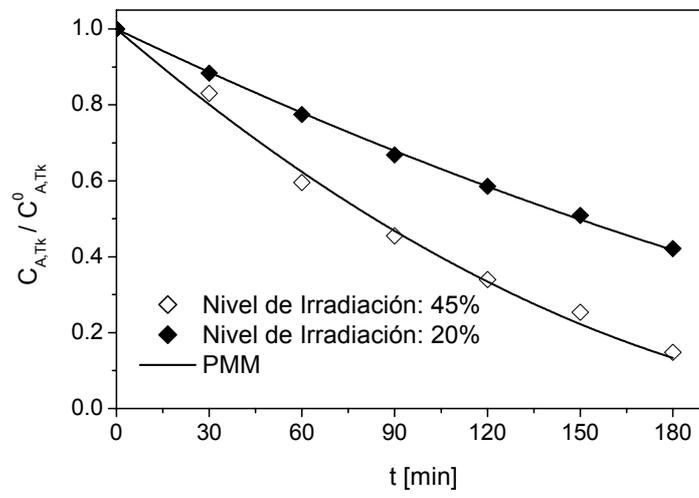


Figura V.28: Evolución de la concentración de DCA en el tanque para diferentes niveles de irradiación. $C_{mc} = 1 \text{ g L}^{-1}$. $C_A^0 = 1 \text{ mM}$.

CAPÍTULO VI

VALIDACIÓN EXPERIMENTAL DEL MODELO PREDICTIVO DE LAS LIMITACIONES DE TRANSFERENCIA DE MATERIA EN EL FOTORREACTOR

En este capítulo se realiza la validación experimental del modelo matemático presentado en el Capítulo II, que predice la aparición de limitaciones de transferencia de materia bajo ciertas condiciones de operación del reactor que favorecen la aparición de gradientes de concentración de contaminante en el espacio de reacción. Para la solución del balance de materia bidimensional transiente (TM) se utiliza la expresión cinética de degradación del DCA determinada en el Capítulo V bajo condiciones de mezcla perfecta en el fotorreactor. Se demuestra que para condiciones de un mezclado deficiente (baja velocidad de recirculación) los datos experimentales obtenidos son ajustados mejor por el modelo bidimensional transiente (TM) que por el modelo de mezcla perfecta (PMM), normalmente utilizado para describir matemáticamente a los fotorreactores de lecho suspendido. Además se presentan otras simulaciones, realizadas con la cinética determinada bajo condiciones de mezcla perfecta, para hipotéticos reactores con diferentes espesores pero con el mismo volumen de reacción o con la misma área de entrada de radiación que el reactor donde se realizaron las experiencias de laboratorio. Se comparan la conversión y el efecto de la transferencia de materia sobre el comportamiento de reactores de diferentes espesores.

VI.1. Introducción

En este capítulo se realizará la validación experimental del modelo matemático presentado en el Capítulo II, que predice la aparición de limitaciones de transferencia de materia bajo ciertas condiciones de operación del reactor que favorecen la aparición de gradientes de concentración de contaminante en el espacio de reacción.

Para ello se realizaron corridas experimentales con baja velocidad de recirculación para lograr deficientes condiciones de mezclado en el reactor, y además se incrementó la concentración de catalizador. El efecto de la concentración de catalizador se discutió en el Capítulo II. Por un lado, al aumentar la concentración de catalizador se incrementa el número de sitios activos de la reacción, incrementando la velocidad de reacción y consecuentemente provocando posibles limitaciones difusivas. Por otro lado, al aumentar la concentración de catalizador se incrementa la atenuación de radiación, provocando fuertes gradientes de radiación en el reactor que pueden inducir gradientes de concentración de contaminante.

En todas las corridas se utilizó el 100 % del nivel de irradiación, para provocar un aumento en la velocidad de reacción e inducir la aparición de limitaciones de transferencia de materia. Solamente se realizó una corrida con el 20% de irradiación, pero utilizando una concentración de dióxido de titanio alta y un bajo caudal, para observar el efecto que tiene la radiación en la aparición de fenómenos difusivos en fotorreactores.

Para estudiar el efecto amortiguador que tiene el volumen del tanque de almacenamiento, se realizó una corrida adicional con un volumen total de suspensión inferior al normalmente utilizado.

Para las condiciones adoptadas en las experiencias de laboratorio se resolvió el balance de materia bidimensional transiente (TM), que utiliza la expresión cinética de degradación del DCA determinada en el Capítulo V bajo condiciones de mezcla perfecta en el fotorreactor. Se comparará el modelo TM con los datos experimentales obtenidos. Además, se presentarán resultados del modelo de mezcla perfecta (PMM) para observar a partir de qué condiciones de operación deja de ser válido este modelo para el balance de materia en un fotorreactor de lecho suspendido.

Con las simulaciones de los modelos TM y PMM se validará que los parámetros cinéticos determinados en el Capítulo V no estén encubiertos por limitaciones de transferencia de materia en el seno del fluido. Para ello se deberán obtener diferencias mínimas entre los dos modelos para las condiciones más extremas, desde el punto de vista de la transferencia de materia, en que fue determinada la cinética.

También se presentarán otras simulaciones, realizadas con la cinética obtenida, para hipotéticos reactores con diferentes espesores pero con el mismo volumen de reacción o con la misma área de entrada de radiación que el reactor donde se realizaron las experiencias de laboratorio. Se compararán la conversión y el efecto de la transferencia de materia en reactores de diferentes espesores.

VI.2. Experimental

El dispositivo experimental donde se realizaron las experiencias bajo control difusivo es el mismo que se describió en el Capítulo IV, así como también el procedimiento para realizar las corridas experimentales y las determinaciones analíticas.

Sin embargo en esta tanda de experiencias se debió realizar una nueva determinación. Debido al bajo caudal de recirculación empleado, sumado al pH ácido de la solución de DCA ($\text{pH} = 3$) que favorece la formación de aglomerados, durante la operación del sistema se observó la acumulación de dióxido de titanio en determinadas zonas del dispositivo experimental, con una disminución de la carga de catalizador en la zona de reacción. Es por eso que se debió realizar una gravimetría para determinar la concentración de catalizador que circula por el reactor. Para ello se tomo una muestra de suspensión a la salida del reactor, se filtró y la torta de catalizador sólido obtenida se secó durante una hora en estufa a 105°C . En todos los casos la concentración másica determinada por gravimetría bajo estas condiciones de operación es inferior a la carga de catalizador que se introdujo originalmente al sistema.

VI.3. Modelos teóricos

En esta sección se realizará una revisión de los modelos teóricos desarrollados en capítulos previos que van a ser utilizados para predecir el comportamiento del fotorreactor bajo condiciones de mezclado deficientes y control difusivo.

Para el balance de cantidad de movimiento se aplicarán las Ecs. (II.1) y (II.2), las cuales son válidas para régimen laminar y un perfil de velocidad bien desarrollado. Estas dos últimas condiciones se cumplen en el sistema, ya que, el Re no supera el valor de 1700 trabajando al máximo caudal disponible del dispositivo experimental, y además, el flujo está completamente desarrollado para Re inferiores a 850 considerando la longitud de entrada diseñada en el Apéndice I. Para $\text{Re} > 850$ (solamente en dos corridas de esta segunda parte) se tomará la aproximación de flujo completamente

desarrollado, aunque se va a demostrar que en estas experiencias el modelo de mezcla perfecta ajusta bien los datos experimentales y no existen diferencias con el modelo bidimensional transiente.

Para el balance de materia tanto del reactor como del tanque, pueden ser aplicadas las Ecs. (II.8) a la (II.14), correspondientes al modelo bi-dimensional y transiente para el reactor y al modelo de mezcla perfecta para el tanque. Sin embargo, como se observó en el capítulo anterior, debe aplicarse el factor de efectividad global al balance de materia del fotorreactor, ya que las partículas de dióxido de titanio están aglomeradas en el pH de trabajo (pH = 3). Además, como se dijo previamente, el reactor trabaja bajo régimen laminar, entonces no es necesario aplicar un coeficiente de difusión turbulento y solamente debe aplicarse un coeficiente de difusión molecular pseudo binario. Por lo tanto, la Ec. (II.8) se transforma en:

$$\frac{\partial C_{A,R}(y,z,t)}{\partial t} + v_{z,S}(y) \frac{\partial C_{A,R}(y,z,t)}{\partial z} - \mathcal{D}_{A,mix} \frac{\partial^2 C_{A,R}(y,z,t)}{\partial y^2} = a_v \eta_0 R_{Het,A,R}(R_p, y, z, t) \quad (VI.1)$$

La ecuación de velocidad de reacción que se utiliza es la Ec. (V.36) con sus correspondientes parámetros estimados en el Capítulo V bajo régimen de mezcla perfecta en el reactor (Ecs. (V.50) y (V.51)). El parámetro α_1 y el factor de efectividad η_0 fueron determinados conjuntamente, ya que, para las condiciones de trabajo empleadas, se demostró que el factor de efectividad permanecía constante.

El balance de radiación en el espacio de reacción se realiza aplicando las Ecs. (II.18) a la (II.23), utilizando las propiedades ópticas a pH ácido (Tabla V.2) y el valor de radiación incidente determinado por actinometría en el Capítulo IV (Tabla IV.7).

Además, a modo de comparación con el modelo transiente (TM), se realizarán simulaciones empleando el modelo de mezcla perfecta (PMM) utilizado para predecir el comportamiento del fotorreactor en ausencia de limitaciones difusivas en el seno del fluido (Ecs. (V.45) y (V.46)).

VI.4. Resultados

VI.4.1. Experiencias fotocatalíticas realizadas bajo posible control difusivo

En la Tabla VI.1 se describen las corridas experimentales que se realizaron con condiciones de operación para las cuales se predijo control difusivo en el Capítulo II. Estas condiciones de operación son: concentración másica de catalizador y nivel de irradiación incidente elevados y bajo caudal de recirculación. En todas estas experiencias se utilizó la misma concentración inicial de DCA. Además, para evaluar el efecto conjunto de bajo caudal y bajo nivel de irradiación, se realizó la corrida 9 con un nivel de radiación incidente del 20%. Para estudiar el efecto amortiguador del tanque, se realizó una última experiencia (corrida 10) con un volumen total menor al resto de las corridas e igual a 2500 cm³.

En el Apéndice M se muestran las gráficas de concentración de DCA medido cromatográficamente en función del tiempo para todas las corridas realizadas en este capítulo, conjuntamente con la concentración de DCA equivalente a la medición de cloruro y carbono orgánico total (TOC).

Tabla VI.1: Experiencias realizadas variando diferentes parámetros del sistema.

Experiencia	C_{mc} (*)	Q	C_A^0	Nivel de irradiación
	g/L	$cm^3 s^{-1}$	mM	%
1	1.00	76	1	100
2	2.00	76	1	100
3	1.75	36	1	100
4	2.75	36	1	100
5	1.70	23	1	100
6	2.50	23	1	100
7	1.50	13	1	100
8	2.20	13	1	100
9	2.40	13	1	20
10(**)	2.50	13	1	100

(*) Concentración másica de catalizador determinada por gravimetría a la salida del fotorreactor

(**) $V_T = 2500 \text{ cm}^3$

VI.4.2. Resultados experimentales versus modelo bi-dimensional transiente y modelo de mezcla perfecta

Las Figuras VI.1 a la VI.10 muestran los resultados experimentales de concentración de contaminante en el tanque en función del tiempo y las simulaciones de los dos modelos: el modelo bidimensional transiente (TM) y el modelo de mezcla perfecta (PMM). En todos los casos se observa que el TM presenta un mejor acuerdo con los datos experimentales que el PMM, sobre todo en los casos de mayor concentración de

catalizador y bajo caudal de recirculación. Esto está avalado por la Tabla VI.2 donde se muestra la raíz cuadrada del error medio cuadrático relativo porcentual total (Ec. (V.57)) de los datos experimentales (correspondientes a concentraciones de contaminante mayores a 0.1 mM) respecto de cada modelo, para cada una de las corridas experimentales. Mientras que los errores para el TM permanecen aproximadamente invariantes en todas las corridas, en el caso de PMM a medida que empeoran las condiciones de operación, desde el punto de vista de la transferencia de materia (bajo caudal y elevadas concentraciones de catalizador), se produce un aumento del error entre los datos experimentales y este modelo. Para el máximo caudal empleado (corridas 1 y 2) prácticamente no existen diferencias entre estos dos modelos. Por el contrario, utilizando el caudal mínimo ($Q = 13 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) y altas concentraciones de TiO_2 ($C_{mc} = 2.2 - 2.5 \text{ g L}^{-1}$), se consigue la máxima diferencia entre los dos modelos (corridas 8 y 10), donde el sistema está claramente gobernado por limitaciones de transferencia de materia.

Considerando el total de las corridas realizadas, se obtiene una raíz cuadrada del error medio cuadrático relativo porcentual entre los datos experimentales y el TM igual al 8.62 %, mientras que para el PMM se obtiene un error mayor, igual al 21.89 %.

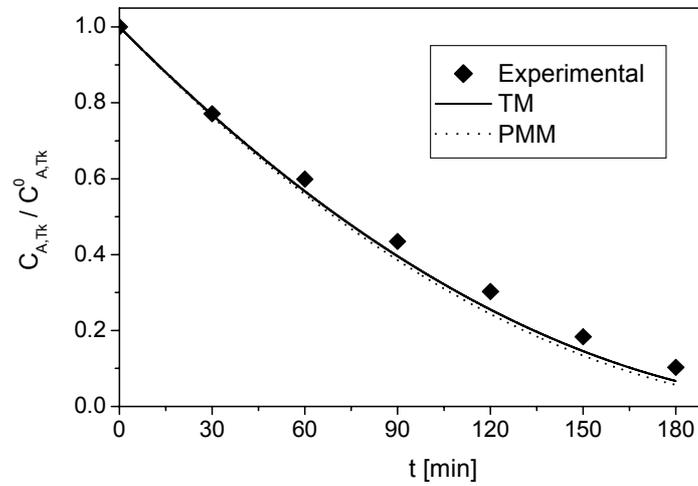


Figura VI.1: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 1. $C_{mc} = 1 \text{ g L}^{-1}$. $Q = 76 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. $C_A^0 = 1 \text{ mM}$. Nivel de irradiación: 100 %.

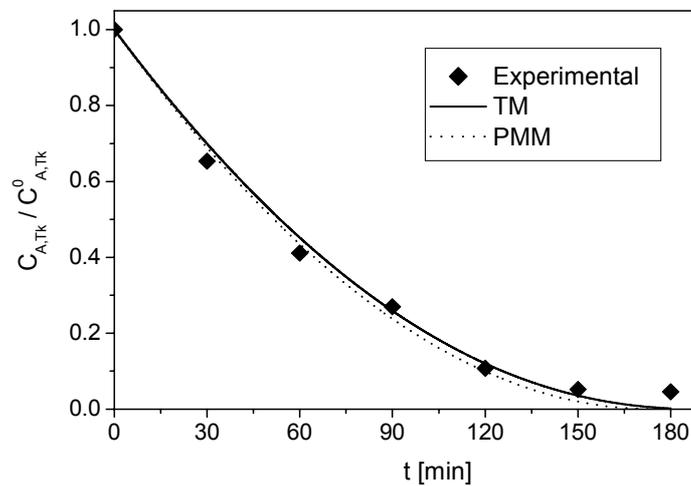


Figura VI.2: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 2. $C_{mc} = 2 \text{ g L}^{-1}$. $Q = 76 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. $C_A^0 = 1 \text{ mM}$. Nivel de irradiación: 100 %.

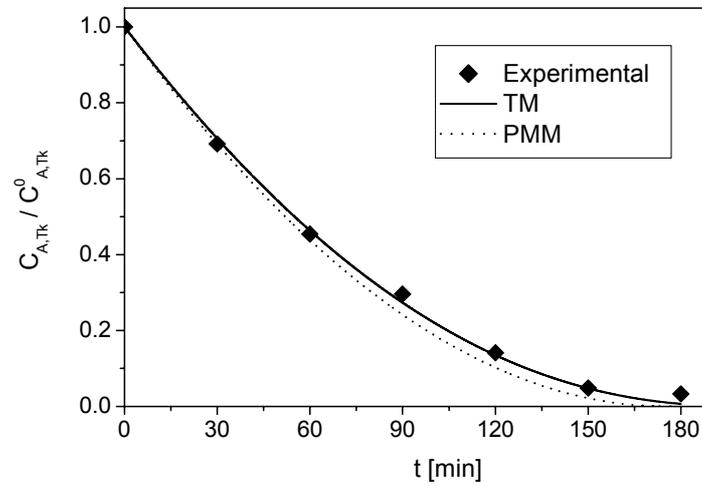


Figura VI.3: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 3. $C_{mc} = 1.75 \text{ g L}^{-1}$. $Q = 36 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. $C_A^0 = 1 \text{ mM}$. Nivel de irradiación: 100 %.

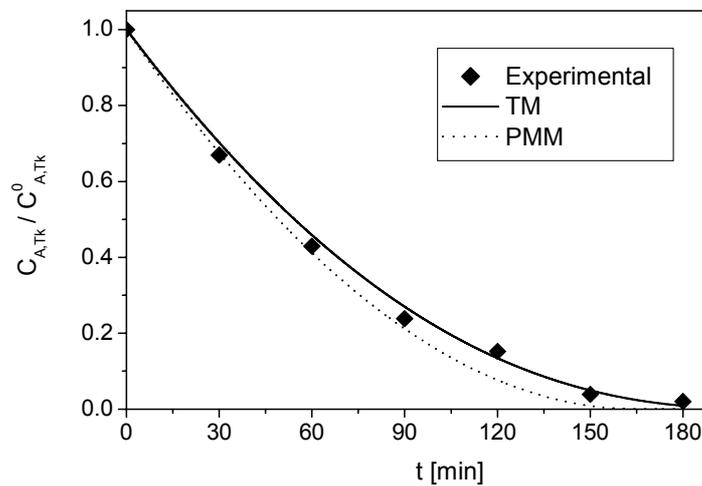


Figura VI.4: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 4. $C_{mc} = 2.75 \text{ g L}^{-1}$. $Q = 36 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. $C_A^0 = 1 \text{ mM}$. Nivel de irradiación: 100 %.

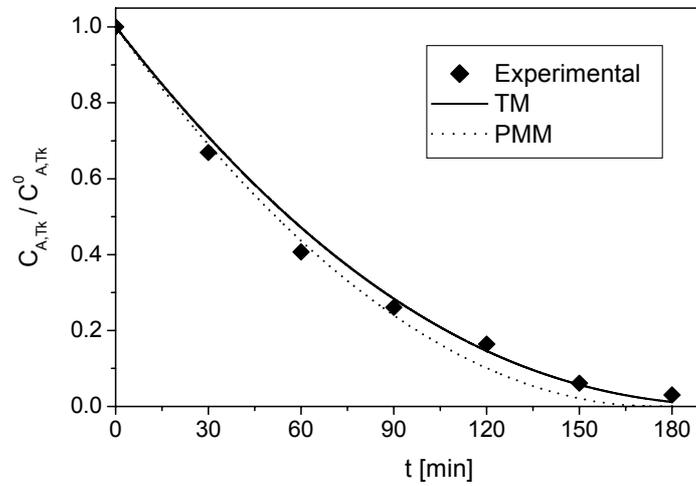


Figura VI.5: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 5. $C_{mc} = 1.70 \text{ g L}^{-1}$. $Q = 23 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. $C_A^0 = 1 \text{ mM}$. Nivel de irradiación: 100 %.

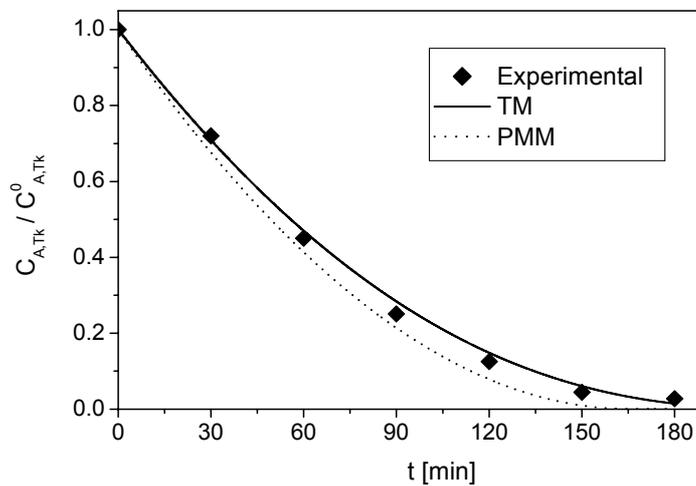


Figura VI.6: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 6. $C_{mc} = 2.50 \text{ g L}^{-1}$. $Q = 23 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. $C_A^0 = 1 \text{ mM}$. Nivel de irradiación: 100 %.

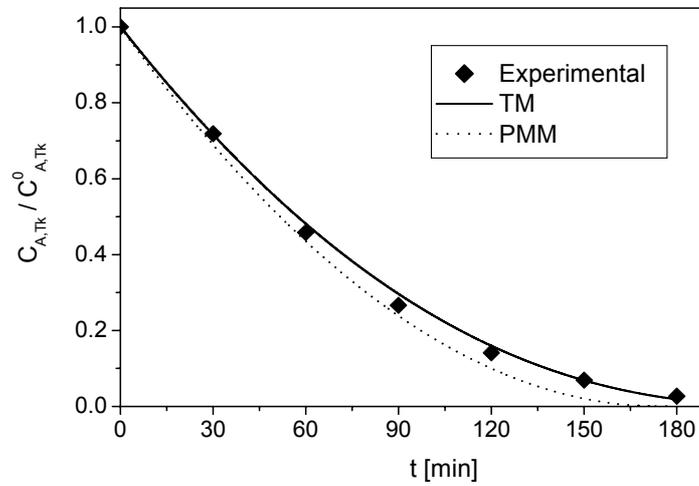


Figura VI.7: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 7. $C_{mc} = 1.50 \text{ g L}^{-1}$. $Q = 13 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. $C_A^0 = 1 \text{ mM}$. Nivel de irradiación: 100 %.

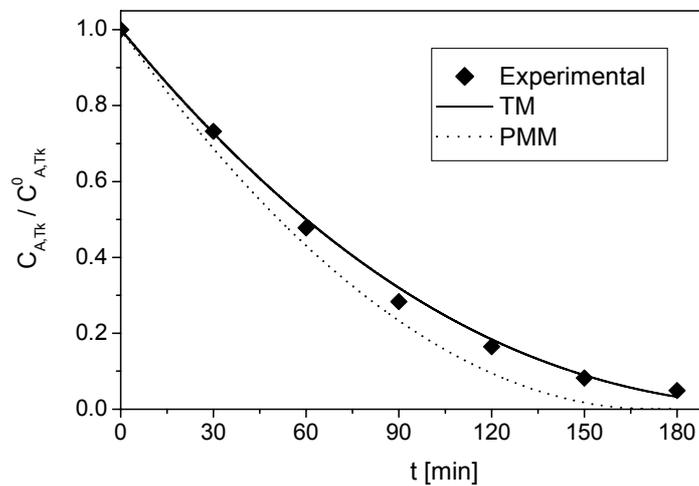


Figura VI.8: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 8. $C_{mc} = 2.20 \text{ g L}^{-1}$. $Q = 13 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. $C_A^0 = 1 \text{ mM}$. Nivel de irradiación: 100 %.

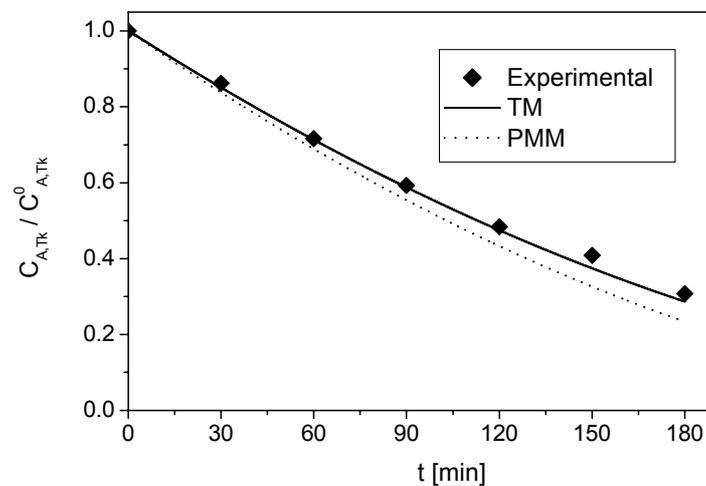


Figura VI.9: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 9. $C_{mc} = 2.40 \text{ g L}^{-1}$. $Q = 13 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. $C_A^0 = 1 \text{ mM}$. Nivel de irradiación: 20 %.

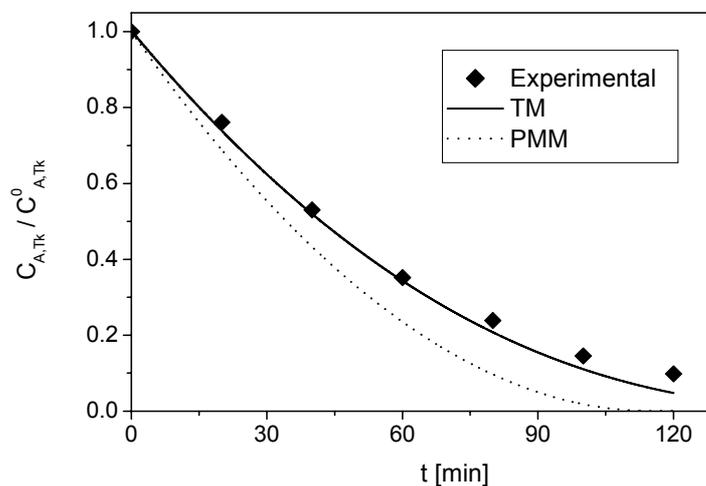


Figura VI.10: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 10. $C_{mc} = 2.50 \text{ g L}^{-1}$. $Q = 13 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. $C_A^0 = 1 \text{ mM}$. Nivel de irradiación: 100 %. $V_T = 2500 \text{ cm}^3$.

Tabla VI.2: Errores obtenidos para cada corrida experimental con el TM y con el PMM.

Experiencia	C_{mc} (*)	Q	C_A^0	Nivel de irradiación	Error del TM	Error del PMM
	g/L	$cm^3 s^{-1}$	mM	%	%	%
1	1.00	76	1	100	11.41	14.64
2	2.00	76	1	100	6.45	9.9
3	1.75	36	1	100	4.24	14.93
4	2.75	36	1	100	8.71	22.79
5	1.70	23	1	100	9.83	17.95
6	2.50	23	1	100	10.39	18.43
7	1.50	13	1	100	8.07	14.14
8	2.20	13	1	100	8.06	21.19
9	2.40	13	1	20	4.16	12.83
10(**)	2.50	13	1	100	11.27	45.96

(*) Concentración másica de catalizador determinada por gravimetría a la salida del fotorreactor

(**) $V_T = 2500 \text{ cm}^3$

Otra manera de demostrar que el ajuste de los datos experimentales con el TM es bueno y validar este modelo propuesto para predecir la aparición de limitaciones difusivas, es graficando los valores de concentración de DCA en el tanque predichos por el modelo versus la concentración de DCA experimental. La regresión de estos valores da una recta con pendiente muy próxima a 1 y ordenada al origen prácticamente igual a

0, indicando el buen ajuste del modelo. Estos resultados se muestran en la Figura VI.11 y en la Tabla VI.3.

En la Figura VI.12 y Tabla VI.4 se muestran los mismos resultados anteriores pero para el PMM. Se obtiene como resultado una recta con una pendiente por encima de 1 y una mayor dispersión de los datos, lo que indica que el PMM no correlaciona tan bien como el TM los datos experimentales obtenidos bajo las condiciones de operación en estudio.

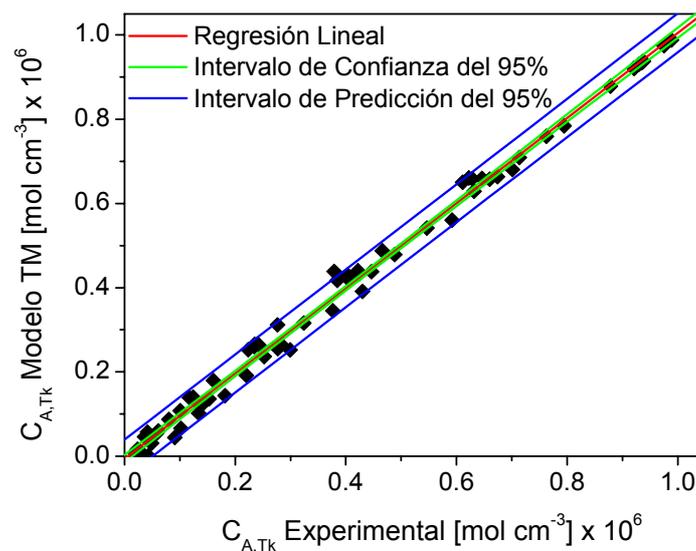


Figura VI.11: Concentración de DCA predicha con el modelo TM versus concentración de DCA experimental. Regresión lineal con sus respectivos intervalos de confianza y de predicción.

Tabla VI.3: Resultados de la regresión lineal realizada a la concentración de DCA del modelo TM versus la experimental.

Parámetro	Valor	Error	Intervalo de confianza	
			Límite inferior	Límite superior
Pendiente	1.0113	0.0087	0.9940	1.0286
Ordenada al origen	-0.0060	0.0043	-0.0147	0.0026
R^2	0.9975			
N(*)	70			

(*) número de datos ajustados

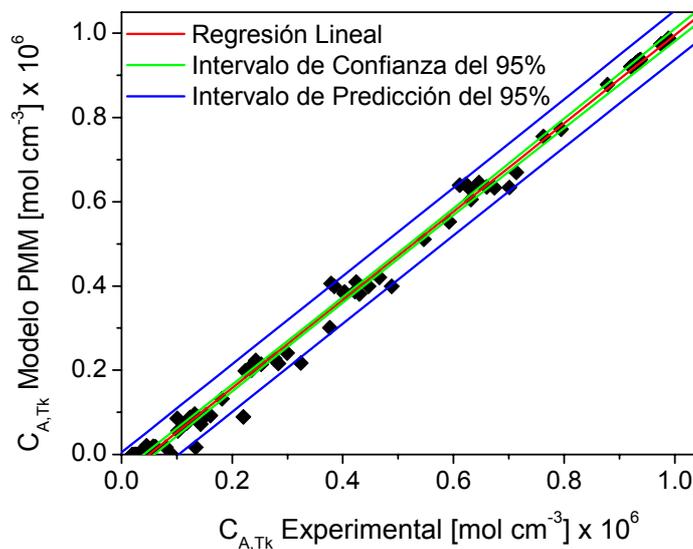


Figura VI.12: Concentración de DCA predicha con el modelo PMM versus concentración de DCA experimental. Regresión lineal con sus respectivos intervalos de confianza y de predicción.

Tabla VI.4: Resultados de la regresión lineal realizada a la concentración de DCA del modelo PMM versus la experimental.

Parámetro	Valor	Error	Intervalo de confianza	
			Límite inferior	Límite superior
Pendiente	1.0476	0.0109	1.0259	1.0694
Ordenada al origen	-0.0519	0.0054	-0.0628	-0.0411
R ²	0.9963			
N(*)	70			

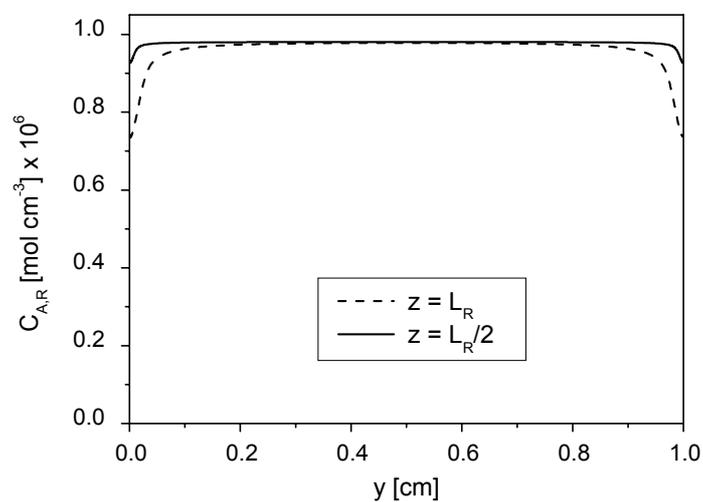
(*) número de datos ajustados

VI.4.3. Verificación de la obtención de parámetros cinéticos bajo condiciones de mezcla perfecta

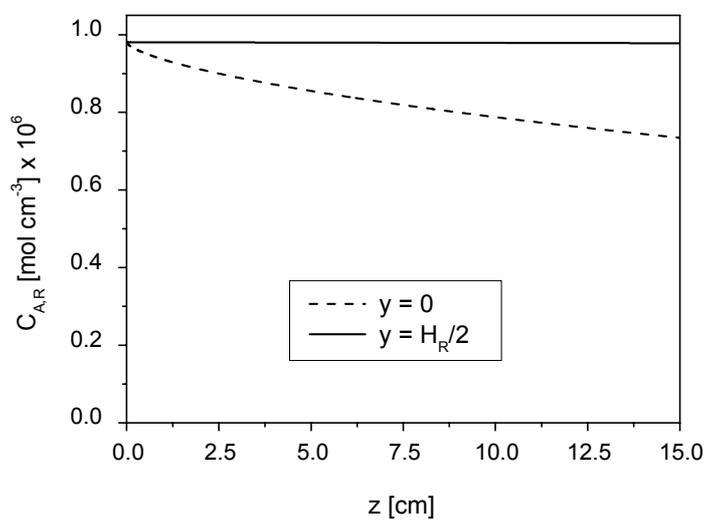
En esta sección se presentarán simulaciones de algunas corridas para verificar que la cinética, determinada en el capítulo anterior, no esté distorsionada por limitaciones de transferencia de materia.

Esto se puede demostrar con la corrida 1 de la Tabla VI.1 del presente capítulo, realizada con condiciones de buen mezclado y una concentración de catalizador de 1 g L⁻¹, donde la diferencia entre el PMM y el TM es insignificante (Figura VI.1). Además los perfiles de concentración de DCA en el fotorreactor para estas condiciones de operación (Figura VI.13) son relativamente planos, si se comparan con los perfiles correspondientes a la corrida 10 realizadas con condiciones de operación críticas desde el punto de vista de la transferencia de materia (Figura VI.14). Esto justifica la utilización del PMM para la determinación de parámetros cinéticos realizada en el capítulo anterior, ya que las condiciones de operación del Capítulo V son menos críticas

que las de la corrida 1 del Capítulo VI, ya que fueron realizadas al máximo caudal y niveles de irradiación o concentraciones de catalizador menores.

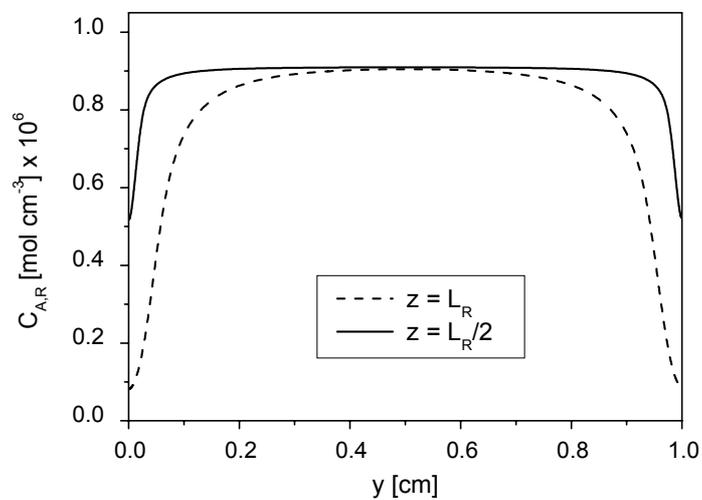


(a)

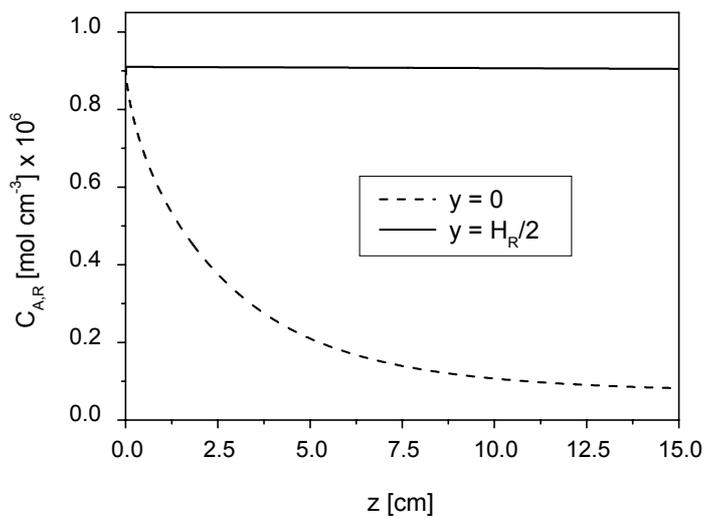


(b)

Figura VI.13: Perfiles de concentración de DCA dentro del reactor. Corrida 1. $C_{mc} = 1 \text{ g L}^{-1}$. $Q = 76 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. $C_A^0 = 1 \text{ mM}$. Nivel de irradiación: 100 %. $t = 60 \text{ s}$. (a) En función de “y”. (b) En función de “z”.



(a)



(b)

Figura VI.14: Perfiles de concentración de DCA dentro del reactor. Corrida 10. $C_{mc} = 2.50 \text{ g L}^{-1}$. $Q = 13 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. $C_A^0 = 1 \text{ mM}$. Nivel de irradiación: 1000 %. $V_T = 2500 \text{ cm}^3$. $t = 60 \text{ s}$. (a) En función de “y”. (b) En función de “z”.

Solamente la corrida 14 del Capítulo V no cumple esta última condición, ya que fue realizada con una concentración mayor que la corrida 1 de este capítulo pero con un nivel de irradiación menor. Para demostrar que la corrida 14 tampoco presenta limitaciones de transferencia de materia se resolvieron los dos modelos bajo discusión (Figura VI.15) y se observa que no existe diferencia entre ellos. Además se presentan los perfiles de concentración de DCA en el reactor para estas condiciones de operación (Figura VI.16), los que son igual de planos que los de la corrida 1 del presente capítulo. De acuerdo a este análisis se puede concluir que los parámetros cinéticos fueron determinados bajo condiciones de mezcla perfecta y están libres de limitaciones difusivas.

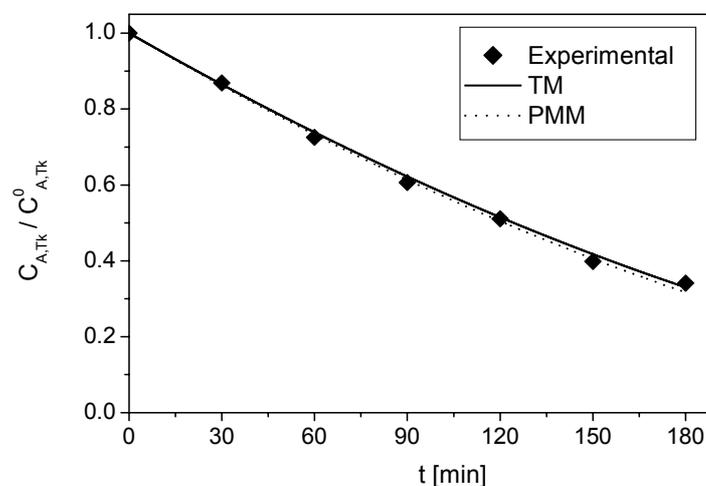
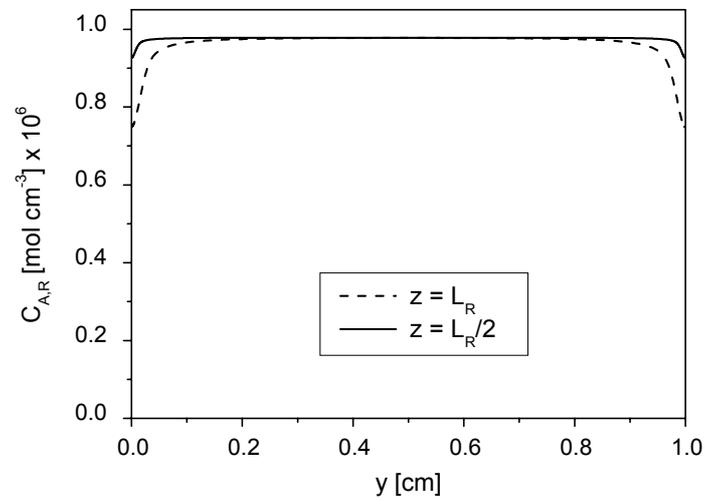
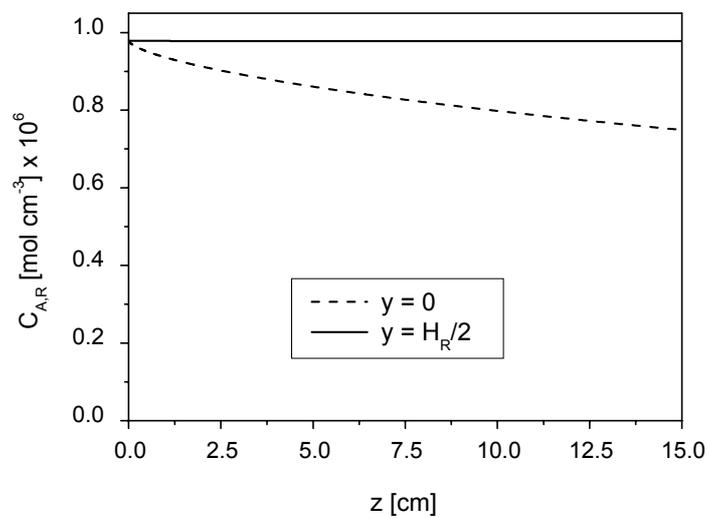


Figura VI.15: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 14 del Capítulo V. $C_{mc} = 2 \text{ g L}^{-1}$. $Q = 76 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. $C_A^0 = 1 \text{ mM}$. Nivel de irradiación: 20 %.



(b)



(a)

Figura VI.16: Perfiles de concentración de DCA dentro del reactor. Corrida 14 del Capítulo V. $C_{mc} = 2 \text{ g L}^{-1}$. $Q = 76 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. $C_A^0 = 1 \text{ mM}$. Nivel de irradiación: 20 %. $t = 60 \text{ s}$. (a) En función de “ y ”. (b) En función de “ z ”.

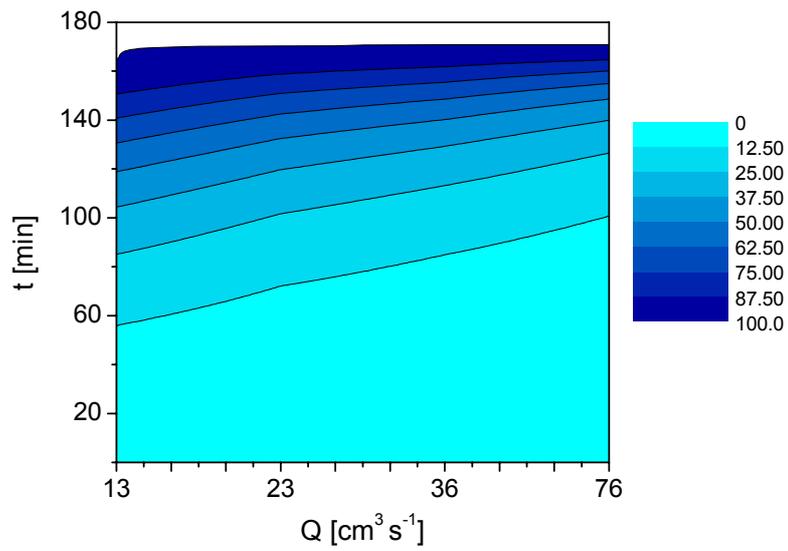
VI.4.4. Diferencias relativas porcentuales entre el TM y el PMM

Las Figuras VI.17 y VI.18 muestran gráficos de contorno y 3D de errores relativos porcentuales entre el TM y el PMM en función del tiempo y del caudal de recirculación, para dos concentraciones de catalizador, 2 y 3 g L⁻¹ respectivamente. Los errores relativos entre los dos modelos han sido calculados de acuerdo a la siguiente expresión:

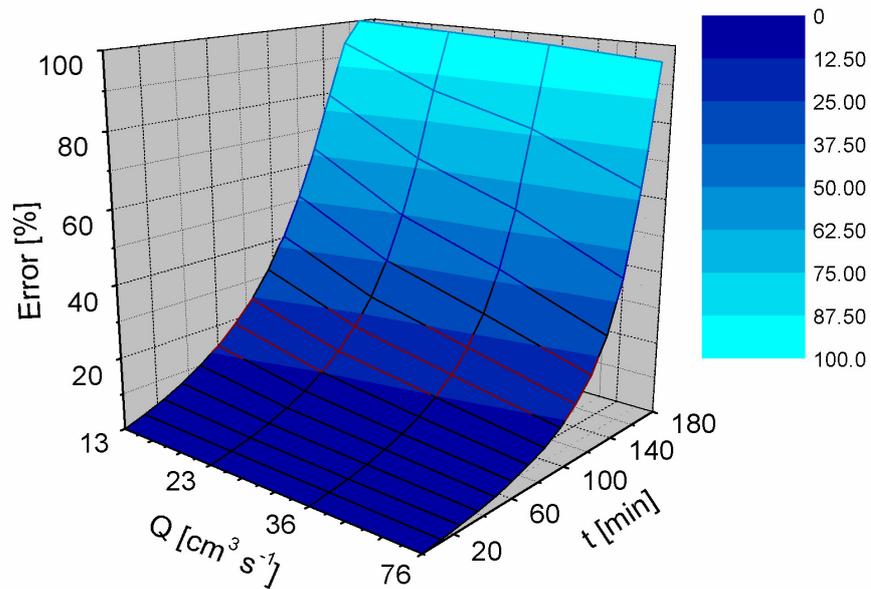
$$\text{Error}[\%] = \frac{C_{A, \text{TM}}(t) - C_{A, \text{PMM}}(t)}{C_{A, \text{TM}}(t)} \times 100 \quad (\text{VI.2})$$

Como puede observarse de estas figuras, los errores se incrementan a medida que avanza la reacción y disminuye el caudal de recirculación, siendo más importantes las diferencias para el caso de una concentración de catalizador de 3 g L⁻¹. Este comportamiento se había adelantado en el Capítulo II, al predecir que el PMM deja de ser válido para estas condiciones de operación, requiriendo un modelo más riguroso para este tipo de estudios.

En las Figuras VI.19 y VI.20 se observan simulaciones de la evolución de la concentración de DCA en el tanque, para las dos concentraciones de catalizador en consideración y para dos caudales límites de recirculación, a partir de las cuales se construyeron las Figuras VI.17 y VI.18. Se pueden obtener las mismas conclusiones previamente señaladas, una mayor diferencia entre los modelos TM y PMM para concentraciones de catalizador altas y bajo caudal de recirculación.

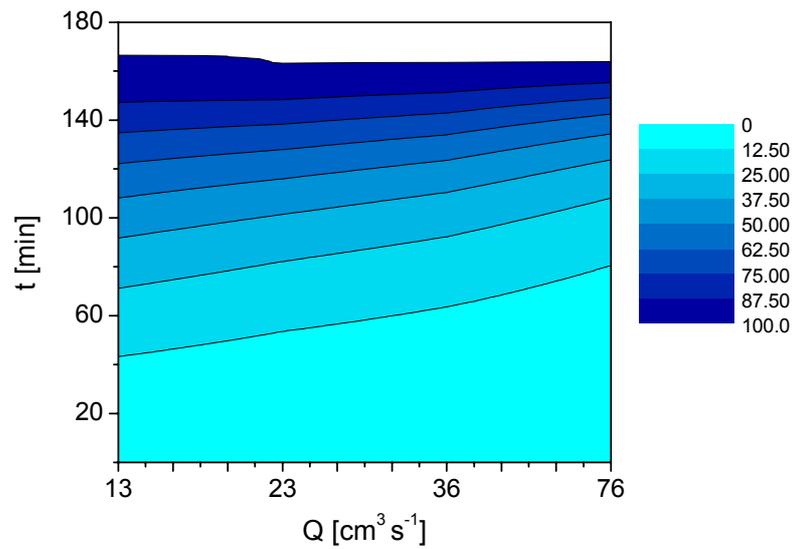


(a)

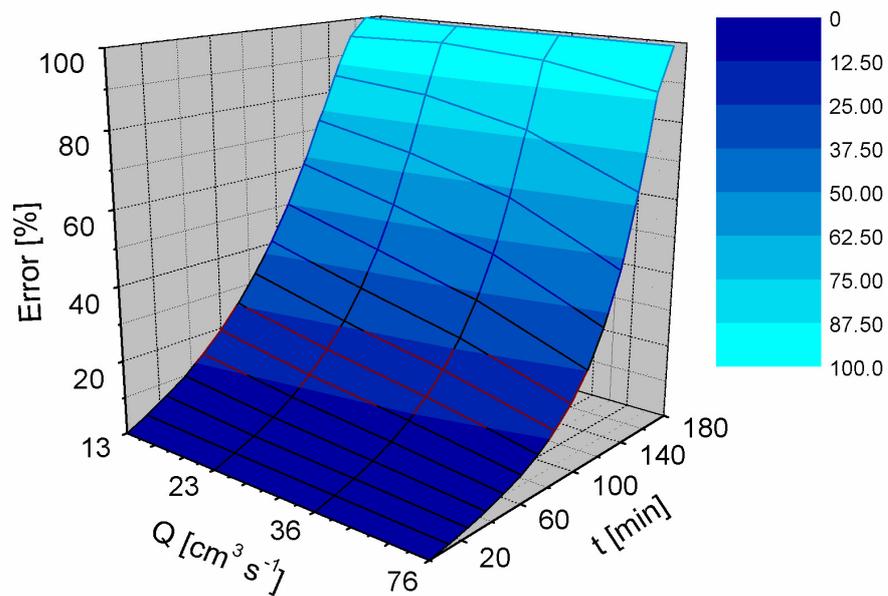


(b)

Figura VI.17: Errores relativos porcentuales entre el TM y el PMM en función del tiempo y para diferentes caudales de recirculación. $C_{mc} = 2 \text{ g L}^{-1}$. $C_A^0 = 1 \text{ mM}$. Nivel de irradiación: 100 %. (a) Gráfico de contorno. (b) Gráfico 3D.

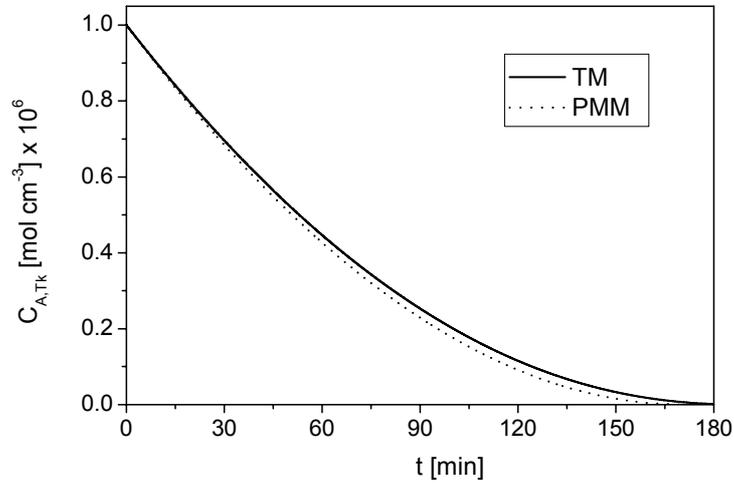


(a)

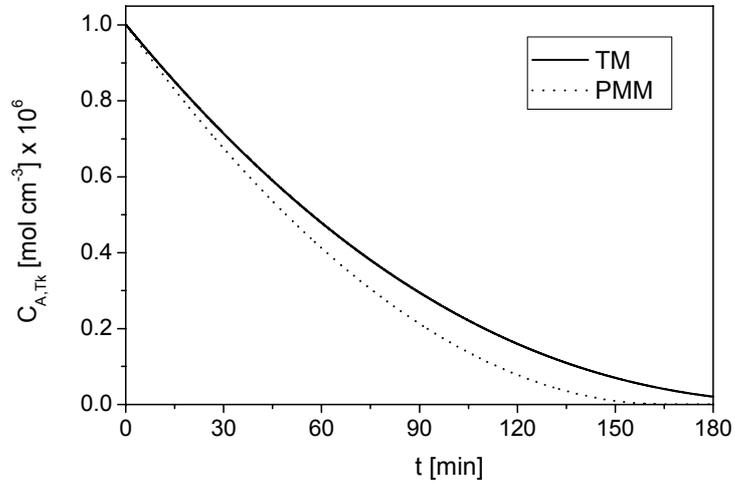


(b)

Figura VI.18: Errores relativos porcentuales entre el TM y el PMM en función del tiempo y para diferentes caudales de recirculación. $C_{mc} = 3 \text{ g L}^{-1}$. $C_A^0 = 1 \text{ mM}$. Nivel de irradiación: 100 %. (a) Gráfico de contorno. (b) Gráfico 3D.

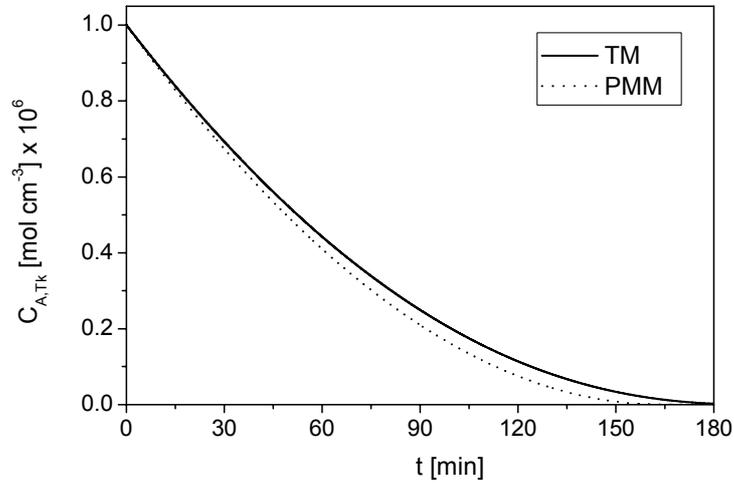


(a)

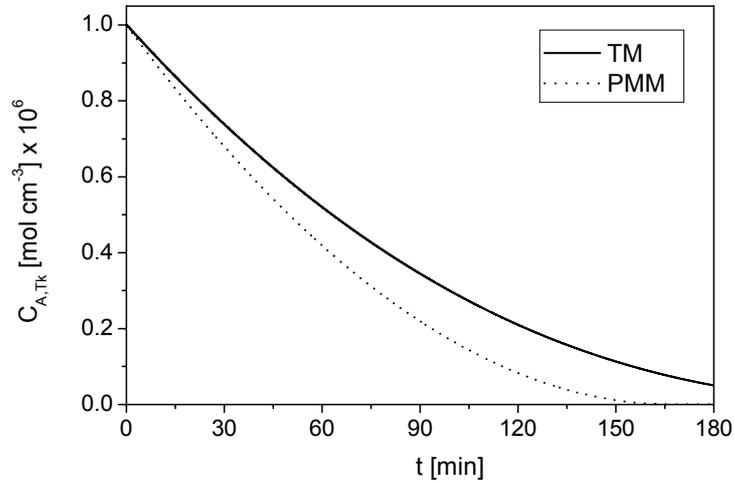


(b)

Figura VI.19: Evolución de la concentración de contaminante en el tanque. Comparación de los modelos TM y PMM. $C_{mc} = 2 \text{ g L}^{-1}$. $C_A^0 = 1 \text{ mM}$. Nivel de irradiación: 100 %. (a) $Q = 76 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. (b) $Q = 13 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.



(a)



(b)

Figura VI.20: Evolución de la concentración de contaminante en el tanque. Comparación de los modelos TM y PMM. $C_{mc} = 3 \text{ g L}^{-1}$. $C_A^0 = 1 \text{ mM}$. Nivel de irradiación: 100 %. (a) $Q = 76 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. (b) $Q = 13 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

VI.4.5. Simulaciones en reactores de diferentes espesores

En esta sección se presentarán los resultados de simulaciones del TM y del PMM realizando cambios virtuales en el espesor del reactor, y se observará su influencia en la aparición de las limitaciones de transferencia de materia en el fotorreactor. Las condiciones de operación elegidas para estas simulaciones son las más críticas desde el punto de vista de las restricciones a la transferencia de materia ($C_{mc} = 3 \text{ g L}^{-1}$, $Q = 13 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ y nivel de irradiación: 100 %). Puede verse en las Figuras VI.21 a la VI.23 y en la Tabla VI.5 que a medida que se va aumentando el espesor del fotorreactor, pero manteniendo el volumen de reacción invariante (afectando el ancho del reactor), la diferencia entre las concentraciones de DCA predichas por los dos modelos aumenta. Además, las conversiones de ambos modelos al tiempo final de reacción ($t = 180 \text{ min}$) disminuye cuando se incrementa el espesor del reactor, ya que el área de ingreso de radiación se reduce para mantener el volumen de reacción constante. Se puede concluir de estas simulaciones que el área de ingreso de radiación tiene el efecto esperable sobre el comportamiento del fotorreactor. Al aumentar el área de radiación incidente para igual volumen de reacción aumenta la conversión del fotorreactor predicha por ambos modelos.

Otro conjunto de simulaciones que se pueden realizar es variar el espesor del reactor pero manteniendo constante el área de entrada de radiación, con lo cual se modifica el volumen del reactor. Las Figuras VI.24 y VI.25 muestran estos resultados, completando la serie la Figura VI.22 para un espesor de 1 cm, ya expuesta. Se puede observar que el PMM predice una misma conversión para los tres casos (Tabla VI.6). Por otro lado el TM va disminuyendo la conversión cuando aumenta el espesor del reactor. Esto último tiene su explicación considerando la hidrodinámica del reactor. Al aumentar el espesor

del reactor aumenta la sección transversal y disminuye la velocidad media para un mismo caudal de recirculación. De este modo se empeoran las condiciones de mezclado en el reactor y éste pierde eficiencia. Además, este comportamiento se debe al aumento del volumen del reactor no irradiado cuando se incrementa el espesor. Los gradientes de radiación son mayores para estos casos, y solamente el TM es capaz de traducirlos en perfiles de concentración de DCA, indicando que existen limitaciones de transferencia de materia en el fotorreactor. Cabe destacar que el PMM no es capaz de captar estos cambios en la geometría del reactor más allá de la promediación de la velocidad de reacción en el área transversal del reactor (véase Ec. (V.48)).

En la Tabla VI.6 también se muestran las diferencias de concentraciones de DCA predichas por los modelos para cada espesor del reactor. La diferencia entre el TM y el PMM, en concordancia con lo que se dijo previamente, aumenta con espesores mayores, debido al incremento del control difusivo en el fotorreactor.

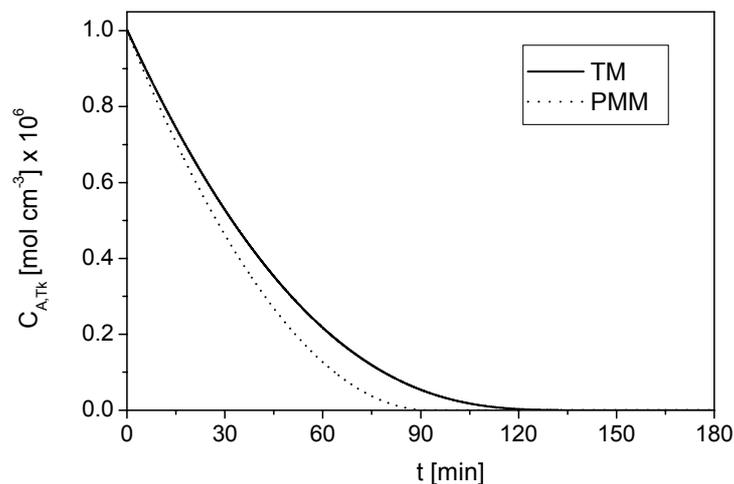


Figura VI.21: Evolución de la concentración de contaminante en el tanque.

Comparación de los modelos TM y PMM. $H_R = 0.5$ cm. $W_R = 16$ cm. $L_R = 15$ cm. $V_R = 120$ cm³. $C_{mc} = 3$ g L⁻¹, $Q = 13$ cm³ s⁻¹. Nivel de irradiación: 100 %.

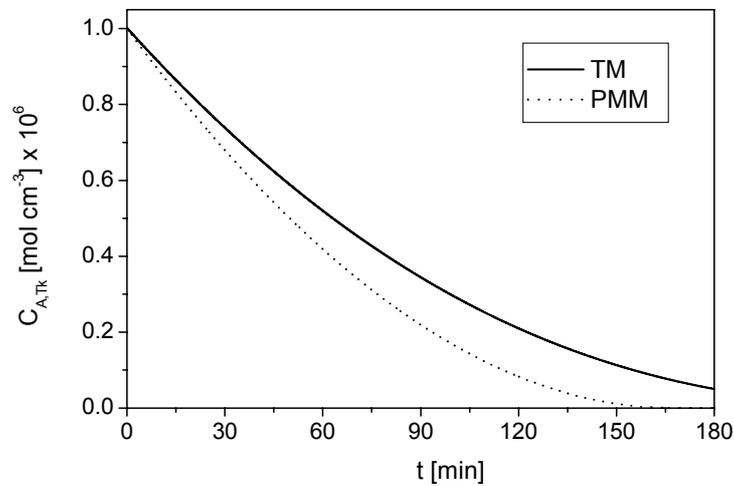


Figura VI.22: Evolución de la concentración de contaminante en el tanque. Comparación de los modelos TM y PMM. $H_R = 1$ cm. $W_R = 8$ cm. $L_R = 15$ cm. $V_R = 120$ cm³. $C_{mc} = 3$ g L⁻¹, $Q = 13$ cm³ s⁻¹. Nivel de irradiación: 100 %.

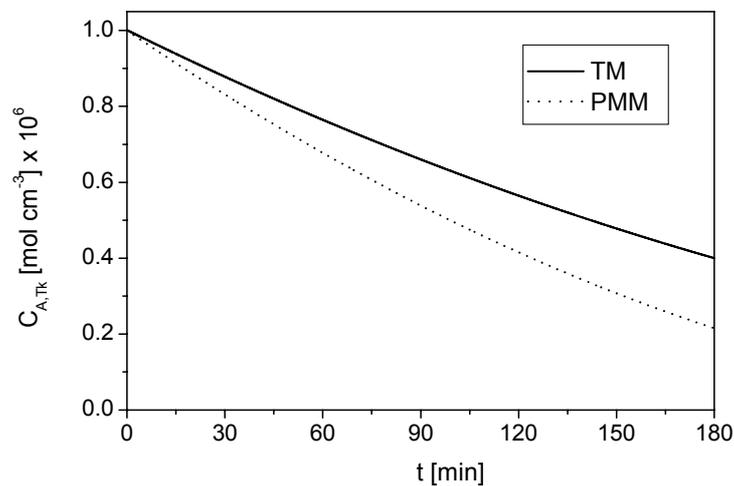


Figura VI.23: Evolución de la concentración de contaminante en el tanque. Comparación de los modelos TM y PMM. $H_R = 2$ cm. $W_R = 4$ cm. $L_R = 15$ cm. $V_R = 120$ cm³. $C_{mc} = 3$ g L⁻¹, $Q = 13$ cm³ s⁻¹. Nivel de irradiación: 100 %.

Tabla VI.5: Conversiones predichas por los modelos de TM y PMM para diferentes espesores de reactor pero de igual volumen. $C_{mc} = 3 \text{ g L}^{-1}$, $Q = 13 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Nivel de irradiación: 100 %.

Espesor (H_R) cm	Conversión TM (X_{TM}) (t = 180 min) %	Conversión PMM (X_{PMM}) (t = 180 min) %	($X_{PMM} - X_{TM}$) (t = 180 min) %
0.5	100	100	0.00
1	94.98	100	5.02
2	60.00	78.47	18.47

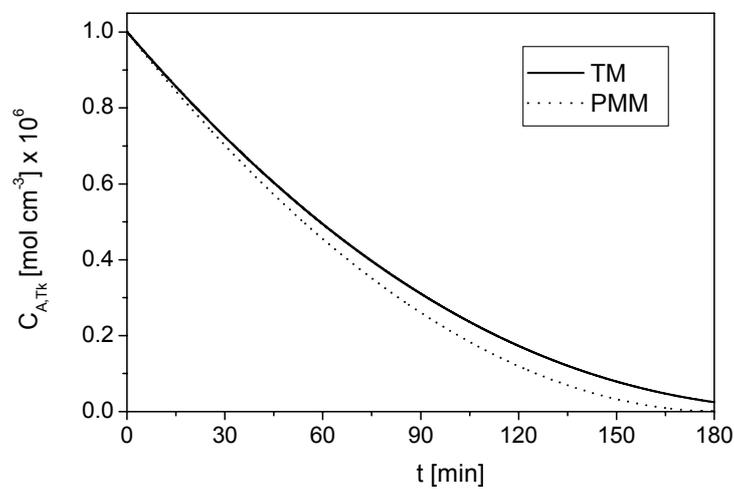


Figura VI.24: Evolución de la concentración de contaminante en el tanque. Comparación de los modelos TM y PMM. $H_R = 0.5 \text{ cm}$. $W_R = 8 \text{ cm}$. $L_R = 15 \text{ cm}$. $V_R = 60 \text{ cm}^3$. $C_{mc} = 3 \text{ g L}^{-1}$, $Q = 13 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Nivel de irradiación: 100 %.

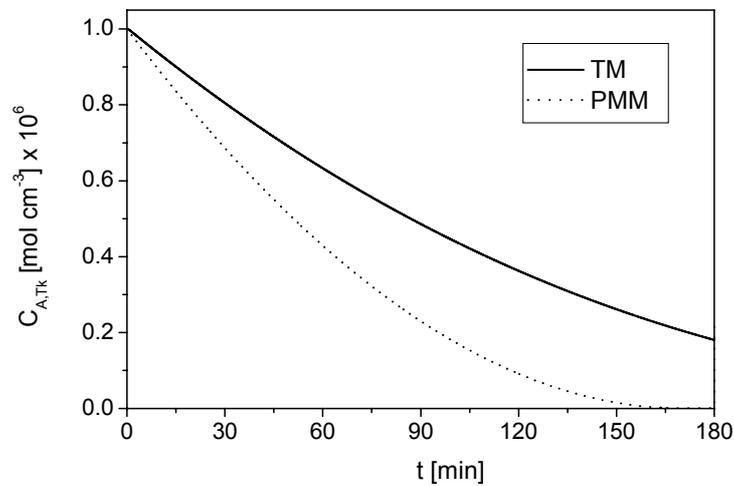


Figura VI.25: Evolución de la concentración de contaminante en el tanque.

Comparación de los modelos TM y PMM. $H_R = 2$ cm. $W_R = 8$ cm. $L_R = 15$ cm. $V_R = 240$ cm³. $C_{mc} = 3$ g L⁻¹, $Q = 13$ cm³ s⁻¹. Nivel de irradiación: 100 %.

Tabla VI.6: Conversiones predichas por los modelos de TM y PMM para diferentes espesores de reactor pero igual área de entrada de radiación. $C_{mc} = 3$ g L⁻¹, $Q = 13$ cm³ s⁻¹. Nivel de irradiación: 100 %.

Espesor (H_R)	Conversión TM (X_{TM}) (t = 180 min)	Conversión PMM (X_{PMM}) (t = 180 min)	($X_{PMM} - X_{TM}$) (t = 180 min)
cm	%	%	%
0.5	97.53	100	2.47
1	94.98	100	5.02
2	81.96	100	18.04

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES

La existencia de limitaciones al transporte de materia en una reacción fotocatalítica con dióxido de titanio puro en suspensión, ha sido analizada en un estudio detallado basado en principios fundamentales y una cinética realista derivada de un mecanismo de reacción completo.

En el Capítulo II se propuso un modelo para el balance de materia que contempla la aparición de restricciones a la transferencia de materia. La conclusión más importante de este capítulo es que los perfiles de concentración en el seno del fluido siempre están presentes, excepto que se aseguren condiciones de muy buen mezclado en la dirección característica de propagación de la radiación. Si existen gradientes de concentración en el seno del fluido, el sistema puede hallarse bajo control difusivo parcial o total. Además, la consecuencia inmediata más importante es la incorrecta utilización de la hipótesis de mezcla perfecta en los balances de materia para estos casos. Por otro lado, en el caso de reactores de flujo, sólo cuando se alcanza un flujo turbulento completamente desarrollado ($Re > 20000$), pueden considerarse prácticamente despreciables estas limitaciones de transferencia de materia.

En el Capítulo III ha sido analizada la posibilidad de limitaciones de transporte de materia interno y externo en suspensiones fotocatalíticas de dióxido de titanio. Pueden observarse limitaciones de transporte de materia interfacial externo solamente para tamaños de partículas bastante grandes, normalmente no utilizadas en suspensiones de dióxido de titanio puro, ni aún en los casos de aglomeraciones significativas. Las limitaciones de transferencia interna en aglomerados catalíticos casi siempre están presentes, pero con pocas excepciones (con concentraciones de reactivo muy bajas), estas sólo son producidas por restricciones a la penetración de la radiación (descriptas por el factor de efectividad de atenuación). Las limitaciones de transferencia de materia

dentro de una partícula catalítica, descritas por el factor de efectividad difusivo son de mucho menor importancia.

En el Capítulo IV se presentó la descripción del dispositivo experimental especialmente diseñado y construido para realizar el estudio de las limitaciones de transferencia de materia. Además se explicó como se determinaron las condiciones de contorno de irradiación mediante una actinometría con ferrioxalato de potasio para poder resolver la ecuación de balance de radiación en el reactor.

En el Capítulo V se realizó un estudio cinético de la degradación del ácido dicloroacético (DCA). Para ello se planteó un mecanismo de reacción fotocatalítico para el DCA y se desarrolló una expresión cinética heterogénea de desaparición del contaminante. Se realizaron experiencias en el laboratorio asegurándose que el sistema no esté bajo control difusivo, es decir que las condiciones de mezclado sean buenas. Con esos datos experimentales y con la expresión cinética propuesta, se estimaron los parámetros cinéticos utilizando un modelo de mezcla perfecta para el balance de materia. Este balance de materia fue afectado por el factor de efectividad global que considera la existencia de limitaciones de transferencia, principalmente de radiación, dentro del aglomerado de partículas de dióxido de titanio. Para las condiciones de operación empleadas en el presente estudio se demostró que el factor de efectividad permanece prácticamente constante. Se observó una muy buena correlación entre los datos experimentales obtenidos con condiciones de buen mezclado y el modelo teórico de mezcla perfecta con los parámetros cinéticos estimados, obteniéndose una raíz cuadrada del error medio cuadrático relativo porcentual total igual a 6.07 %. Como era de esperar, los parámetros cinéticos difieren de los obtenidos por Zalazar et al. (2005a)

debido a las diferentes condiciones de operación e hipótesis empleadas en el desarrollo del modelo, pero sin duda son mucho más ajustados a la realidad del proceso.

Finalmente en el Capítulo VI se validó experimentalmente el modelo propuesto en el Capítulo II que predice las limitaciones de transferencia de materia en el fotorreactor. Se demostró que a medida que empeoran las condiciones de mezclado en el fotorreactor, al aumentar la concentración de catalizador y el nivel de irradiación, el modelo bidimensional transiente (TM) predice mejor los datos experimentales que el modelo de mezcla perfecta (PMM) extensamente utilizado en los estudios cinéticos fotocatalíticos. Se logró una raíz cuadrada del error medio cuadrático relativo porcentual total entre los datos experimentales y el TM igual a 8.62 %, mientras que para el PMM se obtuvo un error igual a 21.89 %.

Además en este capítulo se verificó que la cinética de degradación de DCA, obtenida en el Capítulo V, fue determinada bajo condiciones de mezcla perfecta, sin la presencia de limitaciones de transferencia ocasionadas por los factores antes mencionados. Para ello se comparó la predicción de los dos modelos en consideración (TM y PMM) con las corridas experimentales del estudio cinético realizadas con las condiciones de operación más extremas y se observó una diferencia despreciable entre los modelos.

De las simulaciones realizadas para reactores hipotéticos de diferentes espesores e igual área de ingreso de radiación, se observó que el modelo de mezcla perfecta predice el mismo comportamiento para todos ellos. Sin embargo, cuando se aumenta el espesor del reactor disminuye la velocidad media y empeoran las condiciones de mezclado, así como también aumenta el volumen no irradiado del reactor, favoreciéndose la aparición de importantes gradientes de radiación y consecuentemente de concentración de DCA. Por lo tanto se debería observar una disminución de la eficiencia del fotorreactor al

aumentar el espesor del reactor. Este comportamiento es solamente reconocido por el modelo bi-dimensional transiente (TM), prediciendo una mejor performance para reactores delgados.

La principal conclusión de esta tesis es que la combinación de altas velocidades de irradiación con altas cargas de catalizador se debería utilizar con gran cuidado, si no se aseguran condiciones de buen mezclado en un fotorreactor de lecho suspendido, particularmente si la cinética de reacción no es conocida. En estos casos las limitaciones a la transferencia de materia pueden estar presentes, y conducir a resultados con errores significativos. La aparición de estos fenómenos difusivos durante la realización de estudios cinéticos debe evitarse, ya que pueden enmascarar los resultados de la cinética que se quiere determinar, obteniéndose parámetros cinéticos no intrínsecos. Además, las limitaciones de transferencia de materia deben ser tenidas en cuenta en el diseño de reactores fotocatalíticos, ya sea utilizando un modelo matemático apropiado para su descripción, como también evitando su aparición para lograr el óptimo funcionamiento del fotorreactor.

Cuando la reacción fotocatalítica no es rápida (lo cual es común en medios acuosos), empleando concentraciones máxicas de TiO_2 debajo de 1 g L^{-1} , velocidades de irradiación incidente debajo de $1.0 \times 10^{-7} \text{ Einstein cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ y muy buenas condiciones de mezclado, las limitaciones de transporte de materia en el seno del fluido de un reactor fotocatalítico de lecho suspendido no son tan importantes. Si se trabajara con catalizadores muchos más activos que los normalmente empleados, estas condiciones para evitar el control difusivo deberían ser aún mas severas.

Finalmente, y con la finalidad de continuar y profundizar la investigación de algunas de las proposiciones y/o aseveraciones realizadas en este trabajo de tesis, se sugieren los siguientes estudios futuros:

i) La validación experimental del factor de efectividad propuesto en este trabajo para reacciones fotocatalíticas utilizando un reactor con catalizador inmovilizado, donde se tenga mayor control sobre el espesor de dióxido de titanio soportado.

ii) El estudio de las limitaciones de transferencia de materia en sistemas inmovilizados a partir de principios fundamentales y una cinética realista.

iii) La comparación de la eficiencia de reactores de lecho suspendido y aquellos con catalizador inmovilizado.

iv) La aplicación de los modelos matemáticos desarrollados en el presente trabajo a la descomposición de otro compuesto orgánico o mezclas de contaminantes, la utilización de otro pH de trabajo o el empleo de un fotocatalizador sólido más eficiente.

v) El diseño de un reactor fotocatalítico a mayor escala para descontaminación ambiental de efluentes reales, teniendo como objetivo lograr su óptimo rendimiento, utilizando como variables de análisis los parámetros estudiados en esta tesis que influyen sobre la velocidad de reacción y, en consecuencia, sobre el comportamiento del fotorreactor.

APÉNDICE A

EL REACTOR FOTOCATALÍTICO DE LECHO SUSPENDIDO DE PLACAS PLANAS

Se comienza con el balance de materia general para el componente i:

$$\frac{\partial C_i(\underline{x}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \underline{N}_i(\underline{x}, t) = R_{\text{Hom},i}(\underline{x}, t) \quad (\text{A.1})$$

Se utilizará un sistema reaccionante fluido-sólido como un ejemplo de reacciones heterogéneas. En el contexto de este trabajo, se definirá una reacción heterogénea fluido-sólido que tiene lugar sobre una interfaz fluido-sólido. Un caso típico es una reacción con un catalizador sólido. La interfaz puede ser la pared de un poro catalítico, la superficie externa de un catalizador no poroso, la superficie sólida de una “partícula material” de una representación pseudo homogénea de un lecho fijo o un reactor de lecho suspendido, o una pared catalítica. Es posible realizar una formulación conceptual de esta velocidad de reacción. La velocidad de reacción se puede igualar siempre a la ecuación cinética constitutiva, que da la dependencia con la temperatura, concentración de especies reactivas, etc. Por lo tanto, siempre se aplicará que:

$$R_{\text{Het}}(\underline{x}, t) = R_{\text{Het}}[C_A(\underline{x}, t), C_B(\underline{x}, t), \dots, T(\underline{x}, t), C_{\text{mc}}, \text{pH}, \text{etc.}] \quad (\text{A.2})$$

En todos los casos la reacción heterogénea es una condición de contorno para la ecuación de conservación de materia de la fase fluida. Los flujos molares del fluido pueden igualarse a la velocidad de reacción en la interfaz fluido-sólido (o sobre la fase sólida) que es el contorno de la fase fluida. Luego:

$$\underbrace{\text{En } \underline{x}}_{\text{Sobre la superficie}} \rightarrow \underbrace{\underline{N}_i(\underline{x}, t) \cdot \underline{n}_{\text{F-S}}(\underline{x})}_{\text{Flujo molar del componente i}} = \underbrace{-R_{\text{Het},i}(C_A^s, C_B^s, \dots, T, \text{pH}, \text{etc.})}_{\text{Reacción superficial del componente i}} = -R_{\text{Het},i}(\underline{x}, t) \quad (\text{A.3})$$

Usualmente las superficies sólidas se separan del seno del fluido por una capa límite y se podría esperar que la transferencia de materia a través de esta capa sea por difusión.

De este modo, omitiendo por conveniencia la dependencia explícita de (\underline{x}, t) en la notación:

$$\underline{N}_i \cdot \underline{n}_{F-S} = k_s [C_i - C_i^s] = \underbrace{\underline{J}_i \cdot \underline{n}_{F-S}}_{\text{Componente normal del flujo difusivo de } i} = -R_{\text{Het}, i} \quad [=] \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{ s}} \quad (\text{A.4})$$

Normalmente las velocidades de reacción se miden con muestras de la fase fluida. Entonces se puede definir una velocidad de reacción pseudo homogénea de la siguiente manera:

$$R_i = \frac{A_c}{V_R} R_{\text{Het}, i} = a_V R_{\text{Het}, i} = C_{mc} S_g R_{\text{Het}, i} \quad [=] \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \text{ s}} \quad (\text{A.5})$$

La ecuación (A.1) puede aplicarse para el caso de un reactor catalítico, isotérmico, de placas planas y continuo bajo las siguientes suposiciones y condiciones de operación: (i) flujo continuo incompresible, unidireccional y completamente desarrollado de un fluido Newtoniano; (ii) difusión axial despreciable comparada con el flujo convectivo en la misma dirección; (iii) paredes del reactor no permeables; (iv) propiedades físicas y de transporte constantes. Integrando la Ec. (A.1) en un volumen de fluido arbitrario de una partícula material de la suspensión y dividiendo por el correspondiente volumen de la mezcla (fluido más sólidos):

$$\frac{1}{V} \int_{V_F} \frac{\partial C_i(\underline{x}, t)}{\partial t} dV + \frac{1}{V} \int_{V_F} \nabla \cdot \underline{N}_i(\underline{x}, t) dV = \frac{1}{V} \int_{V_F} R_{\text{Hom}, i}(\underline{x}, t) dV \quad (\text{A.6})$$

\underline{x} representa la posición espacial del elemento bajo consideración. Aplicando el teorema de transporte al primer término:

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \int_{V_F} \frac{\partial C_i(\underline{x}, t)}{\partial t} dV &= \frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial t} \int_{V_F} C_i(\underline{x}, t) dV - \frac{1}{V} \int_{A_{F-S}} C_i(\underline{x}, t) \underline{w} \cdot \underline{n}_{F-S} dA \\ &= \frac{\partial \langle C_i(\underline{x}, t) \rangle}{\partial t} - \frac{1}{V} \int_{A_{F-S}} C_i(\underline{x}, t) \underline{w} \cdot \underline{n}_{F-S} dA \end{aligned} \quad (A.7)$$

Para el segundo término de la Ec. (A.6) se puede aplicar la definición del promedio tri-dimensional: $\frac{1}{V} \int_{V_F} [\underline{\nabla} \cdot \underline{N}_i(\underline{x}, t)] dV = \langle \underline{\nabla} \cdot \underline{N}_i(\underline{x}, t) \rangle$, y puede desglosarse en una componente convectiva y otra difusiva:

$$\langle \underline{\nabla} \cdot \underline{N}_i(\underline{x}, t) \rangle = \langle \underline{\nabla} \cdot (C_i \underline{v}) + \underline{\nabla} \cdot (\underline{J}_{i,mol} + \underline{J}_{i,turb}) \rangle \quad (A.8)$$

Aplicando el método de la promediación volumétrica (Whitaker, 1986) al lado derecho de la Ec. (A.8) y la ecuación de transporte de materia para la difusión molecular y turbulenta:

$$\langle [\underline{\nabla} \cdot (C_i \underline{v})] \rangle = \underline{\nabla} \cdot \langle C_i \underline{v} \rangle + \frac{1}{V} \int_{A_{F-S}} C_i \underline{v} \cdot \underline{n}_{F-S} dA \quad (A.9)$$

$$\begin{aligned} \langle \underline{\nabla} \cdot (\underline{J}_{i,mol} + \underline{J}_{i,turb}) \rangle &= \underline{\nabla} \cdot \langle (\underline{J}_{i,mol} + \underline{J}_{i,turb}) \rangle + \frac{1}{V} \int_{A_{F-S}} (\underline{J}_{i,mol} + \underline{J}_{i,turb}) \cdot \underline{n}_{F-S} dA \\ &= -\underline{\nabla} \cdot \langle (\mathcal{D}_{A,mix} + \mathcal{D}_{A,turb}) \underline{\nabla} C_i \rangle + \frac{1}{V} \int_{A_{F-S}} (\underline{J}_{i,mol} + \underline{J}_{i,turb}) \cdot \underline{n}_{F-S} dA \end{aligned} \quad (A.10)$$

Considerando $R_{Hom,i}(\underline{x}, t) = 0$ y las Ecs. (A.6) a la (A.10):

$$\frac{\partial \langle C_i \rangle}{\partial t} + \underline{\nabla} \cdot \langle C_i \underline{v} \rangle - \underline{\nabla} \cdot \langle (\mathcal{D}_{A,mix} + \mathcal{D}_{A,turb}) \underline{\nabla} C_i \rangle = \quad (A.11)$$

$$\frac{1}{V} \int_{A_{F-S}} C_i (\underline{w} - \underline{v}) \cdot \underline{n}_{F-S} dA - \frac{1}{V} \int_{A_{F-S}} (\underline{J}_{i,mol} + \underline{J}_{i,turb}) \cdot \underline{n}_{F-S} dA$$

En la interfaz fluido - sólido: $\underline{w} - \underline{v} = 0$. Para la suspensión, se considera que:

$$\frac{\partial \langle C_i \rangle}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} [\varepsilon_F \langle C_i \rangle_F] \quad (A.12)$$

$$\underline{\nabla} \cdot \langle C_i \underline{v} \rangle = \underline{\nabla} \cdot [\varepsilon_F \langle C_i \underline{v} \rangle_F] = \underline{\nabla} \cdot [\varepsilon_F \langle C_i \rangle_F \langle \underline{v} \rangle_F] + \text{"Dispersión"} \quad (A.13)$$

$$\begin{aligned} \underline{\nabla} \cdot \langle (\mathcal{D}_{A,mix} + \mathcal{D}_{A,turb}) \underline{\nabla} C_i \rangle &= \underline{\nabla} \cdot [(\mathcal{D}_{A,mix} + \mathcal{D}_{A,turb}) \langle \underline{\nabla} C_i \rangle] \\ &= \underline{\nabla} \cdot [\varepsilon_F (\mathcal{D}_{A,mix} + \mathcal{D}_{A,turb}) \underline{\nabla} \langle C_i \rangle_F] + \text{"Tortuosidad"} \end{aligned} \quad (A.14)$$

Donde los términos de Dispersión y Tortuosidad requieren sus propias ecuaciones constitutivas. El término Tortuosidad puede ser despreciado para suspensiones de sólidos diluidas, entonces la Ec. (A.11) resulta:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} [\varepsilon_F \langle C_i \rangle_F] + \underline{\nabla} \cdot [\varepsilon_F \langle C_i \rangle_F \langle \underline{v} \rangle_F] - \underline{\nabla} \cdot [(\mathcal{D}_{A,mix} + \mathcal{D}_{A,turb}) \varepsilon_F \underline{\nabla} \langle C_i \rangle_F] = \\ - \frac{1}{V} \int_{A_{F-S}} (\underline{J}_{i,mol} + \underline{J}_{i,turb}) \cdot \underline{n}_{F-S} dA + \text{"Dispersion"} \end{aligned} \quad (A.15)$$

Definiendo una difusividad efectiva que comprende difusión molecular, difusión turbulenta y dispersión, y considerando la Ec. (A.4):

$$\frac{\partial}{\partial t} [\varepsilon_F \langle C_i \rangle_F] + \nabla \cdot [\varepsilon_F \langle C_i \rangle_F \langle \mathbf{v} \rangle_F] - \nabla \cdot [\varepsilon_F \mathcal{D}_{i,\text{eff}} \nabla \langle C_i \rangle_F] =$$

(A.16)

$$\frac{1}{V} \int_{A_{F-S}} R_{i,\text{Het}} dA = \frac{A_{F-S}}{V} \frac{1}{A_{F-S}} \int_{A_{F-S}} R_{i,\text{Het}} dA = a_V \langle R_{i,\text{Het}} \rangle_{A_{F-S}}$$

Finalmente, considerando las hipótesis previamente mencionadas:

$$\varepsilon_F \frac{\partial \langle C_i \rangle_F}{\partial t} + v_{z,S} \frac{\partial \langle C_i \rangle_F}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial y} \left[\varepsilon_F \mathcal{D}_{i,\text{eff}} \frac{\partial \langle C_i \rangle_F}{\partial y} \right] = a_V \langle R_{\text{Het},i} \rangle_{A_{F-S}}$$

(A.17)

En la Ec. (A.17) ha sido realizada la siguiente sustitución: $\varepsilon_F \langle v_z \rangle_F = v_{z,S}$ que representa la velocidad superficial en la dirección axial. Considerando que en las reacciones fotocatalíticas de lecho suspendido $\varepsilon_F \cong 1$, se puede aproximar $\mathcal{D}_{i,\text{eff}}$ con $\mathcal{D}_{i,\text{mix}} + \mathcal{D}_{A,\text{turb}}(y)$ y obtener la Ec. (II.8) del cuerpo principal de la tesis.

APÉNDICE B

EL TANQUE PERFECTAMENTE MEZCLADO CONTINUO CON COMPOSICIÓN VARIABLE

Combinando la Ec. (A.6) con la Ec. (A.8), pero para todo el volumen del tanque y considerando que $\varepsilon_F \cong 1$:

$$\int_{V_{Tk}} \frac{\partial C_i(\underline{x}, t)}{\partial t} dV + \int_{V_{Tk}} [\underline{\nabla} \cdot C_i(\underline{x}, t) \underline{v}(\underline{x}, t)] dV + \int_{V_{Tk}} \underline{\nabla} \cdot (J_{i,mol}(\underline{x}, t) + J_{i,turb}(\underline{x}, t)) dV = \int_{V_{Tk}} R_{Hom,i}(\underline{x}, t) dV \quad (B.1)$$

El tercer y cuarto término son cero, ya que el tanque está bien mezclado y no existe reacción química. Aplicando el teorema de la divergencia al segundo término:

$$\int_{V_{Tk}} \frac{\partial C_i(\underline{x}, t)}{\partial t} dV + \int_{A_{Tk}} C_i(\underline{x}, t) [\underline{v}(\underline{x}, t) \cdot \underline{n}(\underline{x}, t)] dA = 0 \quad (B.2)$$

En la segunda integral, $[\underline{v}(\underline{x}, t) \cdot \underline{n}(\underline{x}, t)]$ es diferente de cero solamente a la entrada y a la salida del tanque. En la entrada y salida del tanque, $C_i(\underline{x}, t)$ es espacialmente uniforme porque: (i) la entrada del tanque es la concentración promediada de la salida del reactor de placas planas y (ii) en la salida del tanque se aplica la condición de mezcla perfecta. Implementando la definición del promedio para ambas integrales y considerando de nuevo que la concentración en el tanque es uniforme, se tiene:

$$V_{Tk} \frac{\partial C_{i,Tk}(t)}{\partial t} - C_{i,in}(t) \langle v \rangle_{A_{in}} A_{in} + C_{i,ex}(t) \langle v \rangle_{A_{ex}} A_{ex} = 0 \quad (B.3)$$

Reordenando y teniendo en cuenta que, desde el punto de vista hidrodinámico, el tanque está en estado estacionario:

$$\frac{dC_{i,Tk}(t)}{dt} = \frac{Q}{V_{Tk}} [C_{i,Tk,in}(t) - C_{i,Tk,ex}(t)] \quad (B.4)$$

Y para un modelo de mezcla perfecta en el tanque:

$$\frac{dC_{i,Tk,ex}(t)}{dt} = \frac{Q}{V_{Tk}} [C_{i,Tk,in}(t) - C_{i,Tk,ex}(t)] \quad (B.5)$$

APÉNDICE C

TRANPORTE DE RADIACIÓN EN MEDIOS HETEROGÉNEOS. DEFINICIONES Y ECUACIÓN DE TRANSFERENCIA DE RADIACIÓN

C.1. Definiciones

C.1.1. Intensidad específica espectral de radiación

Para especificar la radiación incidente en un dado punto es necesario conocer la radiación proveniente de todas las direcciones posibles, ya que los rayos de radiación de todas las direcciones son independientes entre sí. Por lo tanto una propiedad fundamental, frecuentemente utilizada en estudios de transferencia de radiación para describir la cantidad de energía radiante transmitida por un rayo de determinada dirección por unidad de tiempo, es la intensidad de radiación monocromática (o espectral). Para definir esta propiedad se considera una superficie elemental dA que se caracteriza por su posición \underline{x} respecto a un sistema fijo de coordenadas y por una dirección normal \underline{n} como se muestra en la Figura C.1. Se considera que de esa superficie se emite un haz de radiación con dirección $\underline{\Omega}$, que genera un ángulo sólido $d\Omega$. Se define a θ como el ángulo entre el vector unitario \underline{n} y la dirección de propagación $\underline{\Omega}$, que puede ser evaluado con el producto escalar $\underline{\Omega} \cdot \underline{n} = \cos \theta$. Si dE_λ es la energía emitida en el rango λ y $\lambda + d\lambda$ durante el intervalo de tiempo t y $t + dt$, la intensidad de radiación espectral se define como (Özisik , 1973; Cassano et al., 1995):

$$I_{\lambda, \underline{\Omega}}(\underline{x}, \underline{\Omega}, t) = \lim_{dA, d\Omega, dt, d\lambda \rightarrow 0} \left(\frac{dE_\lambda}{dA \cos \theta d\Omega dt d\lambda} \right) \quad (C.1)$$

Es la energía del haz de radiación que atraviesa un área perpendicular a la dirección de propagación $\underline{\Omega}$, por unidad de tiempo, por unidad de ángulo sólido de la dirección de propagación, por unidad de área proyectada igual a $dA \cos \theta$ y por longitud de onda.

En fotorreacciones, la unidad frecuente para intensidad es Einstein por centímetro cuadrado, por esteroradián, por unidad de longitud de onda y por segundo

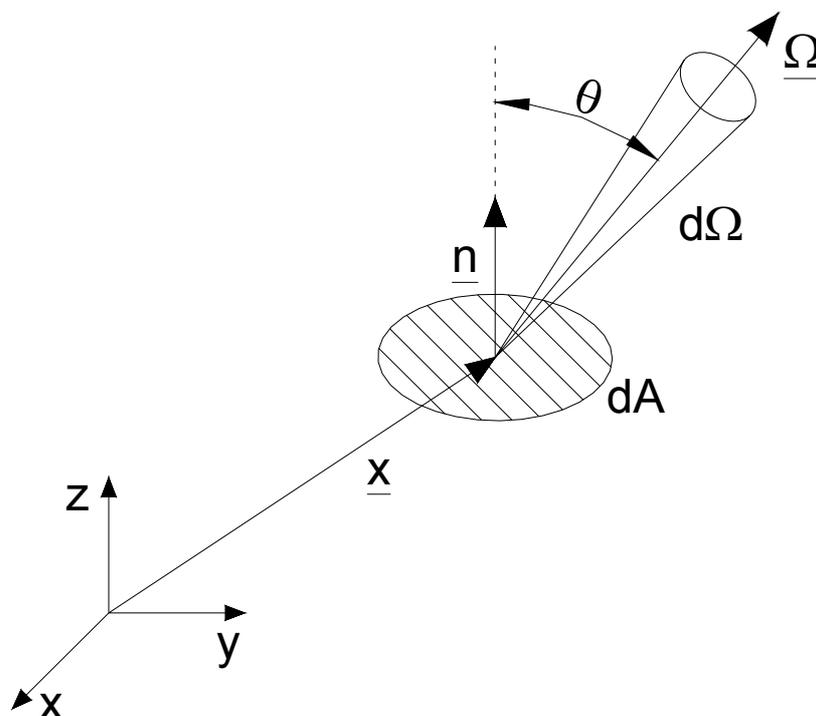


Figura C.1: Simbología para la definición de la intensidad de radiación.

C.1.2. Radiación incidente

Dentro de un fotorreactor la radiación puede llegar a un punto desde todas las direcciones en el espacio. Para que ocurra una reacción fotoquímica la radiación debe ser absorbida por un elemento de volumen reactivo. De este modo un haz de radiación proveniente de todas las direcciones debe atravesar la superficie elemental que bordea el elemento de volumen. Consecuentemente, una propiedad fotoquímica importante es la radiación incidente espectral, dada por la integración de la intensidad de radiación específica espectral en todas las direcciones posibles:

$$G_{\lambda}(\underline{x}) = \int_{\Omega} I_{\lambda}(\underline{x}, \underline{\Omega}) d\Omega \quad (C.2)$$

Para radiación policromática debe realizarse además una integración en un rango de longitudes de onda de emisión de la lámpara, de transmisión de las paredes del reactor o de absorción de las especies dentro del reactor:

$$G(\underline{x}) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \int_{\Omega} I_{\lambda}(\underline{x}, \underline{\Omega}) d\Omega d\lambda \quad (C.3)$$

C.1.3. Velocidad volumétrica de absorción de fotones (LVRPA)

En un reactor fotocatalítico que utiliza dióxido de titanio y radiación por encima de los 300 nm, solamente el catalizador absorbe radiación. Por lo tanto, si no existen otras especies reactivas o productos que absorban radiación, el campo de radiación es independiente del avance de la reacción ya que la concentración de catalizador no cambia. Entonces, considerando un medio de reacción pseudo homogéneo y que la concentración de catalizador es uniforme en el reactor, la energía radiante que se absorbe es:

$$e_{\lambda}^a(\underline{x}) = \kappa_{\lambda} G_{\lambda}(\underline{x}) \quad (C.4)$$

donde e_{λ}^a es la velocidad volumétrica local de absorción de fotones monocromática (LVRPA) y κ_{λ} es el coeficiente volumétrico de absorción del catalizador, que depende de la concentración de catalizador además de la longitud de onda.

De la misma manera que para la radiación incidente, la LVRPA policromática se define como:

$$e^a(\underline{x}) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \kappa_\lambda G_\lambda(\underline{x}) d\lambda \quad (C.5)$$

Para poder evaluar la LVRPA o la radiación incidente en cada punto del reactor se debe primero calcular la intensidad de radiación específica espectral a partir de la ecuación de transferencia de radiación.

C.2. Ecuación de transferencia de radiación (RTE)

La ecuación general de la conservación de radiación para fotones de dirección $\underline{\Omega}$ y longitud de onda λ es (Cassano et al., 1995):

$$\frac{1}{c} \frac{dI_{\lambda, \underline{\Omega}}}{dt} + \nabla \cdot (I_{\lambda, \underline{\Omega}} \underline{\Omega}) = - \underbrace{W_\lambda^a}_{\text{ABSORCIÓN}} - \underbrace{W_\lambda^{\text{out-s}}}_{\text{SCATTERING-OUT}} + \underbrace{W_\lambda^{\text{in-s}}}_{\text{SCATTERING-IN}} + \underbrace{W_\lambda^e}_{\text{EMISIÓN}} \quad (C.6)$$

Usualmente el primer término puede ser despreciado, ya que el factor $1/c$ lo hace muy pequeño. Es decir que el campo de radiación alcanza su estado estacionario casi instantáneamente a la velocidad de la luz.

El segundo término de la Ec. (C.6) representa la variación de la intensidad de radiación a lo largo de una dirección $\underline{\Omega}$. Un rayo a lo largo de su trayectoria “s” puede variar su energía por diferentes fenómenos, descritos en la Ec. (C.6) con los términos del lado derecho. Estos fenómenos son: (i) pérdida de energía debido a la absorción de radiación, (ii) pérdida de energía por el “scattering-out” al perder fotones que se incorporan a otra dirección diferente a la analizada, (iii) ganancia de energía por “scattering-in” al incorporar fotones a la dirección bajo estudio, provenientes de otras direcciones, y (iv) ganancia de energía por emisión, que en la mayoría de los procesos fotocatalíticos que ocurren a temperatura ambiente puede ser despreciada.

Cuando la dirección $\underline{\Omega}$ está a lo largo de la trayectoria s , se tiene:

$$\underline{\nabla} \cdot (I_{\lambda, \underline{\Omega}} \underline{\Omega}) = \frac{dI_{\lambda, \underline{\Omega}}(s, t)}{ds} \quad (C.7)$$

Teniendo en cuenta estas últimas consideraciones e incorporando ecuaciones constitutivas para cada fenómeno de pérdida o ganancia de fotones, la ecuación de transferencia de radiación resultante es:

$$\frac{dI_{\lambda, \underline{\Omega}}(s, t)}{ds} + \underbrace{\kappa_{\lambda}(s, t) I_{\lambda, \underline{\Omega}}(s, t)}_{\text{ABSORCIÓN}} + \underbrace{\sigma_{\lambda}(s, t) I_{\lambda, \underline{\Omega}}(s, t)}_{\text{SCATTERING-OUT}} = \underbrace{\frac{\sigma_{\lambda}(s, t)}{4\pi} \int_{\Omega'=4\pi} p(\Omega' \rightarrow \Omega) I_{\lambda, \underline{\Omega}'}(s, t) d\Omega'}_{\text{SCATTERING-IN}} \quad (C.8)$$

Donde, κ_{λ} es el coeficiente de absorción volumétrico, σ_{λ} es el coeficiente de scattering volumétrico y $p(\Omega' \rightarrow \Omega)$ es la función de fase que modela la redistribución de la radiación debida al “scattering-in”, suponiendo scattering elástico (cambio de dirección sin alteración de la longitud de onda). La función de fase es la probabilidad de que cada una de las direcciones posibles Ω' se incorpore a la dirección del balance Ω .

APÉNDICE D

EL REACTOR FOTOCATALÍTICO PERFECTAMENTE MEZCLADO CON RECICLO

Considérese el caso un reactor fotocatalítico de volumen constante e isotérmico en un sistema de recirculación en estado no estacionario operando con altos caudales. La Figura II.1 ilustra el sistema bajo consideración. Para reacciones lentas y/o para los casos donde se desea evitar límites en el tamaño de las muestras para análisis, este es un dispositivo experimental conveniente.

A continuación se fijan las condiciones de operación:

- (i) La operación es diferencial en V_R y preferentemente $V_R \ll V_{Tk}$.
- (ii) Para intervalos de tiempos razonables, las diferencias de concentración son medidas con exactitud en V_{Tk} .
- (iii) El caudal de recirculación es alto y hay buenas condiciones de mezclado en V_{Tk} .
- (iv) Por simplicidad, no hay reacción homogénea paralela (como es el caso de este trabajo).

De la Ec. (A.1), el balance local de materia para el componente i en el fluido de todo el sistema es:

$$\frac{\partial C_i(\underline{x}, t)}{\partial t} + \underline{\nabla} \cdot \underline{N}_i = 0 \quad (D.1)$$

Notar que en la Ec. (D.1) la velocidad de reacción homogénea fue igualada a cero. Esta ecuación se puede integrar sobre el volumen total del fluido del sistema ($V_{F,T}$), que es diferente del volumen total de la suspensión, que incluye el volumen del sólido ($V_T = V_{Tk} + V_R$). La Ec. (D.1) se aplica en la fase fluida. Integrando en el volumen del fluido ($V_{F,T}$) (Cabrera et al., 1997; Labas et al., 2002):

$$\int_{V_{F,T}} \frac{\partial C_i(\underline{x}, t)}{\partial t} dV + \int_{V_{F,T}} \nabla \cdot \underline{N}_i(\underline{x}, t) dV = 0 \quad (D.2)$$

Aplicando el teorema del transporte de Reynolds al primer término de la Ec. (D.2):

$$\int_{V_{F,T}} \frac{\partial C_i(\underline{x}, t)}{\partial t} dV = \frac{\partial}{\partial t} \int_{V_{F,T}} C_i(\underline{x}, t) dV - \int_{A_{T,F-S}} C_i(\underline{x}, t) \underline{w} \cdot \underline{n}_{F-S} dA \quad (D.3)$$

En la Ec. (D.3) \underline{w} y \underline{n}_{F-S} son la velocidad de la interfaz fluido-sólido y el versor normal al fluido hacia la fase sólida, respectivamente. Considerando la definición de la fracción del fluido del reactor, $\varepsilon_F = V_{F,T}/V_T$, utilizando la definición de la concentración promediada en el volumen del fluido del reactor:

$$\frac{1}{V_{F,T}} \int_{V_{F,T}} C_i(\underline{x}, t) dV = \langle C_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_{F,T}} \quad (D.4)$$

y dividiendo por V_T , se obtiene:

$$\frac{1}{V_T} \int_{V_{F,T}} \frac{\partial C_i(\underline{x}, t)}{\partial t} dV = \frac{d}{dt} \left[\varepsilon_F \langle C_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_{F,T}} \right] - \frac{1}{V_T} \int_{A_{T,F-S}} C_i(\underline{x}, t) \underline{w} \cdot \underline{n}_{F-S} dA \quad (D.5)$$

Aplicando el teorema de la divergencia en el segundo término de la Ec. (D.2) y considerando que este sistema es cerrado (no existen corrientes de entrada y salidas):

$$\begin{aligned} \int_{V_{F,T}} \nabla \cdot \underline{N}_i(\underline{x}, t) dV &= \int_{A_{T,F-S}} \underline{N}_i(\underline{x}, t) \cdot \underline{n}_{F-S} dA \\ &= \int_{A_{T,F-S}} \left[\underline{J}_i(\underline{x}, t) + C_i(\underline{x}, t) \underline{v} \right] \cdot \underline{n}_{F-S} dA \end{aligned} \quad (D.6)$$

\underline{v} es la velocidad media de masa del fluido (Bird et al., 1960) y \underline{J}_i el flujo difusivo molar del componente i .

De las Ec. (D.2) a la (D.6) se obtiene:

$$\frac{d}{dt} \left[\varepsilon_F \langle C_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_{F,T}} \right] = \frac{1}{V_T} \int_{A_{T,F-S}} C_i(\underline{x}, t) (\underline{w} - \underline{v}) \cdot \underline{n}_{F-S} dA - \frac{1}{V_T} \int_{A_{T,F-S}} \underline{J}_i(\underline{x}, t) \cdot \underline{n}_{F-S} dA \quad (D.7)$$

El segundo término de la Ec. (D.7) es cero porque en la interfaz fluido sólido $\underline{w} - \underline{v} = 0$. El tercer término, que representa la transferencia de materia difusiva, se puede escribir como:

$$\frac{1}{V_T} \int_{A_{T,F-S}} \underline{J}_i \cdot \underline{n}_{F-S} dA = a_v \langle \underline{J}_i \cdot \underline{n}_{F-S} \rangle_{A_{T,F-S}} \quad (D.8)$$

En la Ec. (D.8) a_v es el área superficial interfacial externa por unidad de volumen del reactor y $\langle \underline{J}_i \cdot \underline{n}_{F-S} \rangle_{A_{T,F-S}}$ es el flujo difusivo molar del componente “i” promediado en el área interfacial. Este último término puede ser escrito, como es usual, en términos del coeficiente de transferencia de materia y de la diferencia de concentraciones:

$$\langle \underline{J}_i \cdot \underline{n}_{F-S} \rangle_{A_{T,F-S}} = k_s \langle [C_i(\underline{x}, t) - C_i^s(\underline{x}, t)] \rangle_{A_{T,F-S}} \quad (D.9)$$

C_i^s es la concentración molar del componente “i” en la superficie del sólido.

Sustituyendo la Ec. (D.9) dentro de la Ec. (D.7) se obtiene:

$$\frac{d}{dt} \left[\varepsilon_F \langle C_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_{F,T}} \right] = - k_s a_v \langle C_i(\underline{x}, t) - C_i^s(\underline{x}, t) \rangle_{A_{T,F-S}} \quad (D.10)$$

Asumiendo que para este caso no existe resistencia a la transferencia de materia en el sólido, luego el segundo término puede ser igualado a la velocidad de reacción heterogénea superficial:

$$k_S a_v \langle C_i(\underline{x}, t) - C_i^s(\underline{x}, t) \rangle_{A_{T,F-S}} = -a_v \langle R_{Het,i} \rangle_{A_{T,F-S}} \quad (D.11)$$

Combinando la Ec. (D.10) con la Ec. (D.11):

$$\frac{d}{dt} \left[\varepsilon_F \langle C_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_{F,T}} \right] = a_v \langle R_{Het,i} \rangle_{A_{T,F-S}} \quad (D.12)$$

Dividiendo el segundo término de la Ec. (D.12) en dos partes, en el volumen del reactor y en el volumen del resto del sistema:

$$\frac{d}{dt} \left[\varepsilon_F \langle C_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_{F,T}} \right] = a_v \langle R_{Het,i} \rangle_{A_{T,F-S}} \frac{V_R}{V_T} + a_v \langle R_{Het,i} \rangle_{A_{T,F-S}} \frac{V_T - V_R}{V_T} \quad (D.13)$$

El segundo término del lado derecho es cero porque solamente hay reacción en V_R . Por otro lado la velocidad de reacción heterogénea es diferente de cero solamente en la interfaz fluido-sólido del reactor:

$$\frac{d}{dt} \left[\varepsilon_F \langle C_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_{F,T}} \right] = a_v \langle R_{Het,i} \rangle_{A_{R,F-S}} \frac{V_R}{V_T} \quad (D.14)$$

Y:

$$\varepsilon_F \frac{d \langle C_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_{F,T}}}{dt} = \frac{V_R}{V_T} a_v \langle R_{Het,i} \rangle_{A_{S,R}} \quad (D.15)$$

De las propiedades de integrales:

$$V_{F,T} \langle C_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_{F,T}} = V_{F,Tk} \langle C_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_{F,Tk}} + V_{F,R} \langle C_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_{F,R}} \quad (D.16)$$

Sumando y restando $V_{F,R} \langle C_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_{F,Tk}}$:

$$\begin{aligned} V_{F,T} \langle C_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_{F,T}} &= [V_{F,Tk} + V_{F,R}] \langle C_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_{F,Tk}} + \\ &V_{F,R} \left[\langle C_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_{F,R}} - \langle C_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_{F,Tk}} \right] \end{aligned} \quad (D.17)$$

Dividiendo por $V_{F,T}$:

$$\langle C_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_{F,T}} = \langle C_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_{F,Tk}} + \frac{V_{F,R}}{V_{F,T}} \left[\langle C_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_{F,R}} - \langle C_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_{F,Tk}} \right] \quad (D.18)$$

El segundo término del lado derecho incluye la diferencia de concentraciones entre la corriente de salida y de entrada del reactor. Si se aplica la condición de operación diferencial en el reactor:

$$\langle C_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_{F,R}} \cong \langle C_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_{F,Tk}} \quad (D.19)$$

Sumándole a esta última condición que $V_{F,R}/V_{F,T} \ll 1$, entonces:

$$\langle C_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_{F,T}} \cong \langle C_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_{F,Tk}} \quad (D.20)$$

Por lo tanto la Ec. (D.15) resulta:

$$\varepsilon_F \frac{d \langle C_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_{F,Tk}}}{dt} = \frac{V_R}{V_T} a_V \langle R_{Het,i} \rangle_{A_{S,R}} \quad (D.21)$$

Finalmente, ya que el tanque está bien mezclado:

$$\varepsilon_F \frac{[dC_i(t)]_{V_F, \text{tk}}}{dt} = \frac{V_R}{V_T} a_V \langle R_{\text{Het}, i} \rangle_{A_{S,R}} \quad (\text{D.22})$$

En reacciones fotocatalíticas de lecho suspendido $\varepsilon_F \cong 1$, obteniéndose la Ec. (II.27) del cuerpo principal de la tesis.

APÉNDICE E

SOLUCIÓN NUMÉRICA DEL BALANCE DE MATERIA EN EL REACTOR MEDIANTE EL MÉTODO DE DIFERENCIAS FINITAS

La ecuación correspondiente al balance de materia en el reactor (Ec. (II.8)) es una ecuación diferencial parcial de segundo orden y puede ser resuelta numéricamente mediante el método de diferencias finitas (Hornbeck, 1975). Este método numérico consiste en realizar una discretización del balance de materia bidimensional transiente en las direcciones “y” y “z”, y en el tiempo “t”, empleando incrementos en ambos sentidos y en el tiempo.

La tarea de solución numérica del problema consiste en comenzar por la condición inicial e ir avanzando la solución a lo largo de la dirección z, de la misma manera que para un valor inicial de una ecuación diferencial ordinaria. Sin embargo, para cada paso tomado en la dirección z, es necesario resolver un problema con condiciones de contorno en y.

Fue necesario realizar un cambio de variables en la dirección “y” y “z” para obtener una grilla no uniforme en esas direcciones, con más refinamiento en las regiones con grandes variaciones de concentración y radiación (en las paredes y a la entrada del reactor).

Debido a la no linealidad de la expresión cinética de velocidad de reacción se aplicó un método iterativo para resolver el problema como una ecuación diferencial lineal.

E.1. Discretización

La discretización espacial de la ecuación diferencial correspondiente al balance de materia en el reactor se realizó según el esquema de la grilla mostrado en la Figura E.1. Para referir un punto en la grilla de coordenadas “y” y “z” se utilizan los índices “k” y “j” respectivamente. Por otro lado en la discretización temporal se utiliza el índice “l”.

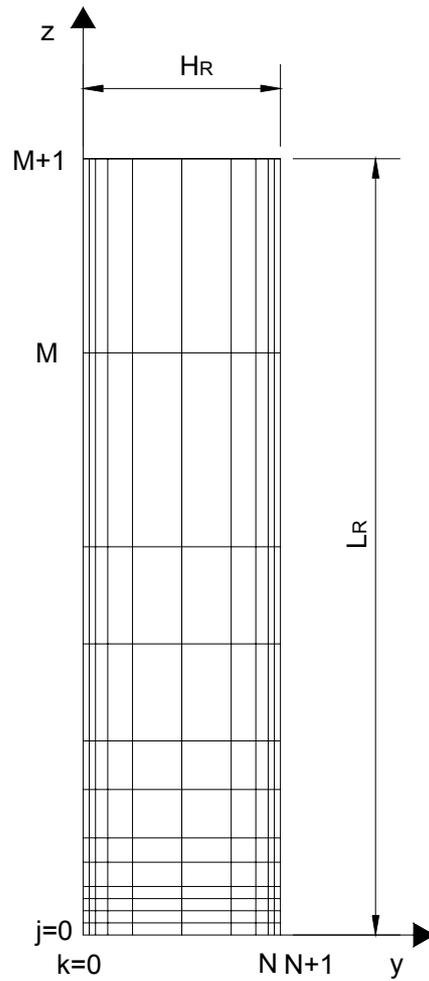


Figura E.1.: Esquema de la discretización espacial en el reactor.

E.1.1. Discretización en el tiempo

Realizando una expansión en series de Taylor “adelantada” de la concentración en función del tiempo t:

$$C_A(k, j+1, l+1) = C_A(k, j+1, l) + \Delta t \left(\frac{\partial C_A}{\partial t} \right)_{k, j+1, l} + \dots \quad (\text{E.1})$$

Despreciando los términos de la serie de orden mayor a 1:

$$\left(\frac{\partial C_A}{\partial t}\right)_{k,j+1,l} = \frac{C_A(k,j+1,l+1) - C_A(k,j+1,l)}{\Delta t} \quad (E.2)$$

E.1.2. Discretización en la dirección “z”

En esta dirección se realiza el siguiente cambio de variable:

$$\varphi = f(z) \quad (E.3)$$

Por lo tanto, aplicando la regla de la cadena:

$$\frac{\partial C_A}{\partial z} = \frac{\partial C_A}{\partial \varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial z} \quad (E.4)$$

La nueva variable puede tener la siguiente funcionalidad respecto de la coordenada “z” (Agrawal y Peckover, 1980):

$$\varphi = L_R \left[\frac{1 - \operatorname{arctanh}\left(\frac{1-z}{L_R} \sqrt{1-\delta_z}\right)}{\operatorname{arctanh}\left(\sqrt{1-\delta_z}\right)} \right] \quad (E.5)$$

Donde δ_z es el espesor de la capa límite normalizada y puede utilizarse como parámetro para ajustar el refinamiento cerca de la entrada del reactor. En la Figura E.2 puede observarse la dependencia de las dos variables (z y φ) y la influencia del parámetro δ_z . La derivada de esta última función es igual a:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial z} = \frac{\sqrt{1-\delta_z}}{\left[1 - \left(1 - \frac{z}{L_R}\right)^2 (1-\delta_z)\right] \operatorname{arctanh}\left(\sqrt{1-\delta_z}\right)} \quad (E.6)$$

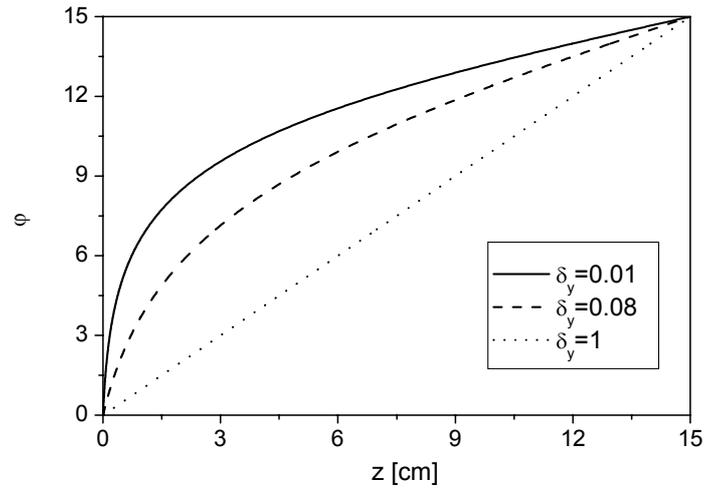


Figura E.2: Cambio de variable en la dirección “z”.

Realizando una expansión en series de Taylor “adelantada” en función de la nueva variable φ :

$$C_A(k, j+1, l+1) = C_A(k, j, l+1) + \Delta\varphi \left(\frac{\partial C_A}{\partial \varphi} \right)_{k,j,l+1} + \dots \quad (\text{E.7})$$

Despreciando los términos de la serie de orden mayor a 1:

$$\left(\frac{\partial C_A}{\partial \varphi} \right)_{k,j,l+1} = \frac{C_A(k, j+1, l+1) - C_A(k, j, l+1)}{\Delta\varphi} \quad (\text{E.8})$$

Reemplazando esta ultima expresión en la Ec. (E.4):

$$\left(\frac{\partial C_A}{\partial z} \right)_{k,j,l+1} = \frac{C_A(k, j+1, l+1) - C_A(k, j, l+1)}{\Delta\varphi} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z} \right)_{k,j,l+1} \quad (\text{E.9})$$

E.1.3. Discretización en la dirección “y”

En esta dirección se realiza el siguiente cambio de variable:

$$\xi = f(y) \quad (E.10)$$

Por lo tanto, aplicando la regla de la cadena y la derivada de un producto:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial y} \left\{ \left[\mathcal{D}_{A,mix} + \mathcal{D}_{A,turb}(y) \right] \frac{\partial C_A}{\partial y} \right\} &= \frac{\partial}{\partial y} \left\{ \left[\mathcal{D}_{A,mix} + \mathcal{D}_{A,turb}(y) \right] \frac{\partial C_A}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial y} \right\} = \\ &= \frac{\partial \left[\mathcal{D}_{A,mix} + \mathcal{D}_{A,turb}(y) \right]}{\partial y} \frac{\partial C_A}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial y} + \left[\mathcal{D}_{A,mix} + \mathcal{D}_{A,turb}(y) \right] \frac{\partial^2 C_A}{\partial y \partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial y} + \\ &+ \left[\mathcal{D}_{A,mix} + \mathcal{D}_{A,turb}(y) \right] \frac{\partial C_A}{\partial \xi} \frac{\partial^2 \xi}{\partial y^2} = \end{aligned} \quad (E.11)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{\partial \left[\mathcal{D}_{A,mix} + \mathcal{D}_{A,turb}(y) \right]}{\partial \xi} \frac{\partial C_A}{\partial \xi} \left(\frac{\partial \xi}{\partial y} \right)^2 + \left[\mathcal{D}_{A,mix} + \mathcal{D}_{A,turb}(y) \right] \frac{\partial^2 C_A}{\partial \xi^2} \left(\frac{\partial \xi}{\partial y} \right)^2 + \\ &+ \left[\mathcal{D}_{A,mix} + \mathcal{D}_{A,turb}(y) \right] \frac{\partial C_A}{\partial \xi} \frac{\partial^2 \xi}{\partial y^2} \end{aligned}$$

La nueva variable puede tener la siguiente funcionalidad respecto de la coordenada “y” (Agrawal y Peckover, 1980):

$$\xi = H_R \left[\frac{\operatorname{arctanh} \left(\left(1 - \frac{2y}{H_R} \right) \sqrt{1 - \delta_y} \right)}{\operatorname{arctanh} \left(\sqrt{1 - \delta_y} \right)} \right] \quad (E.12)$$

Donde δ_y es el espesor de la capa límite normalizada y puede utilizarse como parámetro para ajustar el refinamiento cerca de la entrada de radiación, sobre las paredes del reactor. En la Figura E.3 puede observarse la dependencia de las dos variables (y y ξ) y la influencia del parámetro δ_y .

La derivada de esta última función es:

$$\frac{\partial \xi}{\partial y} = -2 \frac{\sqrt{1-\delta_y}}{H_R \left[1 - \left(1 - \frac{2y}{H_R} \right)^2 (1-\delta_y) \right] \operatorname{arctanh}(\sqrt{1-\delta_y})}. \quad (\text{E.13})$$

Y la derivada segunda:

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial y^2} = 8 \frac{(1-\delta_y)^{3/2} \left(1 - \frac{2y}{H_R} \right)}{H_R^2 \left[1 - \left(1 - \frac{2y}{H_R} \right)^2 (1-\delta_y) \right]^2 \operatorname{arctanh}(\sqrt{1-\delta_y})} \quad (\text{E.14})$$

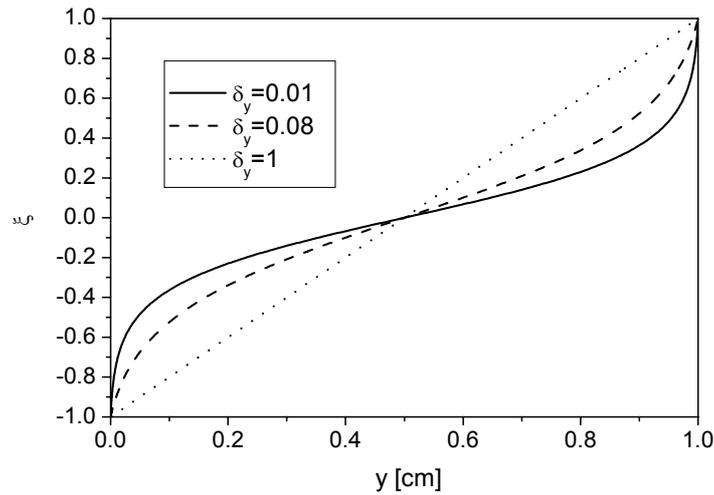


Figura E.3: Cambio de variable en la dirección “y”.

Realizando una expansión de Taylor “adelantada” en función de la nueva variable ξ :

$$C_A(k+1, j+1, l+1) = C_A(k, j+1, l+1) + \Delta \xi \left(\frac{\partial C_A}{\partial \xi} \right)_{k, j+1, l+1} + \frac{\Delta \xi^2}{2} \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial \xi^2} \right)_{k, j+1, l+1} + \dots \quad (\text{E.15})$$

Realizando una expansión de Taylor “atrasada” en función de la nueva variable ξ :

$$C_A(k-1, j+1, l+1) = C_A(k, j+1, l+1) - \Delta\xi \left(\frac{\partial C_A}{\partial \xi} \right)_{k,j+1,l+1} + \frac{\Delta\xi^2}{2} \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial \xi^2} \right)_{k,j+1,l+1} + \dots \quad (\text{E.16})$$

Sumando estas dos últimas expresiones:

$$\begin{aligned} C_A(k+1, j+1, l+1) + C_A(k-1, j+1, l+1) = \\ 2C_A(k, j+1, l+1) + \Delta\xi^2 \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial \xi^2} \right)_{k,j+1,l+1} + \dots \end{aligned} \quad (\text{E.17})$$

Despreciando los términos de la serie de orden mayor a 2:

$$\left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial \xi^2} \right)_{k,j+1,l+1} = \frac{C_A(k+1, j+1, l+1) - 2C_A(k, j+1, l+1) + C_A(k-1, j+1, l+1)}{\Delta\xi^2} \quad (\text{E.18})$$

Restando las expansiones de Taylor:

$$C_A(k+1, j+1, l+1) - C_A(k-1, j+1, l+1) = 2\Delta\xi \left(\frac{\partial C_A}{\partial \xi} \right)_{k,j+1,l+1} + \dots \quad (\text{E.19})$$

Despreciando los términos de la serie de orden mayor a 2:

$$\left(\frac{\partial C_A}{\partial \xi} \right)_{k,j+1,l+1} = \frac{C_A(k+1, j+1, l+1) - C_A(k-1, j+1, l+1)}{2\Delta\xi} \quad (\text{E.20})$$

De la misma manera se puede realizar el desarrollo anterior para

$[\mathcal{D}_{A,\text{mix}} + \mathcal{D}_{A,\text{turb}}(y)]$, resultando:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial (\mathcal{D}_{A,\text{mix}} + \mathcal{D}_{A,\text{turb}})}{\partial \xi} \right)_{k,j+1,l+1} = \\ \frac{(\mathcal{D}_{A,\text{mix}} + \mathcal{D}_{A,\text{turb}})(k+1, j+1, l+1) - (\mathcal{D}_{A,\text{mix}} + \mathcal{D}_{A,\text{turb}})(k-1, j+1, l+1)}{2\Delta\xi} \end{aligned} \quad (\text{E.21})$$

Reemplazando las Ecs. (E.18), (E.20) y (E.21) en la expresión correspondiente a la Ec. (E.11):

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial}{\partial y} \left\{ \left[\mathcal{D}_{A,\text{mix}} + \mathcal{D}_{A,\text{turb}} \right] \frac{\partial C_A}{\partial y} \right\}_{k,j+1,l+1} = \\
 & \frac{(\mathcal{D}_{A,\text{mix}} + \mathcal{D}_{A,\text{turb}})(k+1, j+1, l+1) - (\mathcal{D}_{A,\text{mix}} + \mathcal{D}_{A,\text{turb}})(k-1, j+1, l+1)}{2\Delta\xi} \times \\
 & \frac{C_A(k+1, j+1, l+1) - C_A(k-1, j+1, l+1)}{2\Delta\xi} \left(\frac{\partial \xi}{\partial y} \right)_{k,j+1,l+1}^2 + \\
 & \left[\mathcal{D}_{A,\text{mix}} + \mathcal{D}_{A,\text{turb}}(k, j+1, l+1) \right] \times \tag{E.22} \\
 & \frac{C_A(k+1, j+1, l+1) - 2C_A(k, j+1, l+1) + C_A(k-1, j+1, l+1)}{\Delta\xi^2} \left(\frac{\partial \xi}{\partial y} \right)_{k,j+1,l+1}^2 + \\
 & \left[\mathcal{D}_{A,\text{mix}} + \mathcal{D}_{A,\text{turb}}(k, j+1, l+1) \right] \times \\
 & \frac{C_A(k+1, j+1, l+1) - C_A(k-1, j+1, l+1)}{2\Delta\xi} \left(\frac{\partial^2 \xi}{\partial y^2} \right)_{k,j+1,l+1}
 \end{aligned}$$

Si el reactor opera bajo régimen laminar $\mathcal{D}_{A,\text{turb}} = 0$, entonces la Ec. (E.22) se simplifica a:

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial}{\partial y} \left\{ \left[\mathcal{D}_{A,\text{mix}} + \mathcal{D}_{A,\text{turb}} \right] \frac{\partial C_A}{\partial y} \right\}_{k,j+1,l+1} = \mathcal{D}_{A,\text{mix}} \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} \right)_{k,j+1,l+1} = \\
 & \mathcal{D}_{A,\text{mix}} \frac{C_A(k+1, j+1, l+1) - 2C_A(k, j+1, l+1) + C_A(k-1, j+1, l+1)}{\Delta\xi^2} \left(\frac{\partial \xi}{\partial y} \right)_{k,j+1,l+1}^2 + \tag{E.23} \\
 & \mathcal{D}_{A,\text{mix}} \frac{C_A(k+1, j+1, l+1) - C_A(k-1, j+1, l+1)}{2\Delta\xi} \left(\frac{\partial^2 \xi}{\partial y^2} \right)_{k,j+1,l+1}
 \end{aligned}$$

Si se aplica la representación de Crank Nicholson ($\theta=0.5$) al término difusivo, la Ec.

(E.22) puede ser escrita como:

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial}{\partial y} \left\{ \left[\mathcal{D}_{A,\text{mix}} + \mathcal{D}_{A,\text{turb}} \right] \frac{\partial C_A}{\partial y} \right\}_{k,j+1,l+1} = \\
 & \theta \left\{ \frac{(\mathcal{D}_{A,\text{mix}} + \mathcal{D}_{A,\text{turb}})(k+1, j+1, l+1) - (\mathcal{D}_{A,\text{mix}} + \mathcal{D}_{A,\text{turb}})(k-1, j+1, l+1)}{2\Delta\xi} \times \right. \\
 & \frac{C_A(k+1, j+1, l+1) - C_A(k-1, j+1, l+1)}{2\Delta\xi} \left(\frac{\partial \xi}{\partial y} \right)_{k,j+1,l+1}^2 + \\
 & \left[\mathcal{D}_{A,\text{mix}} + \mathcal{D}_{A,\text{turb}}(k, j+1, l+1) \right] \times \\
 & \frac{C_A(k+1, j+1, l+1) - 2C_A(k, j+1, l+1) + C_A(k-1, j+1, l+1)}{\Delta\xi^2} \left(\frac{\partial \xi}{\partial y} \right)_{k,j+1,l+1}^2 + \\
 & \left. \left[\mathcal{D}_{A,\text{mix}} + \mathcal{D}_{A,\text{turb}}(k, j+1, l+1) \right] \times \right. \\
 & \left. \frac{C_A(k+1, j+1, l+1) - C_A(k-1, j+1, l+1)}{2\Delta\xi} \left(\frac{\partial^2 \xi}{\partial y^2} \right)_{k,j+1,l+1} \right\} + \tag{E.24} \\
 & (1-\theta) \left\{ \frac{(\mathcal{D}_{A,\text{mix}} + \mathcal{D}_{A,\text{turb}})(k+1, j, l+1) - (\mathcal{D}_{A,\text{mix}} + \mathcal{D}_{A,\text{turb}})(k-1, j, l+1)}{2\Delta\xi} \times \right. \\
 & \frac{C_A(k+1, j, l+1) - C_A(k-1, j, l+1)}{2\Delta\xi} \left(\frac{\partial \xi}{\partial y} \right)_{k,j,l+1}^2 + \\
 & \left[\mathcal{D}_{A,\text{mix}} + \mathcal{D}_{A,\text{turb}}(k, j, l+1) \right] \times \\
 & \frac{C_A(k+1, j, l+1) - 2C_A(k, j, l+1) + C_A(k-1, j, l+1)}{\Delta\xi^2} \left(\frac{\partial \xi}{\partial y} \right)_{k,j,l+1}^2 + \\
 & \left. \left[\mathcal{D}_{A,\text{mix}} + \mathcal{D}_{A,\text{turb}}(k, j, l+1) \right] \times \right. \\
 & \left. \frac{C_A(k+1, j, l+1) - C_A(k-1, j, l+1)}{2\Delta\xi} \left(\frac{\partial^2 \xi}{\partial y^2} \right)_{k,j,l+1} \right\}
 \end{aligned}$$

E.1.4. Discretización de la expresión cinética

Por otro lado, la discretización de la expresión cinética (Ec. (II.15)) se puede realizar de acuerdo a:

$$a_v R_{\text{Het,A}}(k, j+1, l+1) = S_g C_{mc} \alpha_1^* \left[\theta C_A^*(k, j+1, l+1) + (1-\theta) C_A^*(k, j, l+1) \right] C_{O_2} \times \left\{ 1 - \sqrt{1 + 2 \frac{\alpha_2^*}{S_g C_{mc} \left[\theta C_A^*(k, j+1, l+1) + (1-\theta) C_A^*(k, j, l+1) \right] C_{O_2}} \int_{\lambda=275}^{\lambda=390} e_{\lambda}^a(k) d\lambda} \right\} \quad (\text{E.25})$$

Como esta expresión cinética no es lineal, para resolver el problema se propone inicialmente un valor de C_A^* , que se irá aproximando a la solución real del problema C_A mediante un método iterativo para cada paso tomado en la dirección “z”.

E.2. Sustitución

Sustituyendo las Ecs. (E.2), (E.9), (E.24) y (E.25) en el balance de materia (Ec. (II.8)) y reordenando se obtiene:

$$\begin{aligned} & B_{A1}(k)C_A(k-1, j+1, l+1) + \\ & B_{A2}(k)C_A(k, j+1, l+1) + B_{A3}(k)C_A(k+1, j+1, l+1) = \\ & \left(\frac{1}{\Delta t} \right) C_A(k, j+1, l) + G_{A1}(k)C_A(k-1, j, l+1) + \\ & G_{A2}(k)C_A(k, j, l+1) + G_{A3}(k)C_A(k+1, j, l+1) - P_A(k) = F_A(k) \end{aligned} \quad (\text{E.26})$$

Con las siguientes condiciones de contorno:

$$C_A(0, j, l+1) = C_A(1, j, l+1). \quad (\text{E.27})$$

$$C_A(N+1, j, l+1) = C_A(N, j, l+1) \quad (E.28)$$

Donde:

$$k = 1 \dots N \quad ; \quad j = 1 \dots M \quad ; \quad l = 1 \dots \frac{t_F}{\Delta t} \quad (E.29)$$

siendo t_F el tiempo final de reacción.

Además:

$$P_A(k) = S_g C_{mc} \alpha_1^* \left[\theta C_A^*(k, j+1, l+1) + (1-\theta) C_A^*(k, j, l+1) \right] C_{O_2} \times \left\{ 1 - \sqrt{1 + 2 \frac{\alpha_2^*}{S_g C_{mc} \left[\theta C_A^*(k, j+1, l+1) + (1-\theta) C_A^*(k, j, l+1) \right] C_{O_2}} \int_{\lambda=275}^{\lambda=390} e_\lambda^a(k) d\lambda} \right\} \quad (E.30)$$

$$B_{A1}(k) =$$

$$\begin{aligned} & \theta \frac{(\mathcal{D}_{A,mix} + \mathcal{D}_{A,turb})(k+1, j+1, l+1) - (\mathcal{D}_{A,mix} + \mathcal{D}_{A,turb})(k-1, j+1, l+1)}{4\Delta\xi^2} \left(\frac{\partial \xi}{\partial y} \right)_{k,j+1,l+1}^2 \\ & - \theta \frac{(\mathcal{D}_{A,mix} + \mathcal{D}_{A,turb})(k+1, j+1, l+1)}{\Delta\xi^2} \left(\frac{\partial \xi}{\partial y} \right)_{k,j+1,l+1}^2 \\ & + \theta \frac{(\mathcal{D}_{A,mix} + \mathcal{D}_{A,turb})(k+1, j+1, l+1)}{2\Delta\xi} \left(\frac{\partial^2 \xi}{\partial y^2} \right)_{k,j+1,l+1} \end{aligned} \quad (E.31)$$

$$B_{A3}(k) =$$

$$\begin{aligned}
 & -\theta \frac{(\mathcal{D}_{A,\text{mix}} + \mathcal{D}_{A,\text{turb}})(k+1, j+1, l+1) - (\mathcal{D}_{A,\text{mix}} + \mathcal{D}_{A,\text{turb}})(k-1, j+1, l+1)}{4\Delta\xi^2} \left(\frac{\partial\xi}{\partial y} \right)_{k,j+1,l+1}^2 \\
 & -\theta \frac{(\mathcal{D}_{A,\text{mix}} + \mathcal{D}_{A,\text{turb}})(k+1, j+1, l+1)}{\Delta\xi^2} \left(\frac{\partial\xi}{\partial y} \right)_{k,j+1,l+1}^2 \\
 & -\theta \frac{(\mathcal{D}_{A,\text{mix}} + \mathcal{D}_{A,\text{turb}})(k+1, j+1, l+1)}{2\Delta\xi} \left(\frac{\partial^2\xi}{\partial y^2} \right)_{k,j+1,l+1}
 \end{aligned} \tag{E.32}$$

$$\begin{aligned}
 B_{A2}(k) &= \frac{1}{\Delta t} + \frac{v_{z,S}(k)}{\Delta\varphi} \left(\frac{\partial\varphi}{\partial z} \right)_{k,j,l+1} \\
 & + \theta \frac{2(\mathcal{D}_{A,\text{mix}} + \mathcal{D}_{A,\text{turb}})(k-1, j+1, l+1)}{\Delta\xi^2} \left(\frac{\partial\xi}{\partial y} \right)_{k,j+1,l+1}^2
 \end{aligned} \tag{E.33}$$

$$G_{A1}(k) =$$

$$\begin{aligned}
 & -(1-\theta) \times \\
 & \frac{(\mathcal{D}_{A,\text{mix}} + \mathcal{D}_{A,\text{turb}})(k+1, j+1, l+1) - (\mathcal{D}_{A,\text{mix}} + \mathcal{D}_{A,\text{turb}})(k-1, j+1, l+1)}{4\Delta\xi^2} \left(\frac{\partial\xi}{\partial y} \right)_{k,j+1,l+1}^2 \\
 & + (1-\theta) \times \frac{(\mathcal{D}_{A,\text{mix}} + \mathcal{D}_{A,\text{turb}})(k+1, j+1, l+1)}{\Delta\xi^2} \left(\frac{\partial\xi}{\partial y} \right)_{k,j+1,l+1}^2 \\
 & - (1-\theta) \times \frac{(\mathcal{D}_{A,\text{mix}} + \mathcal{D}_{A,\text{turb}})(k+1, j+1, l+1)}{2\Delta\xi} \left(\frac{\partial^2\xi}{\partial y^2} \right)_{k,j+1,l+1}
 \end{aligned} \tag{E.34}$$

$$\begin{aligned}
 G_{A3}(k) = & \\
 & (1-\theta) \times \\
 & \frac{(\mathcal{D}_{A,mix} + \mathcal{D}_{A,turb})(k+1, j+1, l+1) - (\mathcal{D}_{A,mix} + \mathcal{D}_{A,turb})(k-1, j+1, l+1)}{4\Delta\xi^2} \left(\frac{\partial\xi}{\partial y} \right)_{k,j+1,l+1}^2 \\
 & + (1-\theta) \frac{(\mathcal{D}_{A,mix} + \mathcal{D}_{A,turb})(k+1, j+1, l+1)}{\Delta\xi^2} \left(\frac{\partial\xi}{\partial y} \right)_{k,j+1,l+1}^2 \\
 & + (1-\theta) \frac{(\mathcal{D}_{A,mix} + \mathcal{D}_{A,turb})(k+1, j+1, l+1)}{2\Delta\xi} \left(\frac{\partial^2\xi}{\partial y^2} \right)_{k,j+1,l+1}
 \end{aligned} \tag{E.35}$$

$$\begin{aligned}
 G_{A2}(k) = & \frac{v_{z,s}(k)}{\Delta\varphi} \left(\frac{\partial\varphi}{\partial z} \right)_{k,j,l+1} \\
 & - \theta \frac{2(\mathcal{D}_{A,mix} + \mathcal{D}_{A,turb})(k-1, j+1, l+1)}{\Delta\xi^2} \left(\frac{\partial\xi}{\partial y} \right)_{k,j+1,l+1}^2
 \end{aligned} \tag{E.36}$$

Aplicando las condiciones de contorno:

$$F_A(1) = \left(\frac{1}{\Delta t} \right) C_A(1, j+1, l) + G_{A1}(1) C_A(1, j, l+1) + \tag{E.37}$$

$$G_{A2}(1) C_A(1, j, l+1) + G_{A3}(1) C_A(2, j, l+1) - P_A(1)$$

$$F_A(N) = \left(\frac{1}{\Delta t} \right) C_A(N, j+1, l) + G_{A1}(N) C_A(N-1, j, l+1) + \tag{E.38}$$

$$G_{A2}(N) C_A(N, j, l+1) + G_{A3}(N) C_A(N, j, l+1) - P_A(N)$$

un método iterativo se irá aproximando a la solución real $C_{A,R}$. Una vez que convergió este método iterativo, se resuelve el balance de materia en el tanque para un dado tiempo t mediante el método de Runge Kutta, válido para resolver ecuaciones ordinarias con condición inicial, que en este caso es la concentración de salida del reactor promediada en el área del reactor. La solución del balance de materia en el tanque será la condición de entrada al reactor para el próximo intervalo de tiempo Δt .

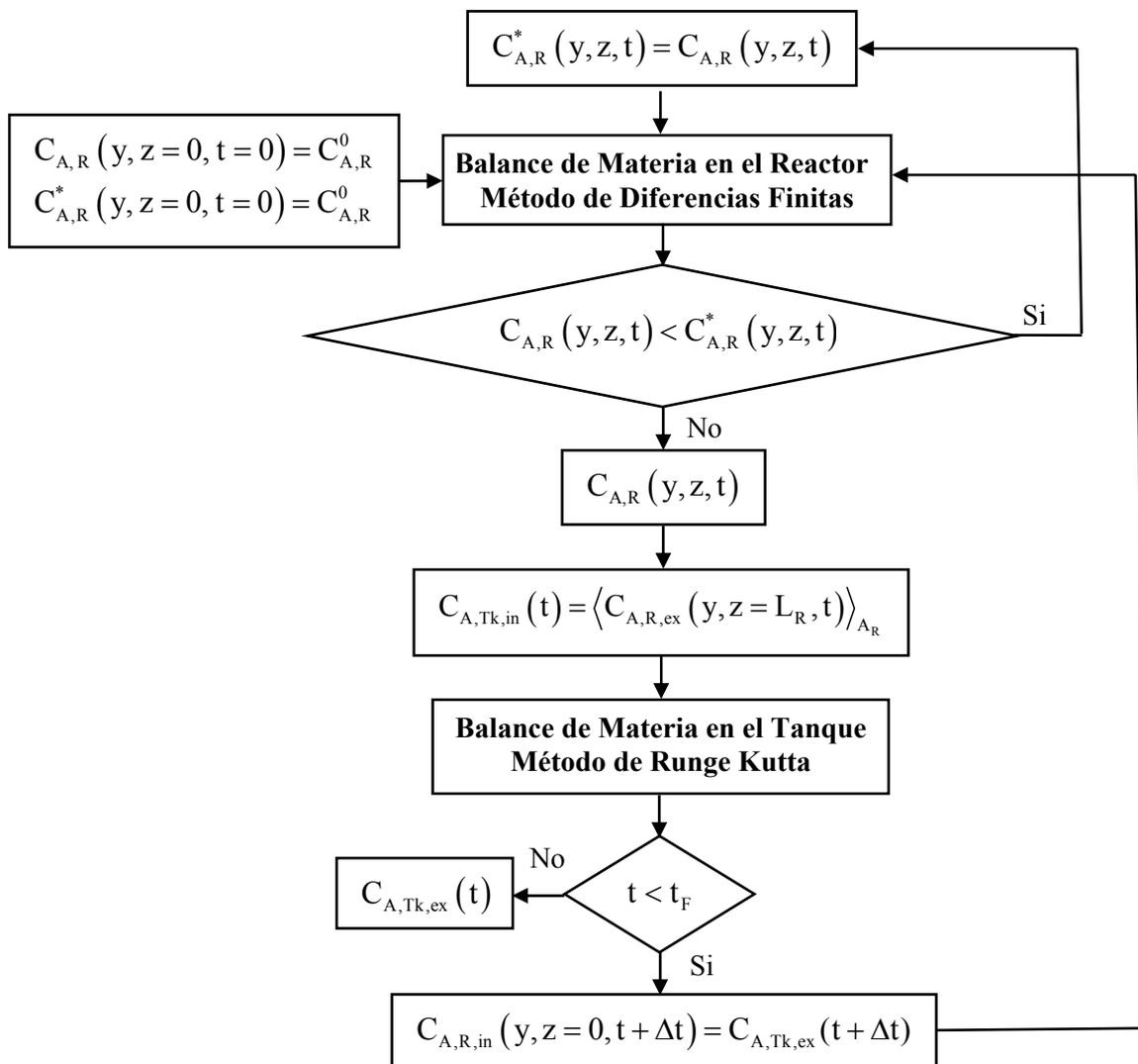


Figura E.4: Algoritmo de solución del balance de materia en el sistema.

APÉNDICE F

CORRELACIONES PARA LA ESTIMACIÓN DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN MOLECULAR BINARIO EN LÍQUIDOS INFINITAMENTE DILUIDOS

Para una mezcla binaria de soluto A en un solvente B, el cálculo del coeficiente de difusión \mathcal{D}_{AB}^0 de A difundiendo en una solución infinitamente diluida de A en B implica que cada molécula A está en un ambiente esencialmente puro de B. Esta hipótesis es generalmente válida en los procesos que se están estudiando de descontaminación ambiental mediante fotocatalisis, debido a que el agente contaminante está muy diluido en agua en la mayoría de los casos.

A continuación se discutirán varios métodos utilizados para la estimación del coeficiente de difusión molecular del ácido dicloroacético en agua (Reid et al., 1987, 1977; Perry, 1997).

F.1. Método de Wilke-Chang

La correlación de Wilke-Chang es una modificación empírica de la relación hidrodinámica de Stokes-Einstein:

$$\mathcal{D}_{AB}^0 = 7.4 \times 10^{-8} \frac{(\Phi M_B)^{1/2} T}{\mu_B V_A^{0.6}} \quad (\text{F.1})$$

Donde:

T: Temperatura [K]

M_B : Peso molecular del solvente B [g mol^{-1}]

μ_B : Viscosidad del solvente B [cp]

V_A : Volumen molar del soluto A en su temperatura normal de ebullición [$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$]

Φ : Factor de asociación del solvente B [adimensional]

El volumen molar a la temperatura normal de ebullición puede calcularse a partir de diferentes métodos, como, por ejemplo, con los métodos aditivos de Schroeder y de Le Bas o con el método de Tyn-Calus en función del volumen crítico (Reid et al., 1987).

F.2. Correlación de Scheibel

Scheibel modificó la relación de Wike-Chang eliminando el factor de asociación:

$$D_{AB}^0 = \frac{KT}{\mu_B V_A^{1/3}} \quad (F.2)$$

Donde:

$$K = 8.2 \times 10^{-8} \left[1 + \left(\frac{3V_B}{V_A} \right)^{2/3} \right] \quad (F.3)$$

V_B : Volumen molar del solvente B en su temperatura normal de ebullición [$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$]

F.3. Correlación de Hayduk-Laudie

Hayduk y Laudie correlacionaron coeficientes de difusión de no electrolitos en agua infinitamente diluidos obteniendo:

$$D_{AB}^0 = 13.20 \times 10^{-5} \mu_B^{-1.14} V_A^{-0.589} \quad (F.4)$$

F.4. Método de Tyn-Calus

$$D_{AB}^0 = 8.93 \times 10^{-8} \left(\frac{V_A}{V_B^2} \right)^{1/6} \left(\frac{P_B}{P_A} \right)^{0.6} \frac{T}{\mu_B} \quad (F.5)$$

Donde:

P_A : parámetro “parachor” para el soluto A

P_B : parámetro “parachor” para el solvente B

P_A y P_B están relacionados con la tensión superficial del líquido y pueden ser calculados a partir de contribuciones aditivas de los grupos funcionales de cada componente (Reid et al., 1987).

F.5. Correlación de Hayduk-Minhas

$$D_{AB}^0 = 1.25 \times 10^{-8} \left(V_A^{-0.19} - 0.292 \right) T^{1.52} \mu_B^{\varepsilon^*} \quad (F.6)$$

Donde:

$$\varepsilon^* = \frac{9.58}{V_A} - 1.12 \quad (F.7)$$

F.6. Correlación de Siddiqi-Lucas

$$D_{AB}^0 = 2.98 \times 10^{-7} \mu_B^{-1.026} V_A^{-0.5173} T \quad (F.8)$$

A partir de estas ecuaciones se calcularon los coeficientes de difusión moleculares de DCA en agua obteniéndose los valores de la Tabla II.2.

APÉNDICE G

SOLUCIÓN NUMÉRICA DEL BALANCE DE RADIACIÓN EN EL REACTOR MEDIANTE EL MÉTODO DE LA ORDENADA DISCRETA

La Ec. (II.18) correspondiente a la Ecuación de Transferencia de Radiación (RTE) para una geometría de placas planas unidimensional y unidireccional se resolvió utilizando el método de ordenada discreta (DOM) (Duderstadt y Martin, 1979). El método de ordenada discreta consiste en realizar una discretización espectral (λ), direccional (μ) y espacial (y), convirtiendo a una ecuación integro-diferencial en un sistema de ecuaciones algebraicas denominadas “ecuaciones de ordenada discreta” para cada una de las direcciones adoptadas.

La ecuación de ordenada discreta correspondiente a la dirección μ_m es:

$$\mu_m \frac{dI_\lambda(y, \mu_m)}{dy} + \beta_\lambda I_\lambda(y, \mu_m) = \frac{\sigma_\lambda}{2} \sum_{n=1}^M \omega_n p(\mu_m, \mu_n) I_\lambda(y, \mu_n) \quad m = 1, 2, \dots, M \quad (G.1)$$

Donde la integral en todas las direcciones posibles correspondiente al término fuente de “scattering-in” se calcula numéricamente utilizando el método de la cuadratura de Gauss, siendo ω_n la función peso de la cuadratura para la dirección μ_n .

Para proceder con la discretización directa se introduce una grilla espacial y_1, y_2, \dots, y_I , donde y_i es el punto medio de la celda i -ésima. Las condiciones de contorno de la celda i -ésima son ubicadas en $y_{i\pm 1/2}$. La Figura G.1 muestra la grilla espacial de la discretización de la ecuación de ordenada discreta en una geometría plana. Por lo tanto, utilizando diferencias finitas centradas, la Ec. (G.1) se puede escribir como:

$$\mu_m \left(\frac{I_\lambda(y_{i+1/2}, \mu_m) - I_\lambda(y_{i-1/2}, \mu_m)}{y_{i+1/2} - y_{i-1/2}} \right) + \beta_\lambda \left(\frac{I_\lambda(y_{i+1/2}, \mu_m) + I_\lambda(y_{i-1/2}, \mu_m)}{2} \right) = \quad (G.2)$$

$$\frac{\sigma_\lambda}{2} \sum_{n=1}^M \omega_n p(\mu_m, \mu_n) I_\lambda(y_i, \mu_n) \equiv q_\lambda(y_i, \mu_m) \quad m = 1, 2, \dots, M \quad i = 1, 2, \dots, I$$

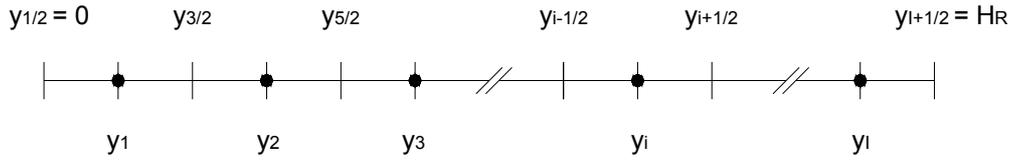


Figura G.1: Discretización espacial en una geometría plana.

Esta última ecuación puede ser resuelta tanto para $I_\lambda(y_{i+1/2}, \mu_m)$ como para $I_\lambda(y_{i-1/2}, \mu_m)$:

$$I_\lambda(y_{i+1/2}, \mu_m) = \left(\frac{1 - \frac{\beta_\lambda \Delta y_i}{2\mu_m}}{1 + \frac{\beta_\lambda \Delta y_i}{2\mu_m}} \right) I_\lambda(y_{i-1/2}, \mu_m) + \frac{q_\lambda(y_i, \mu_m)}{\frac{\mu_m}{\Delta y_i} + \frac{\beta_\lambda}{2}} \quad \mu_m > 0 \quad (G.3)$$

$$I_\lambda(y_{i-1/2}, \mu_m) = \left(\frac{1 + \frac{\beta_\lambda \Delta y_i}{2\mu_m}}{1 - \frac{\beta_\lambda \Delta y_i}{2\mu_m}} \right) I_\lambda(y_{i+1/2}, \mu_m) + \frac{q_\lambda(y_i, \mu_m)}{\frac{\mu_m}{\Delta y_i} + \frac{\beta_\lambda}{2}} \quad \mu_m < 0 \quad (G.4)$$

con:

$$\Delta y_i = y_{i+1/2} - y_{i-1/2} \quad (G.5)$$

Para resolver las Ecs. (G.3) y (G.4) se debe elegir un procedimiento de marcha adecuado para barrer la grilla de integración a lo largo de las coordenadas “y” y “ θ ”. Se comienza con una de las condiciones de contorno, en $y = 0$, y se continúa en sentido positivo de la coordenada utilizando la Ec. (G.3). Luego se resuelve el balance en la dirección inversa comenzando con la condición de contorno en $y = H_R$ utilizando la Ec.

(G.4). Sin embargo como el término fuente es función de las intensidades de radiación en todas las direcciones se debe implementar un método iterativo de cálculo comenzando con un valor inicial de q_λ .

APÉNDICE H

**SIMILITUD MATEMÁTICA DE LA TRANSFERENCIA
DE RADIACIÓN CON EL FACTOR DE EFECTIVIDAD
DE TRANSFERENCIA DE MATERIA EN PARTÍCULAS
CATALÍTICAS ESFÉRICAS**

Por definición:

$$e_p^a(r) = \underbrace{\kappa_p G_p(r)}_{\text{Equivalente a una cinética de primer orden}} \quad (G.1)$$

En $r = R_p$:

$$e_p^a(R_p) = \kappa_p G_p(R_p) \quad (G.2)$$

Considerando la Ec. (III.25):

$$\underbrace{\frac{1}{3\beta_p} \nabla^2 \Big|_r G_p}_{\text{Atenuación}} = \underbrace{\kappa_p G_p}_{\text{Absorción}} \quad (G.3)$$

El primer término es equivalente a la difusión molecular en el problema de transferencia de materia, y el segundo término es análogo a una reacción de primer orden (siguiendo el mismo tipo de similitud).

De la aproximación de Eddington (Ec. (III.24)) y tomando en cuenta la existencia de un área superficial externa por unidad de volumen de partícula ($a_{V_p,Ext}$):

$$-a_{V_p,Ext} q_{r,p}(R_p) = \frac{a_{V_p,Ext}}{3\beta_p} \nabla G_p \Big|_{R_p} = \underbrace{e_{p,eff}^a}_{\substack{\text{Velocidad de Absorción} \\ \text{de Radiación Effective} \\ \text{en la Partícula}}} \quad (G.4)$$

Como es conocido, para una partícula esférica $a_{V_p,Ext} = 3/R_p$.

La interpretación del valor de $e_{p,eff}^a$ se puede realizar claramente si uno considera la partícula como un sumidero de radiación que es perturbado por un campo de radiación externo. Este último es el campo de radiación existente en la suspensión, en la posición

donde la superficie externa de la partícula está localizada. De acuerdo a sus propiedades ópticas, dicha partícula puede absorber todo o parte del flujo de radiación que incide sobre su superficie.

Utilizando la Ec. (III.28) y resolviendo la Ec. (G.4) es posible calcular el valor de la velocidad de absorción de radiación efectiva en la partícula:

$$e_{p,\text{eff}}^a = \frac{1}{\beta_p R_p} \left(\nabla \Big|_r G_p \Big|_{R_p} \right) = G_p(R_p) \left(\frac{\gamma^2}{\beta_p} \right) \left[\frac{1}{\gamma R_p} \left(\frac{1}{\tanh(\gamma R_p)} - \frac{1}{\gamma R_p} \right) \right] \quad (\text{G.5})$$

Definiendo $\gamma R_p = 3\gamma^*$ en analogía con el módulo de Thiele para la transferencia de materia:

$$e_{p,\text{eff}}^a = G_p(R_p) \beta_p (1 - \omega_p) \underbrace{\left[\frac{1}{\gamma^*} \left(\frac{1}{\tanh(3\gamma^*)} - \frac{1}{3\gamma^*} \right) \right]}_{\eta^*} \quad (\text{G.6})$$

De este modo, se puede escribir la relación existente entre la velocidad de absorción de radiación efectiva con $G_p(R_p)$ de la siguiente manera (nótese que $\kappa_p = \beta_p(1 - \omega_p)$):

$$e_{p,\text{eff}}^a = \underbrace{\kappa_p G_p(R_p)}_{e_p^a(R_p)} \times \eta^* \quad (\text{G.7})$$

La Ec. (G.7) puede interpretarse como:

$$\eta^*(\gamma^*) = \frac{e_{p,\text{eff}}^a}{e_p^a(R_p)} = \frac{\left[\begin{array}{c} \text{LVRPA eficientemente} \\ \text{absorbida dentro de la partícula} \end{array} \right]}{\left[\begin{array}{c} \text{LVRPA absorbida en la} \\ \text{superficie de la partícula} \end{array} \right]} \quad (\text{G.8})$$

Se puede ver que η^* es una eficiencia que significa cuan operativa puede ser la penetración de radiación que llega dentro de la partícula llevando a cabo su objetivo; es decir, es la relación entre la radiación total absorbida dentro de la partícula (la LVRPA) con respecto a lo que se mide sobre la superficie externa, donde la absorción de radiación toma su valor máximo. Este valor máximo es atenuado cuando la luz va penetrando dentro de la partícula, de acuerdo a las propiedades ópticas de esta última.

En la Ec. (G.4) se ha definido el valor de $e_{p,\text{eff}}^a$ a partir del flujo de radiación neto absorbido por la partícula, proveniente del volumen externo de la suspensión. Una alternativa para la definición de $e_{p,\text{eff}}^a$ se puede obtener de los valores de LVRPA existentes dentro de la partícula, promediada sobre todo su volumen:

$$e_{p,\text{eff}}^a = \frac{4\pi}{V_p} \int_0^{R_p} e_p^a(r) r^2 dr = \langle e_p^a \rangle_{V_p} \quad (\text{G.9})$$

Cuando la Ec. (G.9) es integrada da el mismo resultado que la Ec. (G.6). En este sentido se puede ver claramente si la LVRPA dentro de la partícula no hará un uso efectivo de la radiación disponible. Lo opuesto ocurre cuando los perfiles de radiación son más suaves. De este modo, la eficiencia es una función exclusiva del espesor óptico, que en el caso de una partícula es representado por el parámetro γ^* .

APÉNDICE I

CÁLCULO DE LA LONGITUD DE ENTRADA AL REACTOR PARA ALCANZAR UN FLUJO LAMINAR COMPLETAMENTE DESARROLLADO

El número adimensional de Reynolds para tubos con sección no circular se define como (Bird et al. (1960)):

$$Re = \frac{4 R_h \rho \langle v_{z,S} \rangle}{\mu} = \frac{4 R_h \rho Q}{\mu A_R} = \frac{4 R_h \rho Q}{\mu W_R H_R} \quad (I.1)$$

Siendo R_h el radio hidráulico, que para el caso del reactor de placas planas:

$$R_h = \frac{\text{Área de la corriente}}{\text{Perímetro mojado}} = \frac{A_R}{2(W_R + H_R)} = \frac{W_R H_R}{2(W_R + H_R)} \quad (I.2)$$

Según Kays y Crawford (1980), una buena aproximación para la longitud de entrada, para que se desarrolle completamente el perfil de velocidad laminar en un tubo de sección circular, es función del Re y del diámetro del tubo D:

$$\frac{L_{\text{entrada}}}{D} = \frac{Re}{20} \quad (I.3)$$

Para tuberías de sección rectangular se puede considerar que:

$$D = 4 R_h \quad (I.4)$$

Combinando las ecuaciones anteriores se puede obtener la longitud de entrada para desarrollar el flujo laminar en el reactor de placas planas:

$$L_{\text{entrada}} = \frac{W_R H_R \rho Q}{5 \mu (W_R + H_R)^2} \quad (I.5)$$

Con esta ecuación se probaron diferentes caudales de recirculación bajo régimen laminar y diferentes dimensiones del reactor, algunas de ellas acotadas por otras variables de diseño. Por ejemplo, el ancho del reactor estaba acotado por el largo de las lámparas UV, no pudiendo superar los 8 cm para que el campo de radiación sea

uniforme en todo el ancho del reactor. Además la longitud del reactor no podía ser muy grande para que no quedara desproporcionado respecto del resto del sistema. De este modo, teniendo en cuenta todas estas relaciones de compromiso, con un espesor de 1 cm, un ancho de 8 cm y un $Re \approx 850$ se logró una longitud de entrada de 75 cm. Hay que notar que este Re corresponde a un caudal de aproximadamente de $38 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, que es aproximadamente la mitad del caudal máximo alcanzado en el reactor. Sin embargo, como se verá en los próximos capítulos, trabajando con el máximo caudal es una buena aproximación el modelo de mezcla perfecta para modelar el balance de materia, en donde no se necesita el perfil de velocidad. Por otro lado, para caudales menores de $38 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ sí es necesario un perfil de velocidad laminar bien definido para aplicarlo al modelo bidimensional del balance de materia. Nótese que si se hubiese calculado la longitud de entrada con el máximo caudal, ésta sería el doble, llegando a superar los 180 cm la longitud total del reactor y siendo éste muy poco manipulable. De igual manera afecta el espesor del reactor. Por el contrario, la longitud de entrada es inversamente proporcional al ancho del reactor. Esto último se debe a que, si $H_R \ll W_R$, la Ec. (I.5) puede aproximarse a:

$$L_{\text{entrada}} = \frac{H_R \rho Q}{5 \mu W_R} \quad (\text{I.6})$$

La longitud de salida del reactor no afecta demasiado el perfil de velocidad. Perry (1990) sugiere que puede despreciarse la longitud de salida para $Re > 100$, o para valores muy bajos de Re considerarse igual a un radio del tubo. En este caso, para el reactor de placas planas, se dejaron 10 cm de longitud de salida.

APÉNDICE J

ACTINOMETRÍA CON FERRIOXALATO DE POTASIO.

TÉCNICA EXPERIMENTAL

J.1. Preparación de soluciones y reactivos

Se deben preparar las siguientes soluciones y reactivos, necesarios para realizar la actinometría:

i) Fenantrolina 0.2 % en peso. Disolver 2 g de fenantrolina en agua y llevar a 1 L de solución.

ii) Buffer para medición espectrofotométrica. Disolver 82 g de acetato de sodio trihidratado, agregar 10 ml de H₂SO₄ concentrado y llevar a 1 L de solución.

iii) Solución de Fe₂(SO₄)₃ 0.2 M. Disolver 111.74 g de Fe₂(SO₄)₃.nH₂O, agregar 55 ml de H₂SO₄ concentrado y llevar a 1 L de solución.

iv) Solución de K₂C₂O₄ 1.2 M. Disolver 221.09 g de K₂C₂O₄ (oxalato de potasio) en agua y llevar a 1 L de solución.

v) Solución actinométrica de ferrioxalato de potasio (K₃Fe(C₂O₄)₃) 0.02M. Mezclar 50 ml de solución de Fe₂(SO₄)₃ 0.2 M con 50 ml de solución de K₂C₂O₄ 1.2 M y llevar a 1 L de solución.

vi) Solución de EDTA 0.1 M. Disolver 37.29 g de sal disódica de EDTA en agua y llevar a 1 L de solución.

vii) Ácido salicílico.

viii) Solución de glicina. Disolver 30 gr de glicina en agua y llevar a 1 L de solución.

ix) Solución de Ca⁺² 0.1 M. Disolver 10.009 g de CaCO₃, previamente secado a 200° C, en HCl diluido hasta que se finalice el desprendimiento de CO₂. Llevar a 1 L de solución.

x) Solución buffer pH 11. Disolver 70 g de NH_4Cl en agua, agregar 570 ml de NH_3 acuoso concentrado y llevar a 1 L de solución.

xi) Indicador. Mezclar 0.25 g de Negro de Eriocromo T (NET) con 100 g de NaCl .

J.2. Procedimiento

J.2.1. Estandarización de la solución de EDTA 0.1 M con CaCO_3

En un erlenmeyer de 250 ml colocar 25 ml de solución de Ca^{+2} 0.1 M, 4 ml de buffer pH 11 y una pizca de NET. Valorar hasta azul puro. Repetir por triplicado. La concentración exacta de EDTA se calcula de la siguiente manera:

$$C_{\text{EDTA}} [\text{M}] = \frac{\text{Peso CaCO}_3 [\text{g}]}{100.09 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \frac{25 \text{ ml Ca}^{+2}}{\text{Volumen EDTA} [\text{ml}]} \quad (\text{J.1})$$

J.2.2. Estandarización de la solución de Fe^{+3}

En un vaso de 250 ml colocar 10 ml de solución de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2$ 0.2 M, agregar 20 mg de ácido salicílico y 10 ml de solución de glicina (30 g L^{-1}). El pH es aproximadamente igual a 2.5. Calentar a 40°C y valorar con EDTA. El color final es amarillo tirando a ocre. Repetir tres veces. La molaridad se calcula de la siguiente manera:

$$C_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3} [\text{M}] = \frac{1}{2} C_{\text{Fe}^{+3}} [\text{M}] = \frac{1}{2} \frac{\text{Volumen EDTA} [\text{ml}] C_{\text{EDTA}} [\text{M}]}{\text{Volumen Fe}^{+3} [\text{ml}]} \quad (\text{J.2})$$

J.2.3. Medición actinométrica

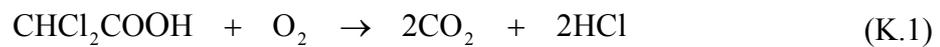
Irradiar la solución actinométrica de ferrioxalato de potasio, tomar una alícuota de 1 ml e introducirla en un matraz aforado de 100 ml. Agregar 2 ml de fenantrolina y 0.5 ml de buffer para medición espectrofotométrica. Enrasar y mezclar. Esperar por lo menos media hora. El blanco se prepara de igual forma, aunque sin solución irradiada. Medir el complejo anaranjado rojizo formado en espectrofotómetro a 510 nm.

APÉNDICE K

**RESULTADOS EXPERIMENTALES DE CORRIDAS
FOTOCATALÍTICAS REALIZADAS BAJO
CONDICIONES DE MEZCLA PERFECTA**

Las Figuras K.1 a la K.14 muestran la evolución de la concentración del contaminante (ácido dicloroacético), determinada por cromatografía de intercambio iónico, para cada corrida experimental realizada bajo condiciones de mezcla perfecta.

Además, en estas gráficas se muestra la concentración de DCA en función del tiempo calculada a partir de la concentración de cloruro medida por cromatografía, según la estequiometría de la siguiente reacción (Ollis et al., 1984):



Es decir que por cada mol de DCA consumido se generan dos moles de cloruros. Por lo tanto, es posible calcular una concentración de DCA equivalente a los cloruros producidos, si la reacción de la Ec. (K.1) respeta esa estequiometría, de la siguiente manera:

$$C_{\text{A,Cl}^-} = C_{\text{A}}^0 - \frac{C_{\text{Cl}^-}}{2} \quad (\text{K.2})$$

Donde $C_{\text{A,Cl}^-}$ es la concentración de DCA equivalente a los cloruros generados y C_{A}^0 es la concentración inicial de DCA, medida por cromatografía.

Se puede realizar un análisis similar con el carbono orgánico total (TOC) medido de cada muestra extraída de las corridas fotocatalíticas. Si la reacción fotocatalítica no presenta intermediarios estables, el TOC medido corresponde exclusivamente a la presencia de DCA. Por lo tanto, la concentración de DCA equivalente a la concentración de carbono orgánico total en partes por millón (ppm) se puede calcular como:

$$C_{A,TOC} [\text{mM}] = \frac{\text{TOC} [\text{ppm}]}{2 \times 12 \text{ g mol}^{-1}} \quad (\text{K.3})$$

Se puede observar de las gráficas que existe una buena concordancia entre las tres concentraciones correspondientes al DCA, obtenidas por los diferentes caminos vistos más arriba. Se puede concluir que la reacción de degradación fotocatalítica del ácido dicloroacético no presenta intermediarios estables (ya sea por el análisis del TOC o por la ausencia de otros picos en el cromatograma (Figura IV.7)). Además cierra el balance de cloruros y DCA según la estequiometría de la reacción de la Ec. (K.1), tal como lo predijeron Zalazar et al. (2005a).

Hay que observar que las corridas 4 y 5 (Figuras K.4 y K.5) no presentan mediciones de carbono orgánico total ya que el equipo estuvo fuera de servicio durante esas corridas.

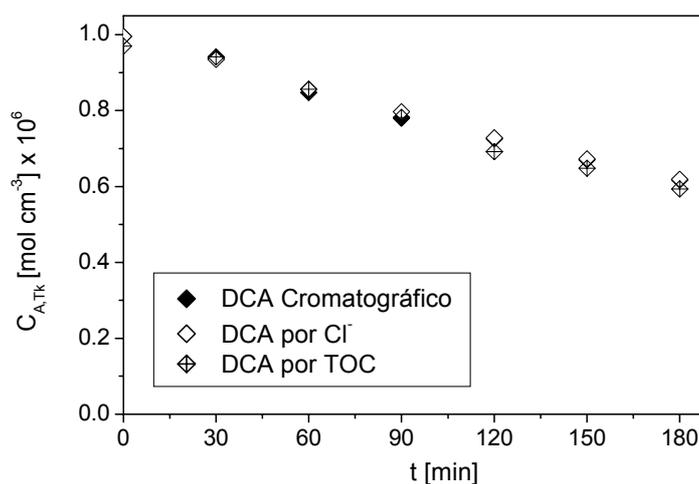


Figura K.1: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 1. $C_{mc} = 0.1 \text{ g L}^{-1}$. $C_A^0 = 1 \text{ mM}$. Nivel de irradiación 100 %.

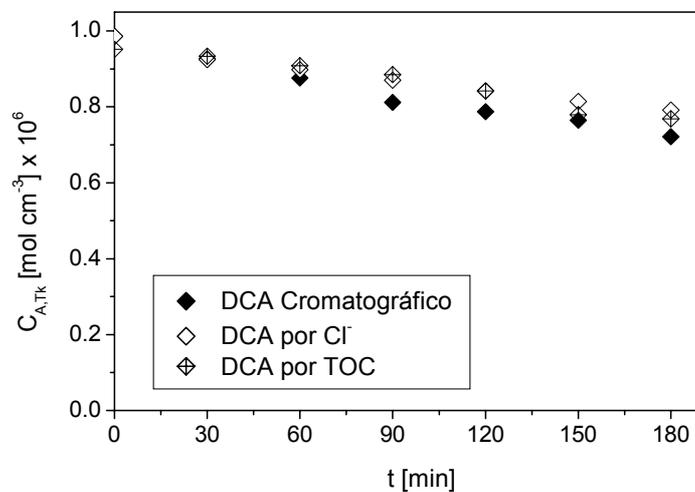


Figura K.2: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 2. $C_{mc} = 0.1 \text{ g L}^{-1}$. $C_A^0 = 1 \text{ mM}$. Nivel de irradiación 45 %.

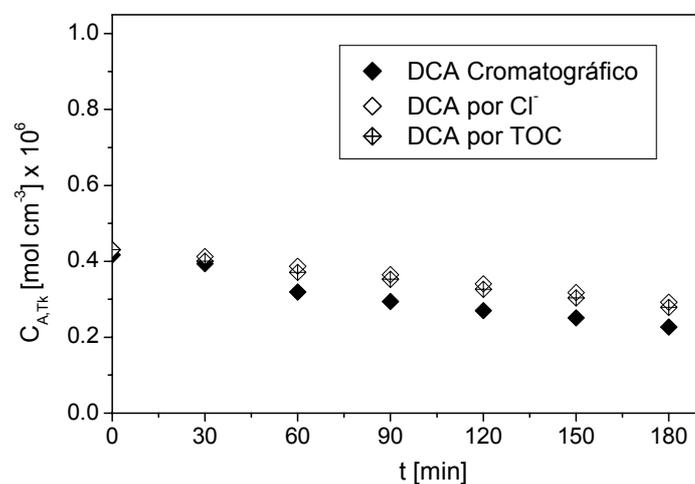


Figura K.3: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 3. $C_{mc} = 0.1 \text{ g L}^{-1}$. $C_A^0 = 0.5 \text{ mM}$. Nivel de irradiación 100 %.

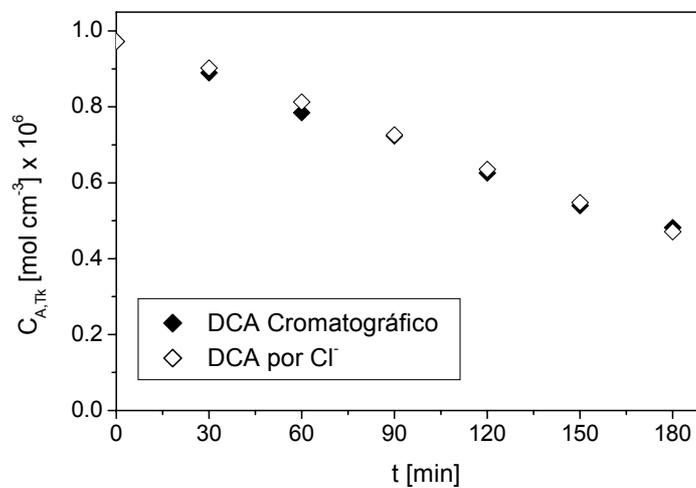


Figura K.4: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 4. $C_{mc} = 0.25$ g L⁻¹. $C_A^0 = 1$ mM. Nivel de irradiación 100 %.

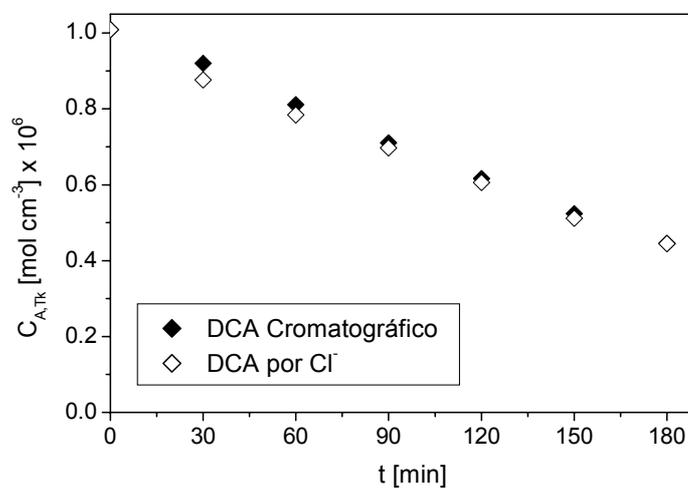


Figura K.5: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 5. $C_{mc} = 0.25$ g L⁻¹. $C_A^0 = 1$ mM. Nivel de irradiación 45 %.

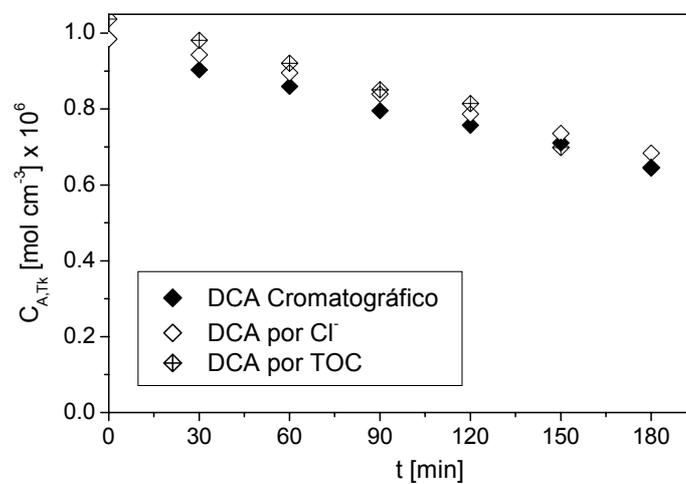


Figura K.6: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 6. $C_{mc} = 0.25$ g L⁻¹. $C_A^0 = 1$ mM. Nivel de irradiación 20 %.

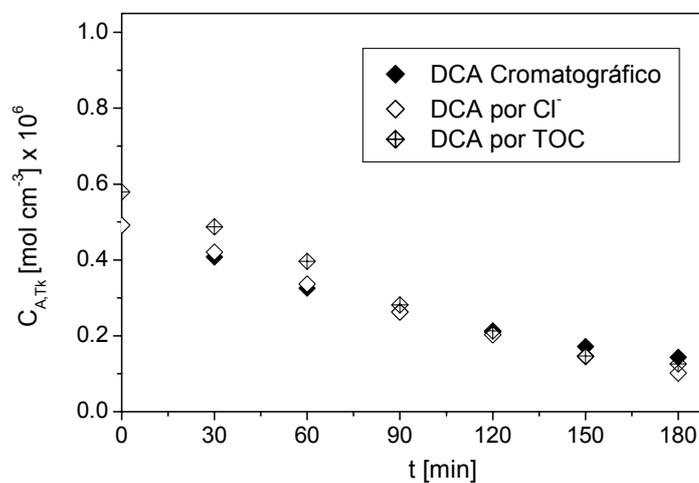


Figura K.7: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 7. $C_{mc} = 0.25$ g L⁻¹. $C_A^0 = 0.5$ mM. Nivel de irradiación 100 %.

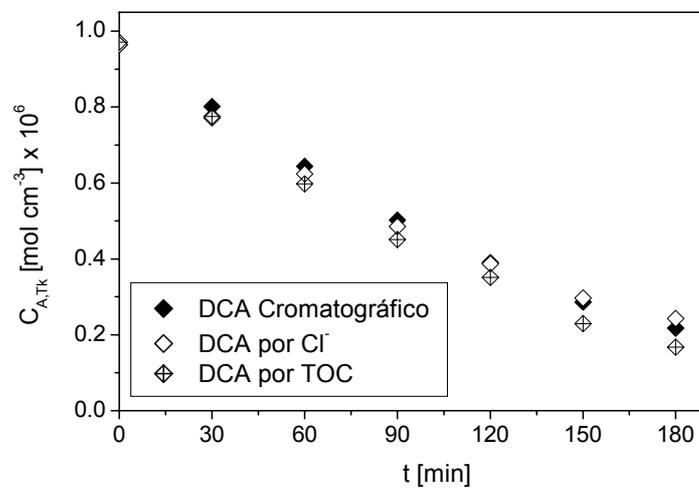


Figura K.8: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 8. $C_{mc} = 0.5 \text{ g L}^{-1}$. $C_A^0 = 1 \text{ mM}$. Nivel de irradiación 100 %.

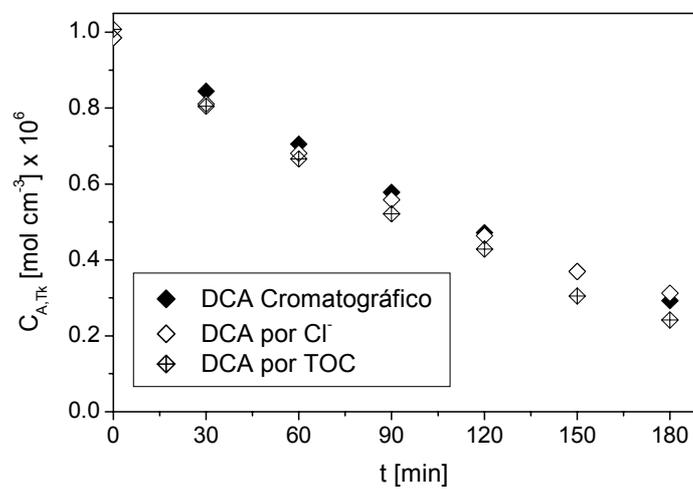


Figura K.9: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 9. $C_{mc} = 0.5 \text{ g L}^{-1}$. $C_A^0 = 1 \text{ mM}$. Nivel de irradiación 45 %.

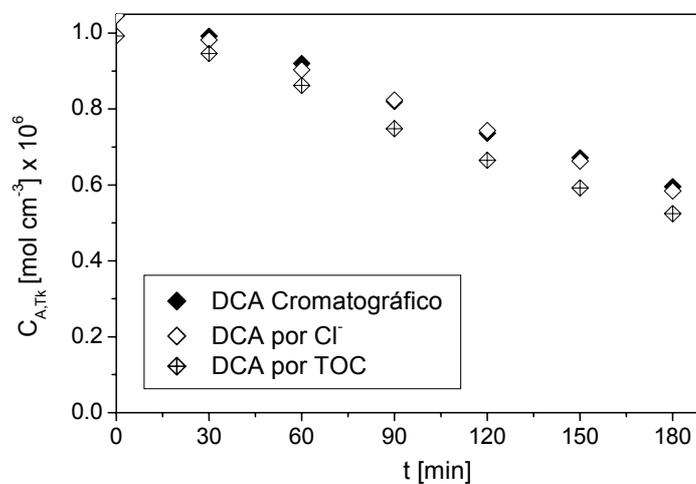


Figura K.10: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 10. $C_{mc} = 0.5 \text{ g L}^{-1}$. $C_A^0 = 1 \text{ mM}$. Nivel de irradiación 20 %.

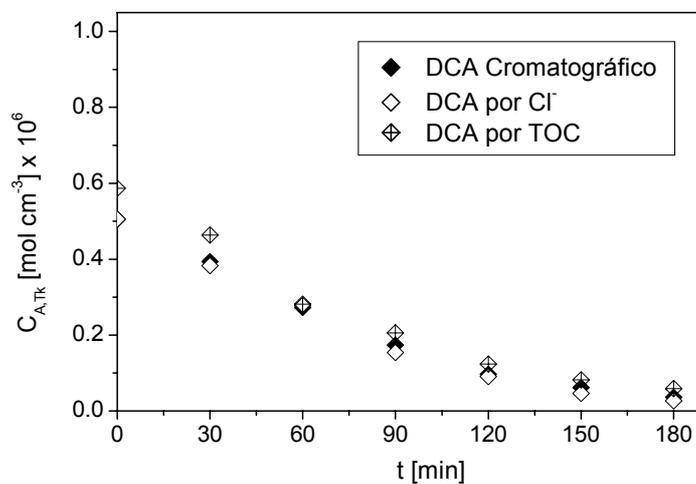


Figura K.11: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 11. $C_{mc} = 0.5 \text{ g L}^{-1}$. $C_A^0 = 0.5 \text{ mM}$. Nivel de irradiación 100 %.

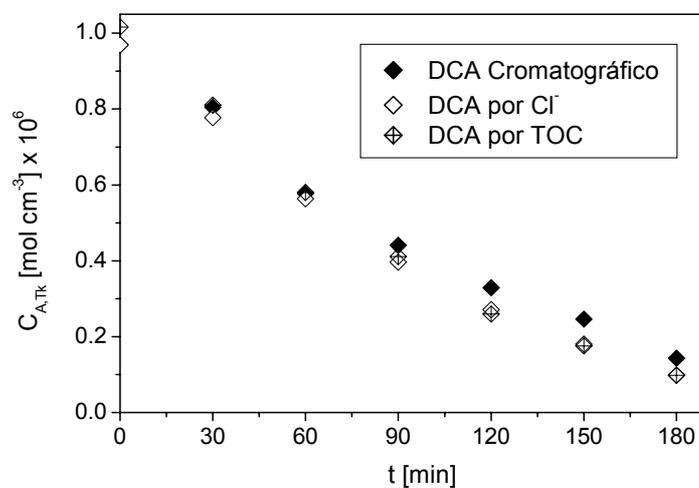


Figura K.12: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 12. $C_{mc} = 1.0 \text{ g L}^{-1}$. $C_A^0 = 1 \text{ mM}$. Nivel de irradiación 45 %.

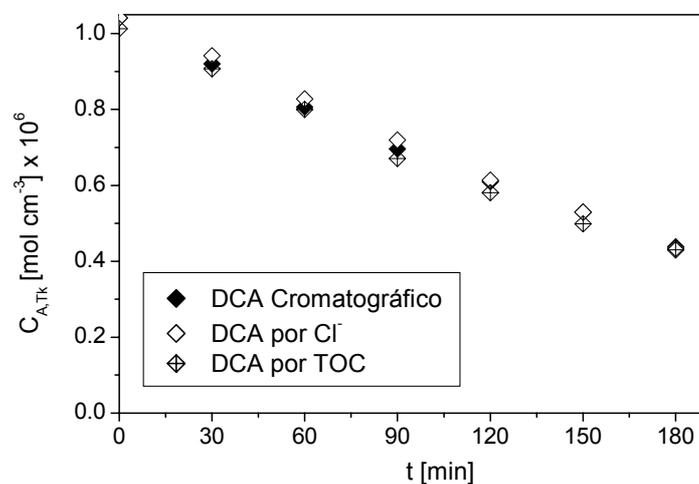


Figura K.13: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 13. $C_{mc} = 1.0 \text{ g L}^{-1}$. $C_A^0 = 1 \text{ mM}$. Nivel de irradiación 20 %.

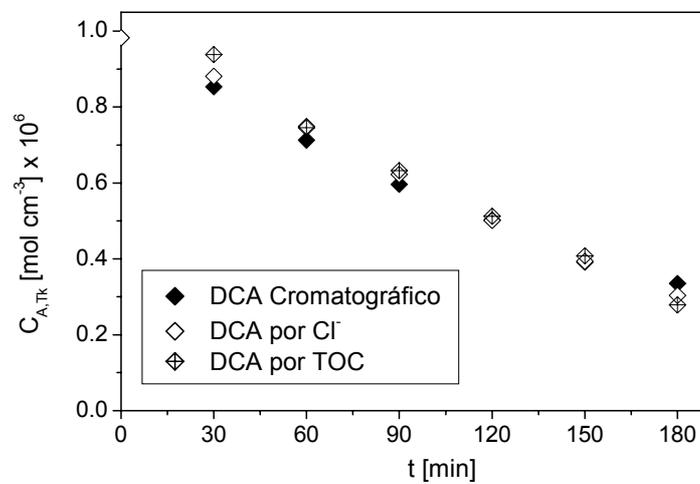


Figura K.14: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 14. $C_{mc} = 2.0 \text{ g L}^{-1}$. $C_A^0 = 1 \text{ mM}$. Nivel de irradiación 20 %.

APÉNDICE L

ANÁLISIS DE DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE AGLOMERADOS CATALÍTICOS MEDIANTE MICROSCOPIA ÓPTICA

Se prepararon muestras de suspensiones acuosas de dióxido de titanio de diferentes concentraciones máscas y pH para su observación en un microscopio óptico (Tabla L.1). El pH de cada muestra se ajustó con la concentración de DCA.

Tabla L.1: Muestras preparadas para la medición del diámetro de aglomerado con microscopía óptica.

Muestra	C_{mc} g/L	C_A^0 mM	pH
1	0.1	1	3
2	0.5	1	3
3	2	1	3
4	0.1	0.1	4
5	0.1	0	5

Las Figuras L.1 a la L.6 muestran las micrografías tomadas de cada muestra. Todas las micrografías tienen una amplificación de $800 \times$, excepto la Figura L.4, correspondiente a la muestra 3, con una magnificación de $320 \times$. Se observa que a pH ácido se favorece la formación de aglomerados de partículas de dióxido de titanio (Martín et al., 1993). Además cuanto mayor es la concentración de catalizador se forman aglomeraciones más grandes.

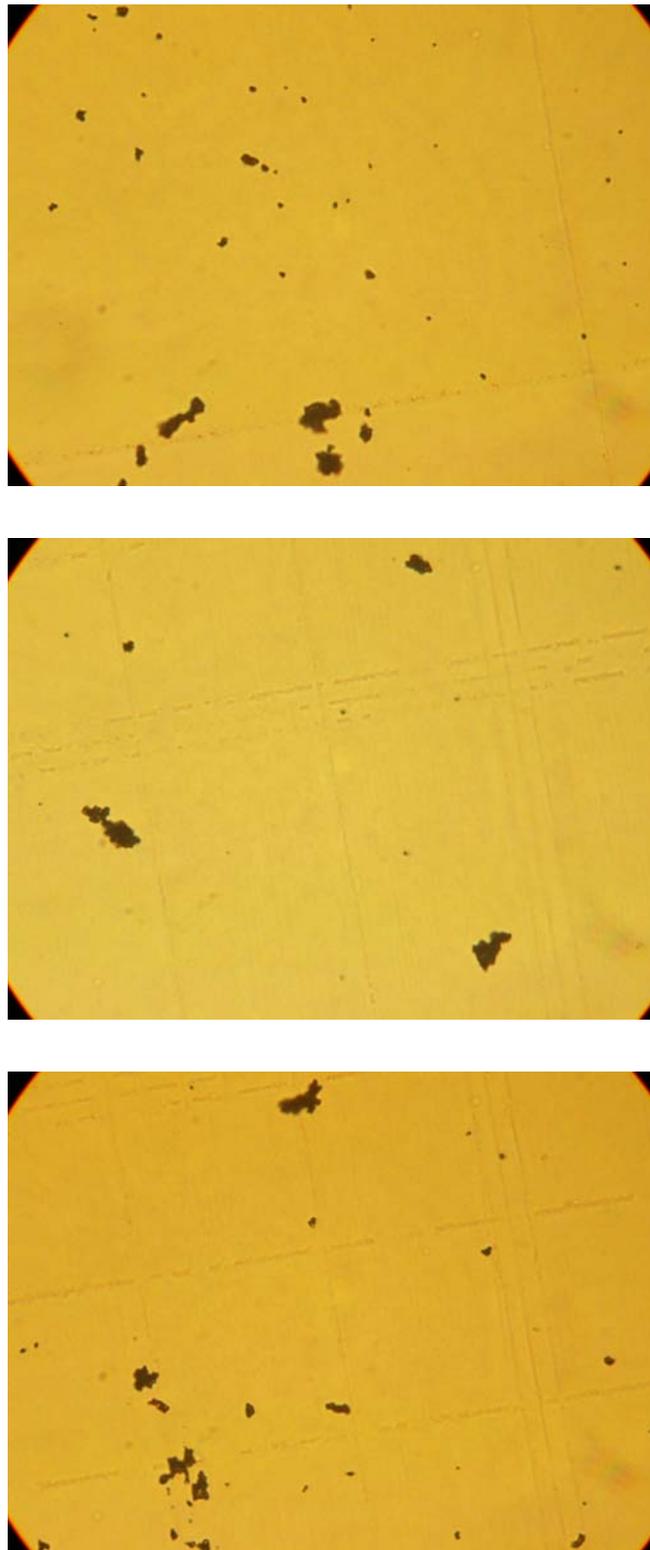


Figura L.1: Micrografías de la muestra 1. Magnificación: 800 ×.

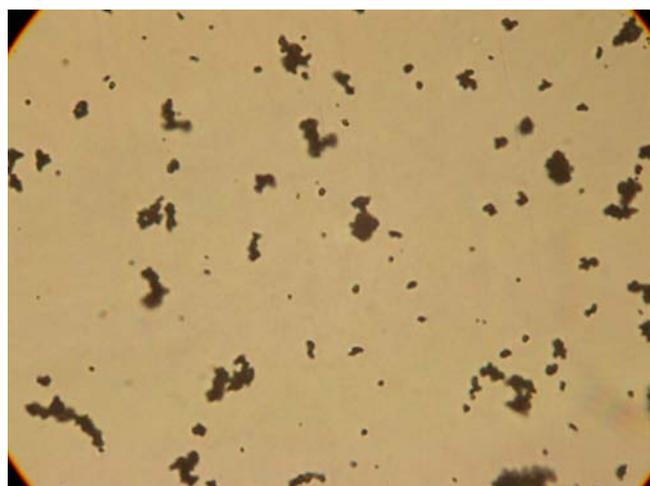
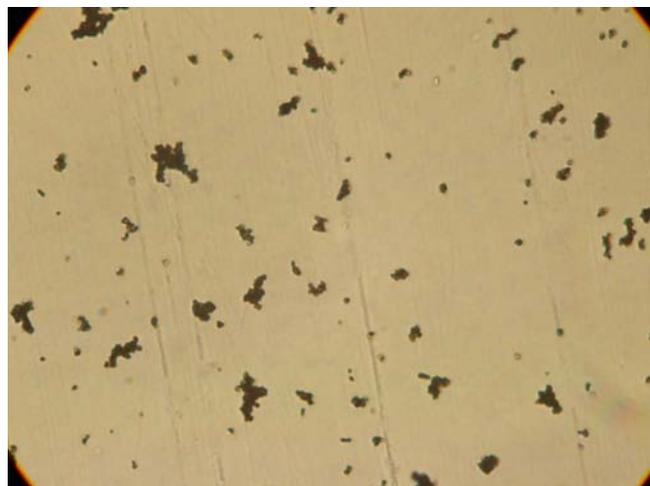
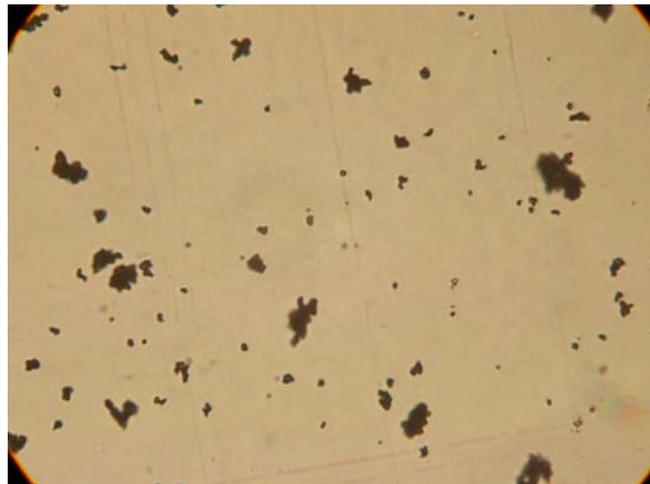


Figura L.2: Micrografías de la muestra 2. Magnificación: 800 ×.

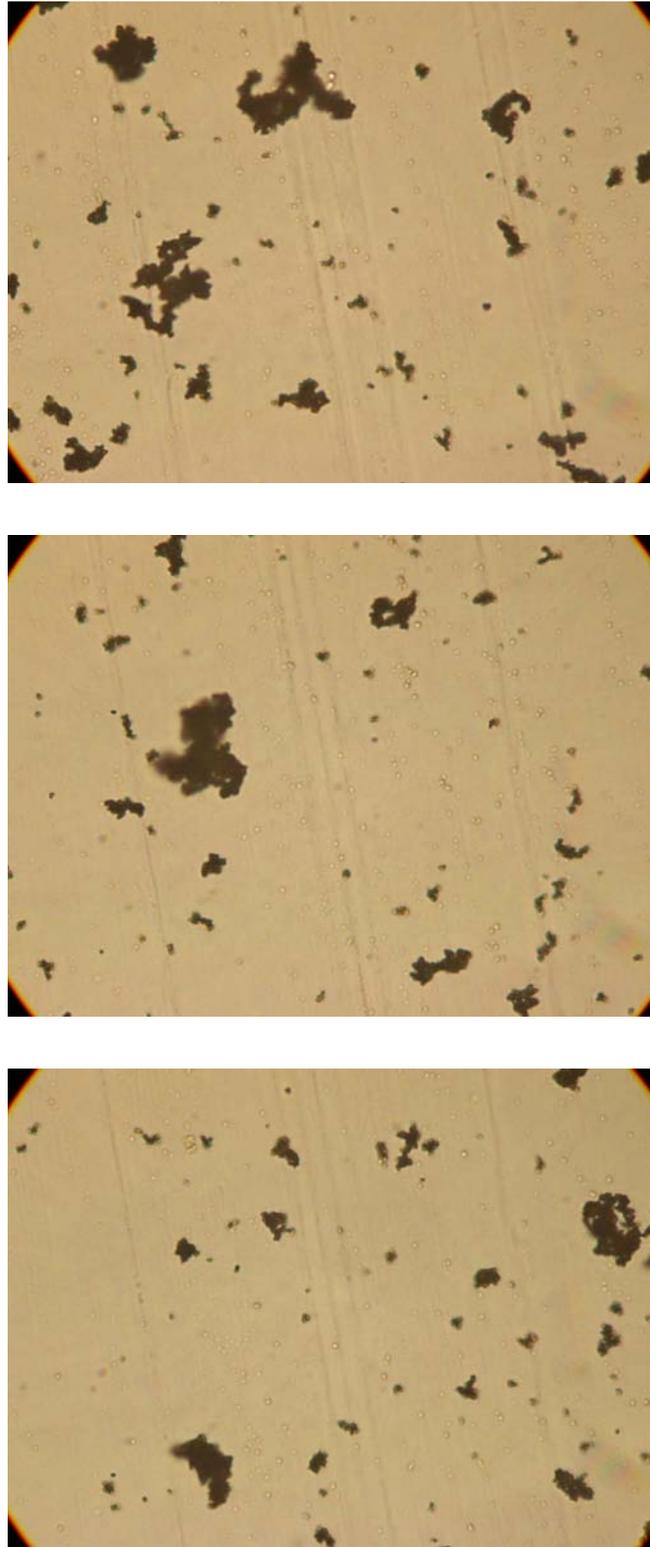


Figura L.3: Micrografías de la muestra 3. Magnificación: 800 ×.

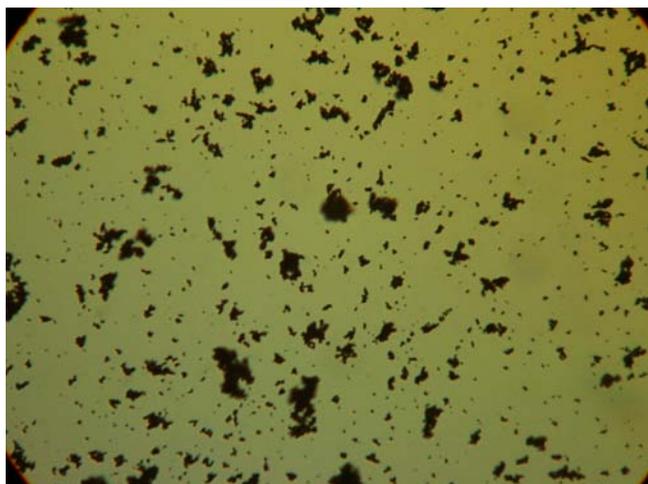
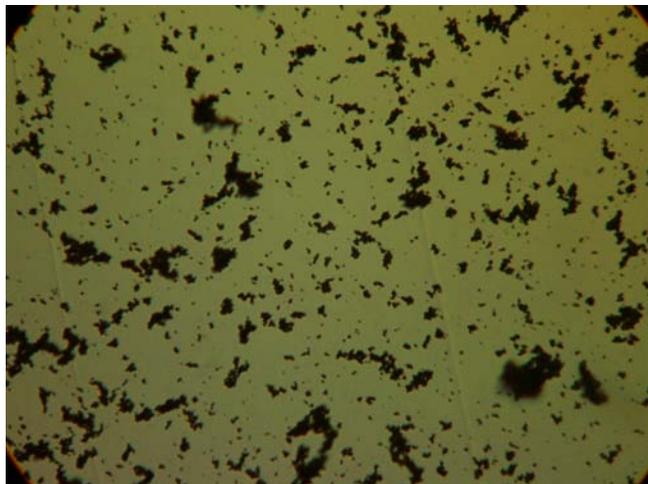
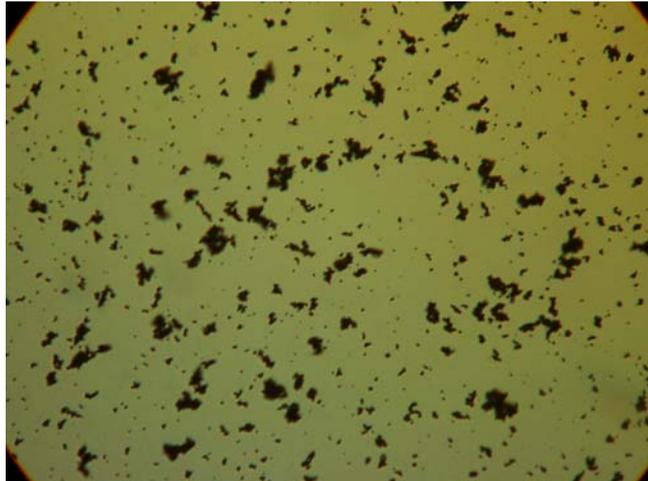


Figura L.4: Micrografías de la muestra 3. Magnificación: 320 ×.

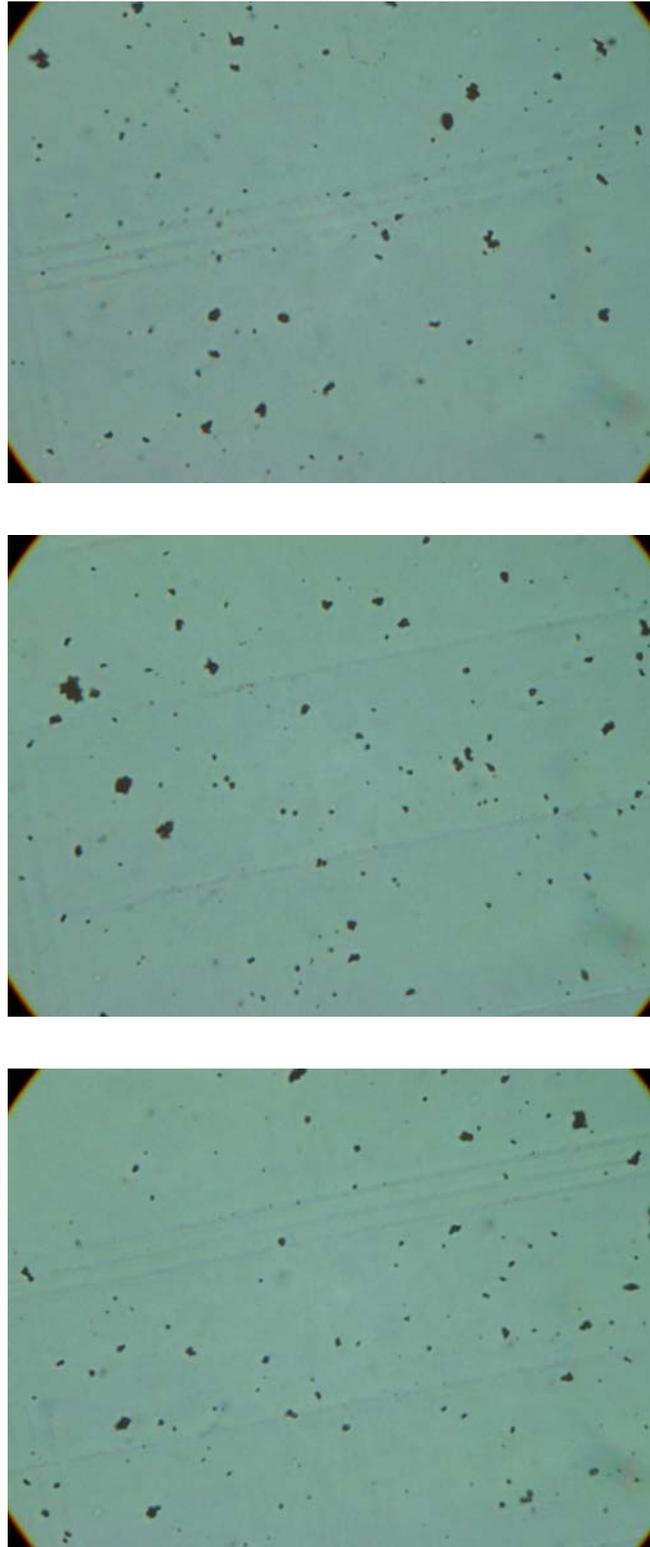


Figura L.5: Micrografías de la muestra 4. Magnificación: 800 ×.

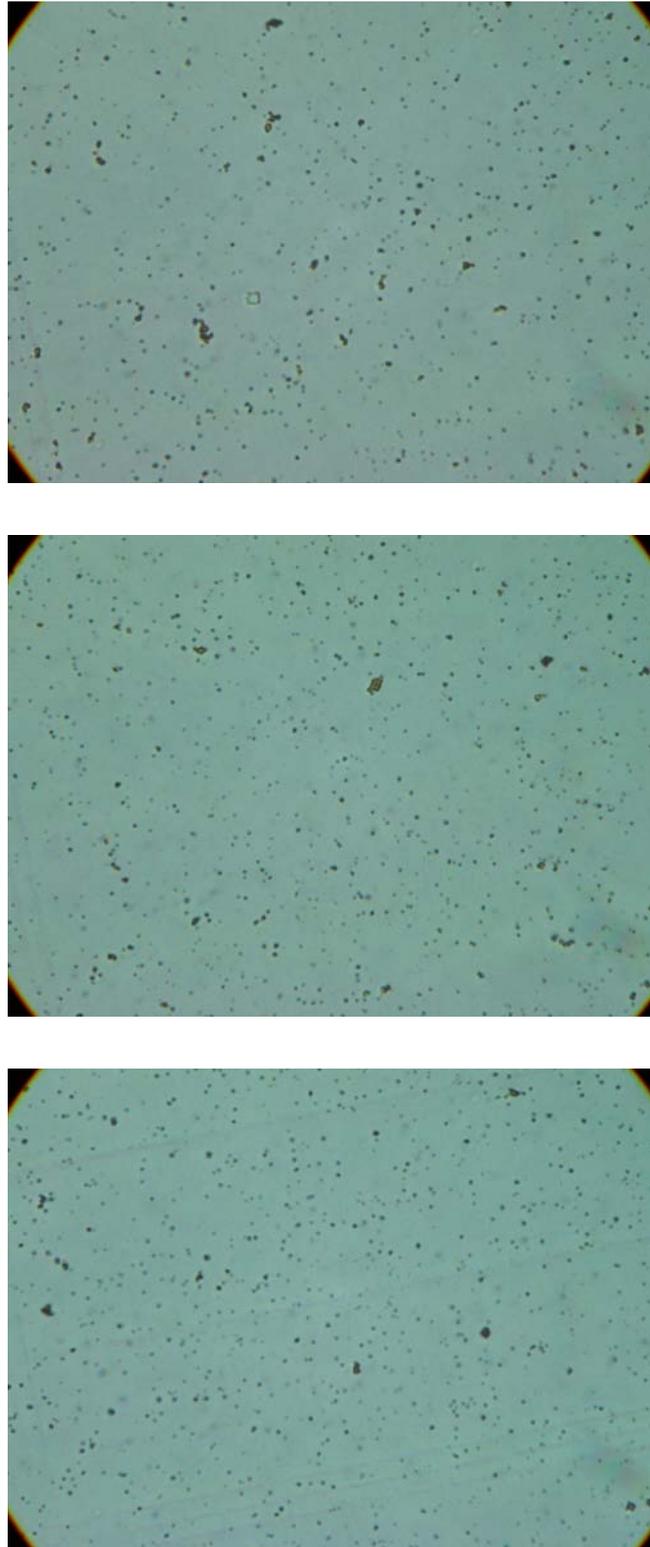


Figura L.6: Micrografías de la muestra 5. Magnificación: 800 ×.

Mediante métodos informáticos de análisis de imágenes y utilizando el diámetro equivalente de partícula y/o aglomerado se determinó la estadística de la distribución de tamaños de los aglomerados para cada muestra (Tabla L.2). La muestra 5, al presentar tamaños de partículas muy pequeños, no se le pudo realizar el análisis de imágenes para determinar la distribución de tamaños.

Tabla L.2: Estadísticas de la distribución de diámetro equivalente de partícula y/o aglomerado (d_p).

Muestra	C_{mc}	C_A^0	pH	Media	Mediana	Moda	Desviación Estándar
	g/L	mM		μm	μm	μm	μm
1	0.1	1	3	2.5	1.9	1.3	1.7
2	0.5	1	3	2.9	2.1	1.4	2.3
3	2	1	3	2.4	2.3	1.5	1.7
4	0.1	0.1	4	1.8	1.5	-	1.1

APÉNDICE M

RESULTADOS EXPERIMENTALES DE CORRIDAS FOTOCATALÍTICAS REALIZADAS BAJO CONTROL DIFUSIVO

Las Figuras M.1 a la M.10 muestran la evolución de la concentración del contaminante (ácido dicloroacético), determinada por cromatografía de intercambio iónico, para cada corrida experimental realizada en Capítulo VI de esta tesis bajo probables condiciones de control difusivo. Además en estas gráficas se muestra la concentración DCA en función del tiempo calculada a partir de la concentración de cloruro determinada por cromatografía y a partir de la medición del carbono orgánico total (TOC), según las Ecs. (K.2) y (K.3) respectivamente.

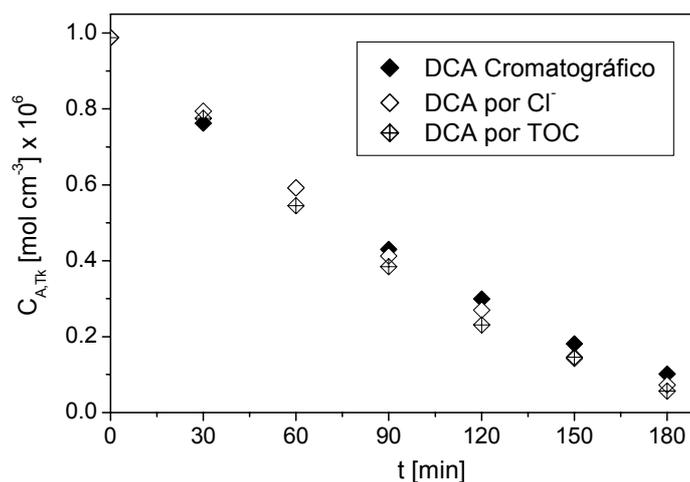


Figura M.1: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 1. $C_{mc} = 1 \text{ g L}^{-1}$. $Q = 76 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. $C_A^0 = 1 \text{ mM}$. Nivel de irradiación: 100 %.

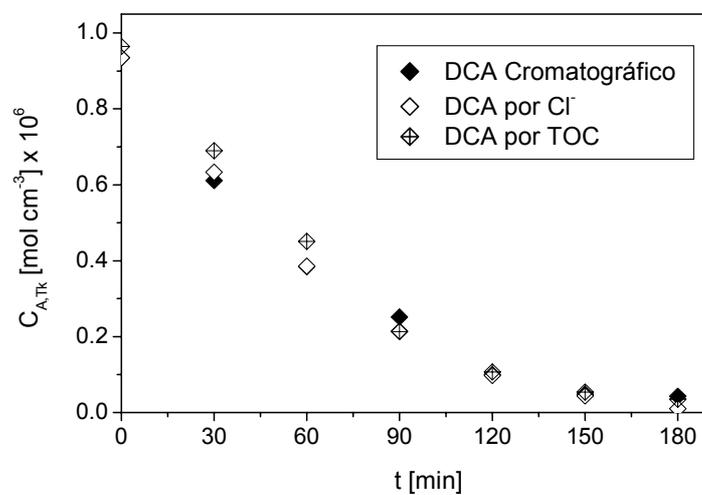


Figura M.2: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 2. $C_{mc} = 2 \text{ g L}^{-1}$. $Q = 76 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. $C_A^0 = 1 \text{ mM}$. Nivel de irradiación: 100 %.

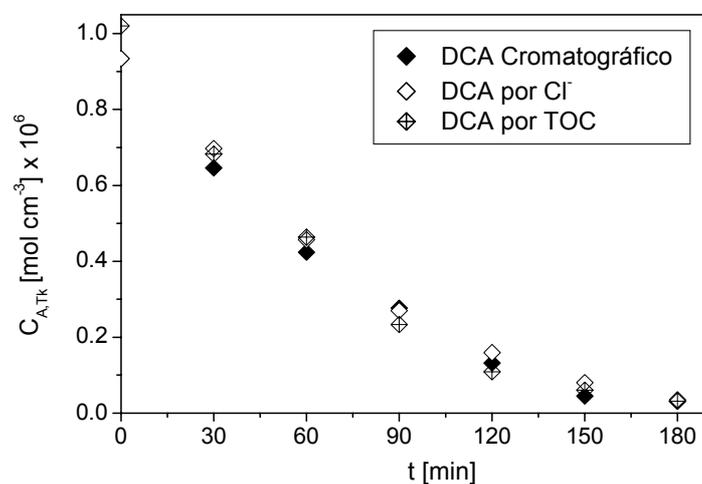


Figura M.3: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 3. $C_{mc} = 1.75 \text{ g L}^{-1}$. $Q = 36 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. $C_A^0 = 1 \text{ mM}$. Nivel de irradiación: 100 %.

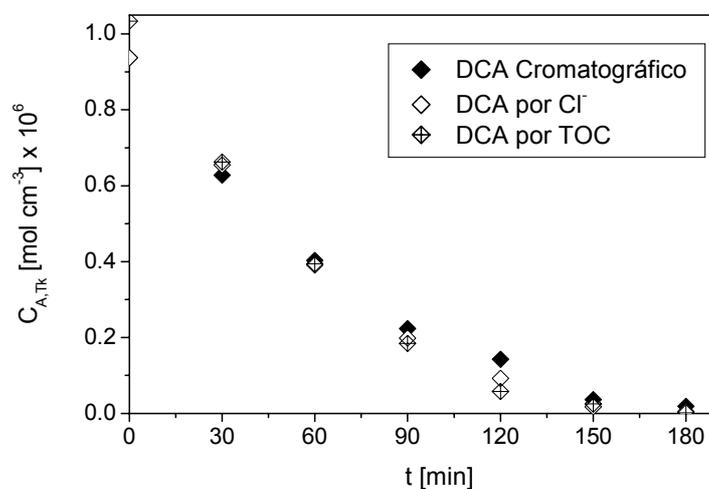


Figura M.4: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 4. $C_{mc} = 2.75$ g L⁻¹. $Q = 36$ cm³ s⁻¹. $C_A^0 = 1$ mM. Nivel de irradiación: 100 %.

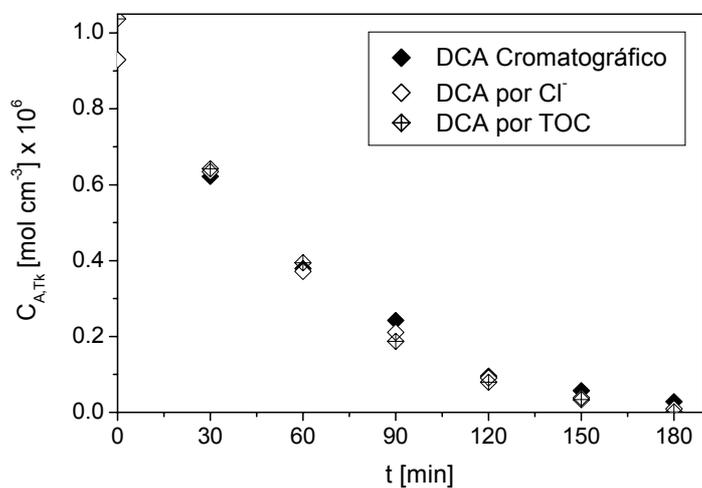


Figura M.5: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 5. $C_{mc} = 1.70$ g L⁻¹. $Q = 23$ cm³ s⁻¹. $C_A^0 = 1$ mM. Nivel de irradiación: 100 %.

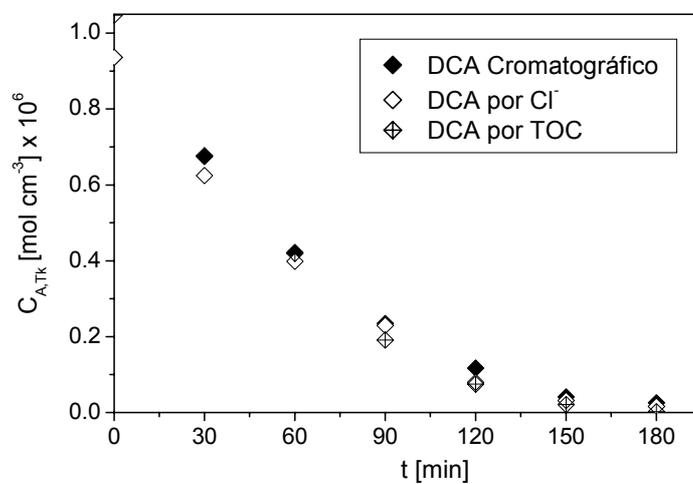


Figura M.6: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 6. $C_{mc} = 2.50$ g L⁻¹. $Q = 23$ cm³ s⁻¹. $C_A^0 = 1$ mM. Nivel de irradiación: 100 %.

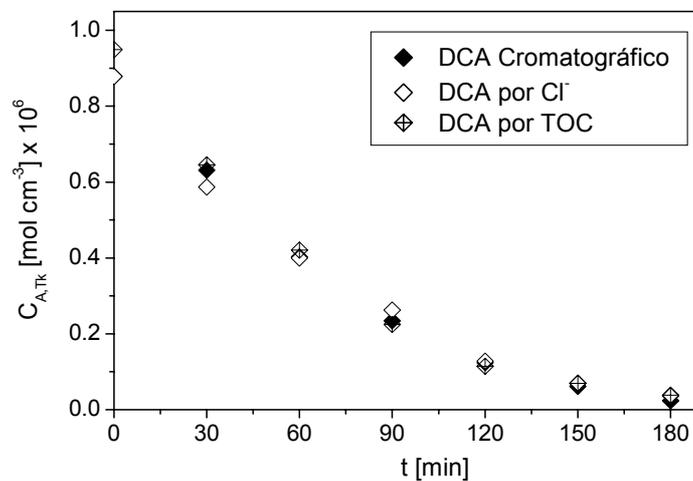


Figura M.7: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 7. $C_{mc} = 1.50$ g L⁻¹. $Q = 13$ cm³ s⁻¹. $C_A^0 = 1$ mM. Nivel de irradiación: 100 %.

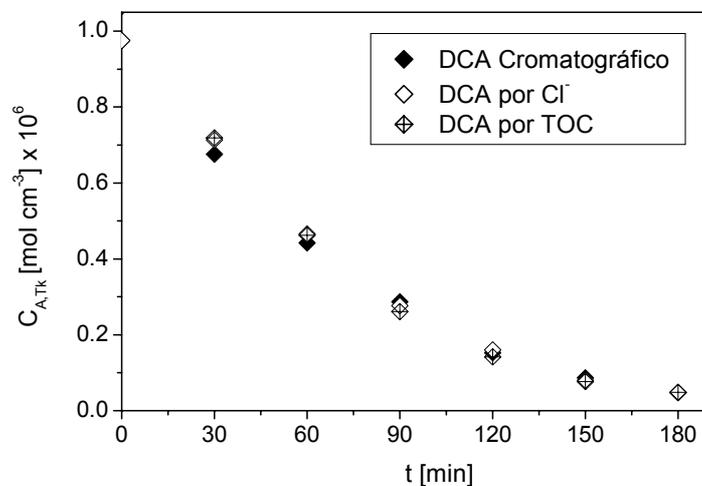


Figura M.8: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 8. $C_{mc} = 2.20$ g L⁻¹. $Q = 13$ cm³ s⁻¹. $C_A^0 = 1$ mM. Nivel de irradiación: 100 %.

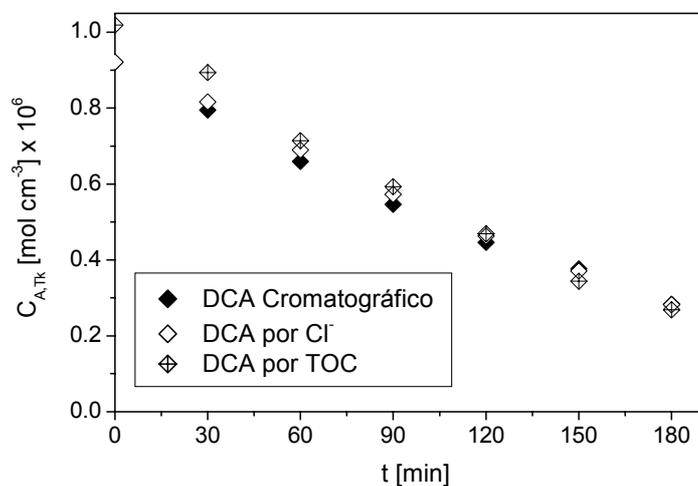


Figura M.9: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 9. $C_{mc} = 2.20$ g L⁻¹. $Q = 13$ cm³ s⁻¹. $C_A^0 = 1$ mM. Nivel de irradiación: 20 %.

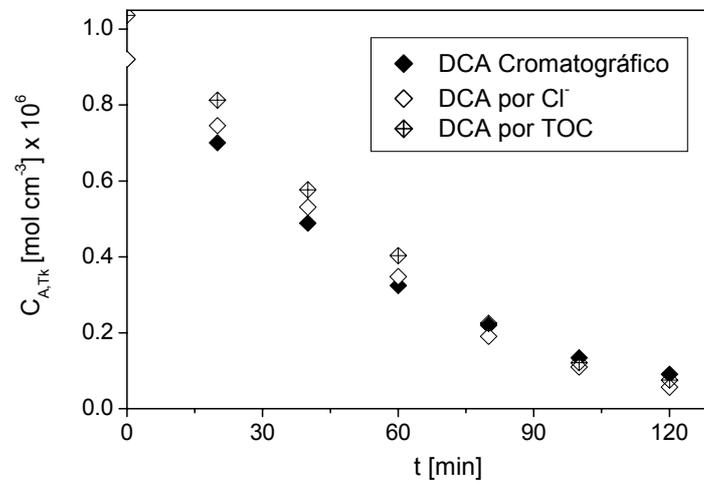


Figura M.10: Evolución de la concentración de DCA en el tanque. Corrida 10. $C_{mc} = 2.50 \text{ g L}^{-1}$. $Q = 13 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. $C_A^0 = 1 \text{ mM}$. Nivel de irradiación: 100 %. $V_T = 2500 \text{ cm}^3$.

NOMENCLATURA

A	=	área [cm^2]
a_v	=	área interfacial sólido-líquido por unidad de volumen de reactor [$\text{cm}^2 \text{cm}^{-3}$]
a_{v_p}	=	área interfacial sólida-líquida por unidad de volumen de partículas [$\text{cm}^2 \text{cm}^{-3}$]
c	=	velocidad de la luz [cm s^{-1}]
C_i	=	concentración molar del componente genérico i [mol cm^{-3}]
$C_{i_{\text{ads}}}$	=	concentración superficial del componente genérico i [mol cm^{-2}]
C_{h^+}	=	concentración superficial de huecos o vacantes [mol cm^{-2}]
C_{e^-}	=	concentración superficial de electrones [mol cm^{-2}]
C_{sitios}	=	concentración superficial de sitios activos [mol cm^{-2}]
C_{mc}	=	concentración másica de catalizador [g cm^{-3}]
$\mathcal{D}_{A,\text{mix}}$	=	coeficiente de difusión pseudo binario [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$]
$\mathcal{D}_{A,\text{turb}}$	=	coeficiente de difusión turbulento [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$]
$\mathcal{D}_{A,\text{eff}}$	=	coeficiente de difusión efectivo [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$]
d	=	diámetro [nm]
e^a	=	velocidad volumétrica local de absorción de fotones [Einstein $\text{s}^{-1} \text{cm}^{-3}$]
e_s^a	=	velocidad superficial local de absorción de fotones [Einstein $\text{s}^{-1} \text{cm}^{-2}$]
E	=	energía radiante [Einstein]
E_n	=	función integro exponencial de orden n [adimensional]

f	=	coeficiente de fricción [adimensional]
f	=	distribución espectral de emisión de la lámpara [adimensional]
g	=	gravedad [cm s^{-2}]
g	=	parámetro de asimetría en la función de fase para el “scattering” [adimensional]
G	=	radiación incidente [$\text{Einstein s}^{-1} \text{cm}^{-2}$]
H	=	espesor [cm]
I	=	intensidad de radiación específica [$\text{Einstein s}^{-1} \text{cm}^{-2} \text{sr}^{-1}$]
\underline{J}	=	vector densidad de flujo difusivo molar [$\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$]
k	=	constante cinética; las unidades dependen de la etapa de reacción
k_s	=	coeficiente de transferencia de materia externa [cm s^{-1}]
K	=	constante de equilibrio de adsorción [$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$]
L	=	longitud [cm]
m	=	masa [g]
M	=	peso molecular [g mol^{-1}]
\underline{n}	=	vector unitario normal [adimensional]
\underline{N}	=	flujo molar [$\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$]
N_p	=	número de partículas [adimensional]
p	=	función de fase [adimensional]

P	=	presión de radiación [Pa]
\underline{q}	=	flujo de radiación [Einstein s ⁻¹ cm ⁻²]
Q	=	caudal volumétrico [cm ³ s ⁻¹]
r	=	coordenada radial [cm]
r	=	velocidad de reacción elemental superficial [mol s ⁻¹ cm ⁻²]
r _g	=	velocidad de generación de huecos y electrones superficial [mol s ⁻¹ cm ⁻²]
R	=	radio [cm]
R _h	=	radio hidráulico [cm]
Re	=	número de Reynolds [adimensional]
R	=	velocidad de reacción pseudo homogénea [mol s ⁻¹ cm ⁻³]
R _{Hom}	=	velocidad de reacción homogénea [mol s ⁻¹ cm ⁻³]
R _{Het}	=	velocidad de reacción heterogénea [mol s ⁻¹ cm ⁻²]
R _{V_p}	=	velocidad de reacción por unidad de volumen de partícula [mol s ⁻¹ cm ⁻³]
s	=	coordenada espacial direccional [cm]
S _g	=	área superficial específica del catalizador [cm ² g ⁻¹]
t	=	tiempo [s]
T	=	temperatura [K]
T	=	transmitancia [adimensional]
\underline{v}	=	velocidad [cm s ⁻¹]

V	=	volumen [cm ³]
\underline{w}	=	velocidad de la interfaz fluido-sólido [cm s ⁻¹]
W	=	ancho [cm]
W	=	pérdida o ganancia de energía radiante [Einstein s ⁻¹ cm ⁻³ sr ⁻¹]
\underline{x}	=	vector posición [cm]
y	=	coordenada cartesiana [cm]
z	=	coordenada cartesiana [cm]

Letras griegas

α	=	absortividad molar neperiana [L mol ⁻¹ cm ⁻¹]
α_1	=	parámetro cinético [cm s ⁻¹]
α_2	=	parámetro cinético [mol s Einstein ⁻¹ cm ⁻¹]
α_1^*	=	parámetro cinético [cm ⁴ mol ⁻¹ s ⁻¹]
α_2^*	=	parámetro cinético [mol ² s Einstein ⁻¹ cm ⁻⁴]
β	=	coeficiente de extinción volumétrico [cm ⁻¹]
δ_y	=	parámetro en el cambio de variable en la dirección “y” para la solución numérica de la ecuación del balance de materia [adimensional]
δ_z	=	parámetro en el cambio de variable en la dirección “z” para la solución numérica de la ecuación del balance de materia [adimensional]

ε_F	=	fracción de volumen de fluido [adimensional]
ε_p	=	porosidad [adimensional]
Φ	=	rendimiento cuántico [mol Einstein ⁻¹]
φ	=	coordenada “z” en el espacio transformado [cm]
η	=	factor de efectividad [adimensional]
κ	=	coeficiente de absorción volumétrico [cm ⁻¹]
λ	=	longitud de onda [nm]
μ	=	viscosidad [g cm ⁻¹ s ⁻¹]
μ	=	cos θ [adimensional]
μ_0	=	coseno del ángulo entre una rayo incidente y uno dispersado [adimensional]
ν	=	viscosidad cinemática [cm ² s ⁻¹]
θ	=	coordenada esférica [rad]
ρ	=	densidad [g cm ⁻³]
σ	=	coeficiente de scattering volumétrico [cm ⁻¹]
τ	=	tiempo de residencia medio [s]
τ^*	=	tortuosidad [adimensional]
ω	=	σ/β = albedo [adimensional]
ω	=	coeficiente de la cuadratura de Gauss [adimensional]
Ω	=	ángulo sólido [sr]

$\underline{\Omega}$ = vector unitario en la dirección de propagación de la radiación [adimensional]

ξ = coordenada “y” en el espacio transformado [cm]

Subíndices

0 = global

ads = denota adsorción

A = denota ácido dicloroacético (DCA)

Act = relacionado con el actinómetro

Att = atenuación

c = catalizador

Diff = difusión

eff = efectivo

ex = condición de salida

Ext = externo

F = relativo al fluido o final

in = condición de entrada

max = valor máximo

mix = mezcla

mol = molecular

P	=	relativo a la partícula o aglomerado
R	=	reactor
S	=	relativo al sólido o variable superficial
sitios	=	sitios activos
Susp	=	relativo a la suspensión
T	=	total
Tk	=	tanque
turb	=	turbulento
W	=	relativo a la pared del reactor
z	=	relativo al eje "z"
λ	=	relativo a longitud de onda
$\underline{\Omega}$	=	relativo a la dirección de propagación de la radiación

Superíndices

*	=	propiedad específica
0	=	valor inicial; también superficie en $y = 0$
H_R	=	superficie en $y = H_R$
s	=	relativo a la superficie

Símbolos especiales

$\langle \rangle$ = valor promedio sobre un espacio definido

$\underline{\quad}$ = vector

$\bar{\quad}$ = valor promedio sobre longitudes de onda

BIBLIOGRAFÍA

Adzerikho K.S., Nogotov E.F., Trofimov V.P., Radiative Heat Transfer in Two-Phase Media, English Edition, Editor: Raymond Viskanta, CRC Press, Inc. Boca Raton, 1993.

Agrawal A.K., Peckover R.S., Nonuniform Grid Generation for Boundary Layer Problems, Computer Physics Communications 19 (1980) 171-178.

Ahmed S., Ollis D., Solar Photoassisted Catalytic Decomposition of the Chlorinated Hydrocarbons Trichloroethylene and Trichloromethane, Solar Energy 32 (5) (1984) 597-601.

Alfano O.M., Cabrera M.I., Cassano A.E., Modeling of Light Scattering in Photochemical Reactors, Chem. Eng. Sci. 49 (1994) 5327-5346.

Alfano O.M., Cabrera M.I., Cassano A.E., Photocatalytic Reactions Involving Hydroxyl Radical Attack. I. Reaction Kinetics Formulation with Explicit Photon Absorption Effects, J. of Catalysis 172 (1997) 370-379.

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

Almquist C.B., Biswas P., A Mechanistic Approach to Modeling the Effect of Dissolved Oxygen in Photo-oxidation Reactions on Titanium Dioxide in Aqueous Systems, Chem. Eng. Science 56 (2001) 3421-3430.

-
- Asanuma T., Matsutani T., Liu C., Mihara T., Kiuchi M., Structural and Optical Properties of Titanium Dioxide Films Deposited by Reactive Magnetron Sputtering in Pure Oxygen Plasma, *Journal of Applied Physics* 95(11) (2004) 6611-6616.
- Bahnemann D., Hilgendorff M., Memming R., Charge Carrier Dynamics at TiO₂ Particles: Reactivity of free and trapped holes, *J. Phys. Chem* 101 (1997) 4265-4275.
- Bahnemann D., Photocatalytic Detoxifications of Polluted Waters, *The Handbook of Environmental Chemistry, Vol 2 Part L: Environmental Photochemistry*, Springer - Verlag Berlin Heidelberg, 1999.
- Bahnemann D.W., Kholuiskaya D.W., Dillert R., Kulak A.I., Kokorin A.I., Photodestruction of Dichloroacetic Acid Catalyzed by Nano-Sized TiO₂ Particles, *Applied Catalysis B: Environmental* 36 (2002) 161-169.
- Ballari M.M., Brandi R.J., Alfano O.M., Cassano A.E., Transfer Limitations in Photocatalytic Reactors Employing Titanium Dioxide Suspensions: I. Concentration Profiles in the Bulk, *Chemical Engineering Journal* 136 (2008a) 50-65.
- Ballari M.M., Brandi R.J., Alfano O.M., Cassano A.E., Mass Transfer Limitations in Photocatalytic Reactors Employing Titanium Dioxide Suspensions: II. External and Internal Particle Constraints for the Reaction, *Chemical Engineering Journal* 136 (2008b) 242-255.
- Bangun J., Adesina A.A., The Photodegradation Kinetics of Aqueous Sodium Oxalate Solution using TiO₂ Catalyst, *Applied Catalysis A: General* 175 (1998) 221-235.

-
- Bickley R.I., Slater M.J., Wang W-J., Engineering Development of a Photocatalytic Reactor for Waste Water Treatment, *Process Safety and Environmental Protection* 83 (2005) 205-216.
- Bideau M., Claudel B., Faure L., Kazouan H., Diffusional Limitations in Liquid Phase Photocatalysis, *Prog. Reaction Kinetics* 19 (1994) 195-209.
- Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot W.N., *Transport Phenomena*, Wiley: New York, 1960.
- Brandi R.J., Alfano O.M., Cassano A.E., Rigorous Model and Experimental Verification of the Radiation Field in a Flat-Plate solar Collector Simulator Employed for Photocatalytic Reaction, *Chem. Eng. Sci.* 54 (1999) 2817-2827.
- Brandi R.J., Rintoul G., Alfano O.M., Cassano A.E., Photocatalytic Reactors. Reaction Kinetics in a Flat Plate Solar Simulator, *Catalysis Today* 76 (2002) 161-175.
- Brandi R.J., Citroni M.A., Alfano O.M., Cassano A.E., Absolute Quantum Yields in Photocatalytic Slurry Reactors, *Chemical Engineering Science* 58 (2003) 979-985.
- Cabrera M.I., Alfano O.M., Cassano A.E., Absorption and Scattering Coefficients of Titanium Dioxide Particulate Suspensions in Water, *J. of Physical Chemistry* 100 (1996) 20043-20050.
- Cabrera M.I., Negro A.C., Alfano O.M., Cassano A.E., Photocatalytic Reactions Involving Hydroxyl Radical Attack. II. Kinetics of the Decomposition of Trichloroethylene Using Titanium Dioxide, *J. of Catalysis* 172 (1997) 380-390.

-
- Calderbank P.H., Moo-Young M.B., The Continuous Phase and Mass-Transfer Properties of Dispersions, *Chem. Eng. Sci.* 16 (1961) 39-54.
- Calza P.C., Minero C., Hiskia A., Papaconstantinou E., Pelizzetti E., Photocatalytic Transformations of CCl_3Br , CBr_3F , CHCl_2Br and CH_2BrCl in Aerobic and Anaerobic Conditions, *Applied Catalysis B: Environmental* 29 (2001) 23-34.
- Camera Roda G., Santarelli F., Effectiveness Factor for a Photochemical Reaction within a Plane Slab, *Chem. Eng. Commun.* 19 (1982) 57-66.
- Cassano A.E., The Rate of Reaction: A Definition or the Result of a Conservation Equation?, *Chem. Eng. Education* (1980) 14-52.
- Cassano A.E., Martín C.A., Brandi R.J., Alfano O.M., Photoreactor Analysis and Design: Fundamentals and Applications, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 2155-2201.
- Cassano A.E., Alfano O.M., Reaction Engineering of Suspended Solid Heterogeneous Photocatalytic Reactors, *Catalysis Today* 58 (2000) 167-197.
- Cassano A.E., Alfano O.M., Photoreactor Analysis through Two Examples in Advance Oxidation Technologies, *Anales Acad. Nac. de Cs. Ex, Fis. y Nat.* 53 (2001) 84-120.
- Chemseddine A., Boehm H.P., A Study of the Primary Step in the Photochemical Degradation of Acetic Acid and Chloroacetic Acids on a TiO_2 Photocatalyst, *J. of Molecular Catalysis*, 60 (1990) 295-311.
- Chen D., Ray A.K., Photodegradation Kinetics of 4-Nitrophenol in TiO_2 Suspension, *Wat. Res.* 32 (1998) 3223-3234.

-
- Chen D., Ray A.K., Photocatalytic Kinetics of Phenol and its Derivatives over UV Irradiated TiO₂, *Applied Catalysis B: Environmental* 23 (1999) 143-157.
- Chen D., Li F., Ray A.K., Effect of Mass Transfer and Catalyst Layer Thickness on Photocatalytic Reaction, *AIChE Journal* 46(5) (2000)1034-1045.
- Chen D., Li F., Ray A.K., External and Internal Mass Transfer Effect on Photocatalytic Degradation, *Catalysis Today* 66 (2001) 475-485.
- Chen J., Ollis D.F., Rulkens W.H., Bruning H., Photocatalyzed Oxidation of Alcohols and Organochlorides in the Presence of Native TiO₂ and Metallized TiO₂ Suspensions. Part (II): Photocatalytic Mechanisms, *Wat. Res.* 33 (1999) 669-676.
- Davidson P.A., *Turbulence. An Introduction for Scientists and Engineers*, Oxford Univ. Press, 2004.
- Deen W.M., *Analysis of Transport Phenomena*, Oxford Univ. Press, 1998.
- Dijkstra M.F.J., Michorius A., Panneman H.J., Beenackers A.A.C.M., Development of a Continuous Photocatalytic Reactor; Slurry versus Immobilized, *Conference Proceedings Hungarian Journal of Industrial Chemistry* 1 (1999) 15-17.
- Dijkstra M.F.J., Buwalda H., de Jong A.W.F., Michorius A., Winkelman J.G.M., Beenackers A.A.C.M., Experimental Comparison of Three Reactor Designs for Photocatalytic Water Purification, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001a) 547-555.
- Dijkstra M.F.J., Michorius A., Buwalda H., Panneman H.J., Winkelman J.G.M., Beenackers A.A.C.M., Comparison of the Efficiency of Immobilized and Suspended Systems in Photocatalytic Degradation, *Catalysis Today* 66 (2001b) 487-494.

-
- Dijkstra M.F.J., Panneman H.J., Winkelman J.G.M., Kelly J.J., Beenackers A.A.C.M., Modeling the Photocatalytic Degradation of Formic Acid in a Reactor with Immobilized Catalyst, *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002) 4895-4907.
- Dijkstra M.F.J., Koerts E.C.B., Beenackers A.A.C.M., Wesselingh L.A., Performance of Immobilized Photocatalytic Reactors in Continuous Mode, *AIChE Journal* 49(3) (2003) 734-744.
- Dionysiou D.D., Suidan M.T., Baudin I., Laïné J.M., Oxidation of Organic Contaminants in a Rotating Disk Photocatalytic Reactor: Reaction Kinetic in the Liquid Phase and the Role of Mass Transfer Based on the Dimensionless Damköhler Number, *Applied Catalysis B: Environmental*, 38 (2002) 1-16.
- Duderstadt J., Martin W., *Transport Theory*, Wiley: New York, 1979.
- Edwards M.E., Villa C.M., Hill C.G., Chapman T.W., Effectiveness Factor for Photocatalytic Reactions Occurring in Planar Membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 712-720.
- Fabiyi M.E., Skelton R.L., The Application of Oscillatory Flow Mixing to Photocatalytic Wet Oxidation, *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 129 (1999) 17-24.
- Froment G.F., Bischoff K.B., *Chemical Reactor Analysis and Design*, Wiley: New York, 1990.
- Fujishima A., Hashimoto K., Watanabe T., *TiO₂ Photocatalysis Fundamentals and Applications*, Chiyoda-ku, Tokyo, 1999.

Gonçalves M.S.T., Oliveira-Campos A.M.F., Pinto E.M.M.S., Plasência P.M.S., Queiroz M.J.R.P., Photochemical Treatment of Solutions of Azo Dyes Containing TiO₂, *Chemosphere* 39(5) (1999) 781-786.

Goutailler G., Valette J.C., Guillard C., Païssé O., Faure R., Photocatalyzed Degradation of Cyromazine in Aqueous Titanium Dioxide Suspensions: Comparison with Photolysis, *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 141 (2001) 79-84.

Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D.W., Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chemical Review* 95 (1995) 69-96.

Hornbeck R.W., *Numerical Methods*, Quantum Publishers, New York, 1975.

Ilisz I., László Z., Dombi A., Investigation of The Photodecomposition of Phenol in near-UV-Irradiated Aqueous TiO₂ Suspensions. I: Effect of Charge-Trapping Species on the Degradation Kinetics, *Applied Catalysis A: General* 180 (1999) 25-33.

Imoberdorf G., Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Litoral, 2006.

Înel Y., Ökte A.N., Photocatalytic Degradation of Malonic Acid in Aqueous Suspensions of Titanium Dioxide: an Initial Kinetic Investigation of CO₂ Photogeneration, *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 96 (1996) 175-180.

Kaneko M., Okura I., *Photocatalysis Science and Technology*, Kodansha, Tokio, Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, 2002.

-
- Kays W.M., Crawford M.E., *Convective Heat and Mass Transfer*, MacGraw-Hill: New York, 1980.
- Labas M.D., Zalazar C.S., Brandi R.J., Martín C.A., Cassano A.E., Scaling Up of a photoreactor for formic acid degradation employing hydrogen peroxide and UV radiation, *Helv. Ch. Acta* 85 (2002) 82-95.
- Li Puma G., Yue P.L., Enhanced Photocatalysis in a Pilot Laminar Falling Film Slurry Reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 3246-3254.
- Li Puma G., Khor J.N., Brucato A., Modeling of an Annular Photocatalytic Reactor for Water Purification: Oxidation of Pesticides, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 3737-3745.
- Malato S., Blanco J., Vidal A., Richter C., Photocatalysis with Solar Energy at a Pilot-Plant Scale: an Overview, *Applied Catalysis B: Environmental* 37 (2002) 1-15.
- Martín C.A., Baltanás M.A., Cassano A.E., Photocatalytic reactors I. Optical behavior of titanium oxide suspensions, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 76 (1993) 199-208.
- Martin C.A., Camera-Roda G., Santarelli F., Effective Design of Photocatalytic Reactors: Influence of Radiative Transfer on their Performance, *Catalysis Today* 48 (1999) 307-313.
- Marugán J., Van Grieken R., Alfano O.M., Cassano A.E., Optical and Physicochemical Properties of Silica-Supported TiO₂ Photocatalysts, *AIChE Journal* 52(8) (2006) 2832-2843.

-
- Matthews R.W., Photo-oxidation of Organic Material in Aqueous Suspensions of Titanium Dioxide, *Wat. Res.* 20(5) (1986) 569-578.
- Matthews R.W., Environment: Photochemical and Photocatalytic Processes. Degradation of Organic Compounds, in: Pelizzetti E., Schiavello M. (Eds), Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1991, 427-449.
- Mehrotra K., Yablonsky G.S., Ray A.K., Kinetic Studies of Photocatalytic Degradation in a TiO₂ Slurry System: Distinguishing Working Regimes and Determining Rate Dependences, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 2273-2281.
- Mehrotra K., Yablonsky G.S., Ray A.K., Macro Kinetic Studies for Photocatalytic Degradation of Benzoic Acid in Immobilized Systems, *Chemosphere* 60 (2005) 1427-1436.
- Murov S., Carmichael I., Hayon E., Handbook of Photochemistry, 2nd Edition, Marcel Dekker: New York, 1993.
- Ollis D., Hsiao C., Budiman L., Lee C., Heterogeneous Photoassisted Catalysis: Conversions of Perchloroethylene, Dichloroethane, Chloroacetic Acids and Chlorobenzenes, *Journal of Catalysis* 88 (1984) 89-96.
- Ollis D.F., Solar-Assisted Photocatalysis for Water Purification: Issues, Data, Questions, in Pellizzetti E., Schiavello M. (Eds.), Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1991, 593-622.

-
- Ollis D.F., Pellizzetti E., Destruction of Water Contaminants, *Environ. Sci. Technol.* 25(9) (1991) 1523-1529.
- Özisik M.N., Radiative Transfer and Interactions with Conduction and Convection, Wiley: New York, 1973.
- Perry J.H., Chemical Engineers' Handbook, McGraw-Hill: New York, 1997.
- Pozzo R.L., Baltanás M.A., Cassano A.E., Supported Titanium Oxide as Photocatalyst in Water Decontamination: State of the Art, *Catalysis Today* 39 (1997) 219-231.
- Pozzo R.L., Baltanás M.A., Cassano A.E., Towards a Precise Assessment of the Performance of Supported Photocatalysts for Water Detoxification Processes, *Catalysis Today* 54 (1999) 143-157.
- Pozzo R.L., Giombi J.L., Baltanás M.A., Cassano A.E., The Performance in a Fluidized Bed Reactor of Photocatalysts Immobilized onto Inert Supports, *Catalysis Today* 62 (2000) 175-187.
- Pozzo R.L., Giombi J.L., Baltanás M.A., Cassano A.E., Radiation Extinction of Slurried TiO₂ as a Function of Mechanical Action and Ionic Composition of the Suspending Media: a Key Factor in the Photocatalytic Efficiency, *Applied Catalysis B: Environmental* 38 (2002) 61-69.
- Pozzo R.L., Brandi R.J., Giombi J.L., Baltanás M.A., Cassano A.E., Design of Fluidized Bed Photoreactors: Optical Properties of Photocatalytic Composites of Titania CVD-Coated onto Quartz Sand, *Chem. Eng. Sci.* 60 (2005) 2785-2794.

-
- Pozzo R.L., Brandi R.J., Giombi J.L., Cassano A.E., M.A. Baltanás, Fluidized Bed Photoreactors using Composites of Titania CVD-Coated onto Quartz Sand as Photocatalyst: Assessment of Photochemical Efficiency, *Chem. Eng. J.* 118 (2006) 153-159.
- Pruden A., Ollis D., Photoassisted Heterogeneous Catalysis: The Degradation of Trichloroethylene in Water, *Journal of Catalysis* 82 (1983) 404-417.
- Ray A.K., Beenackers A.A.C.M., Novel Swirl Flow Reactor for Kinetic Studies of Semiconductor Photocatalysis, *AIChE Journal* 43(10) (1997) 2571-2578.
- Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K., *The Properties of Gases and Liquid*, 3rd Edition, Mc Graw-Hill Book Company, 1977.
- Reid R.C., Prausnitz J.M., Poling B.E., *The Properties of Gases and Liquid*, 4th Edition, Mc Graw-Hill Book Company, 1987.
- Sakata T., Kawai T., Hashimoto K., Heterogeneous Photocatalytic Reactions of Organic Acids and Water. New Reaction Paths besides the Photo-Kolbe Reaction, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 2344-2350.
- Salinaro A., Serpone N., Terminology, Relative Photonic Efficiencies and Quantum Yields in Heterogeneous Photocatalysis. Part II: Experimental Determination of Quantum Yields, *Pure & Appl. Chem.* 71(2) (1999) 303-320.
- Satuf M.L., Brandi R.J., Cassano A.E., Alfano O.M., Experimental Method to Evaluate the Optical Properties of Aqueous Titanium Dioxide Suspensions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 6643-6649.

-
- Satuf M.L., Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Litoral, 2006.
- Satuf M.L., Brandi R.J., Cassano A.E., Alfano O.M., Quantum Efficiencies of 4-Chlorophenol Photocatalytic Degradation and Mineralization in a Well-Mixed Slurry Reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 43-51.
- Sclafani A., Brucato A., Rizzuti L., Mass Transfer Limitation in a Packed Bed Photoreactor Used for Phenol Removal, in: Ollis D.F., Al-Ekabi H. (Eds.), *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Elsevier, Amsterdam, 1993, 533-545.
- Serpone N., Relative Photonic Efficiencies and Quantum Yields in Heterogeneous Photocatalysis, *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 104 (1997) 1-12.
- Siegel R., Howell J.R., *Thermal Radiation Heat Transfer*, 4th Edition, Hemisphere Publishing Corp.: Bristol, PA, 2002.
- Sobczynski A., Duczmal L., Zmudzinski W., Phenol Destruction by Photocatalysis on TiO₂: an Attempt to Solve the Reaction Mechanism, *J. of Molecular Catalysis A: Chemical* 213 (2004) 225-230.
- Stacpoole P.W., Henderson G.N., Yan Z., James M.O., *Clinical Pharmacology and Toxicology of Dichloroacetate*, *Environmental Health Perspectives Supplements* 106(4) (1998) 989-994.

-
- Stafford U., Gray K., Kamat P.V., Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol: The Effects of Varying TiO_2 Concentration and Light Wavelength, *J. of Catalysis* 167 (1997) 25-35.
- Subramanian V., Kamat P.V., Wolf E.E., Mass Transfer and Kinetic Studies during the Photocatalytic Degradation of an Azo Dye on Optically Transparent Electrode Thin Film, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 2131-2138.
- Taylor R., Krishna R., *Multicomponent Mass Transfer*, Wiley: New York, 1993.
- Topalov A., Molnar-Gabor D., Csanadi J., Photocatalytic Oxidation of the Fungicide Metalaxyl Dissolved in Water over TiO_2 , *Wat. Res.* 33 (1999) 1371-1376.
- Treybal R.E., *Mass Transfer Operation*, MacGraw-Hill: New York, 1981.
- Turchi C.S., Ollis D.F., Photocatalytic Reactor Design: An Example of Mass Transfer Limitations with an Immobilized, Catalyst *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 6852-6853.
- Turchi C.S., Ollis D.F., Mixed Reactant Photocatalysis: Intermediates and Mutual Rate Inhibition, *J. of Catalysis* 119 (1989) 483-496.
- Turchi C.S., Ollis D.F., Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack, *J. of Catalysis* 122(1) (1990) 178-192.
- Van de Hulst H.C., *Multiple Light Scattering*; Academic Press: New York, 1980.
- Wei T.Y., Wan C.C., Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Phenol with Titanium Dioxide Powders, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (1991) 1293-1300.

Whitaker S., Transport processes with heterogeneous reaction, in: Whitaker S. and Cassano A.E. (Eds.), Concepts and Design of Chemical Reactors, Gordon and Breach Publishers: New York, 1986, 1-94.

Wolf K., Bockelmann D., Bahnemann D., Mechanistic Aspects of Chemical Transformations in Photocatalytic System. In Symposium on Electronic and Ionic Properties of Silver Halides: Common Trends with Photocatalysis, Proceeding of the IS&T 44th Annual Conference, Levt, B., Ed., IS&T: Springfield, VA, 1991, 259-267.

Zalazar C.S., Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Litoral, 2003.

Zalazar C.S., Romero R.L., Martín C.A., Cassano A.E., Photocatalytic Intrinsic Reaction Kinetics I: Mineralization of Dichloroacetic Acid, Chem. Eng. Sci. 60 (2005a) 5240-5254.

Zalazar C.S., Labas M.D., Martín C.A., Brandi R.J., Alfano O.M., Cassano A.E., The Extended Use of Actinometry in the Interpretation of Photochemical Reaction Engineering Data, Chem. Eng. J. 109 (2005b) 67-81.

Zhou S., Ray A.K., Kinetic Studies for Photocatalytic Degradation of Eosin B on a Thin Film of Titanium Dioxide, Ind. Eng. Chem. Res. 42 (2003) 6620-6033.